



HAL
open science

Étude de la Structure et des Interfaces des Transistors Organiques Electroluminescents

Alexandre Bachelet

► **To cite this version:**

Alexandre Bachelet. Étude de la Structure et des Interfaces des Transistors Organiques Electroluminescents. Electronique. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT: 2021BORD0400 . tel-03551090

HAL Id: tel-03551090

<https://theses.hal.science/tel-03551090>

Submitted on 1 Feb 2022

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

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

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

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR
SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

Par **Alexandre BACHELET**

**Étude de la Structure et des Interfaces des Transistors
Organiques Électroluminescents**

Sous la direction de : Mamatimin ABBAS
(Co-directeur : Lionel HIRSCH)

Soutenue le 14 Décembre 2021

Membres du jury :

M. LMIMOUNI, Kamal
M. BONNASSIEUX, Yvan
Mme. DUFOUR, Isabelle
Mme. VIDELLOT-ACKERMANN, Christine

M. TERNISIEN, Marc
M. ABBAS Mamatimin

M. HIRSCH Lionel

Professeur, Univ. De Lille
Professeur, École Polytechnique
Professeur, Univ. Bordeaux
Chargé de Recherche,
CNRS Aix-Marseille
Maître de Conférences, Univ. de Toulouse
Chargé de recherches, CNRS Bordeaux

Directeur de recherches, CNRS Bordeaux

Rapporteur
Rapporteur
Présidente

Examineur
Examineur
Directeur de
thèse
Co-directeur de
thèse

REMERCIEMENTS

Un projet de recherche est par définition une aventure scientifique, c'est dans le nom ! Mais bien triste serait ce monde de la recherche s'il ne s'agissait que de sciences, et pas aussi (et avant tout ?) d'aventures humaines. Parce que mon projet de recherche a été une aventure scientifique (je crois) mais avant tout (là j'en suis sûr) humaine, quelques remerciements s'imposent.

Les premiers remerciements qui doivent être faits concernent évidemment mes directeurs de thèse. En premier lieu Mamatimin Abbas, à qui je dois presque tout ces quatre dernières années. D'abord pour avoir accepté de me prendre en stage, et suite à ce stage pour avoir jugé que je n'étais pas si nul que ça, et que ça valait peut-être le coup de continuer un bout de chemin avec moi. Tu as toujours été présent, tout en me laissant la liberté et la confiance pour m'exprimer sur les choses qui m'intriguaient dans ces OLETs. Tu m'as transmis énormément et si j'en suis là professionnellement, c'est à toi que je le dois ! Merci à Lionel Hirsch ensuite, pour avoir joué le rôle de second œil sur mon travail, et pour avoir apporté ton bagage culturel et scientifique au service de ce travail de thèse. Je ne doute pas que tu veilleras attentivement sur l'E-Beam en mon absence ! Si je suis meilleur scientifique, meilleur chercheur et surtout meilleur homme que je ne l'étais il y a 3 ans, c'est à vous que je le dois.

La vie de laboratoire, d'équipe, est certainement le vrai moteur du chercheur, avant même les bons résultats. Savoir que je retrouverais du monde à la machine à café le matin, avant d'entamer la journée était la meilleure raison de se lever, avant même la lumière de mes transistors. En ce sens, je dois remercier toute l'équipe de l'IMS. Les chercheurs d'abord, merci à l'équipe ELORGA, Laurence et Guillaume pour avoir toujours répondu à mes questions, et même avant cela pour m'avoir supporté en tant qu'élève plus que bancal de l'ENSCBP. Merci à Sylvain pour tous tes conseils, ta disponibilité et ta gentillesse. Encore merci pour cette formidable opportunité, ce n'est pas pour aujourd'hui, j'espère que ce sera pour demain, qui-sait ?! Merci aussi à Pascal pour m'avoir accompagné, en dehors du laboratoire cette fois, dans les leçons à l'IUT. Du côté de chez PRIMS, d'abord merci à Isabelle. Pour avoir été une personnalité chaleureuse dans le laboratoire, qui savait remotiver quand l'esprit baissait. Merci aussi pour avoir accepté d'être dans mon jury, j'espère que dans ces lignes se trouveront des éléments de réponse à la question que tu m'as posé lors de la soutenance ! Merci à Cédric pour ta disponibilité quand j'en avais besoin. Merci aussi à Damien, pour ces discussions autour d'un café ou d'une bière, à charge de revanche si la laiterie rouvre un jour ! (Et merci d'avoir dû partir du labo un soir ce qui m'a permis d'aborder une personne plutôt sympa !)

Vient maintenant le moment des personnes qui font vivre ce laboratoire au jour le jour, les étudiants, post-doc et chercheurs. Je me dois de commencer ces remerciements par les deux personnes qui m'auront rendu la vie belle quand elle était compliquée, mes co-bureaux. Marco, on en a traversé des choses... Des belles et des moins belles... Tu auras toujours été présent pour moi, motivant (avec ton cynisme habituel tout de même, faut pas déconner) et partant pour un verre. Tu es une personne formidable et ingénieuse, il te manque juste la confiance pour éclater aux yeux de tout le monde, tu vas y arriver, donne tout ! Frank ensuite, merci pour ces discussions interminables autour d'un café dans les jardins de l'école ou dans le bureau par les froides soirées d'hiver. Nous n'étions pas d'accord sur tout, mais généralement d'accord sur l'essentiel, et c'est ce qui compte ! Je suis heureux de toutes les belles choses que tu vis, profite !

Je ne peux pas faire une section co-bureau sans penser à Natalia. Alors que tu devais rester 6 mois tu as égayé notre bureau et le laboratoire entier pendant un an. La saikirinha n'a pas été du coup de tous, qu'importe, les vrais ont trouvé ça exquis ! Et tous les autres co-bureaux, Melvin, Lucas, Marion (merci pour ta confiance !) et enfin le dernier mais pas des moindres, Ewen, on a partagé peu de temps, mais ça appelle à des nouvelles aventures, le Nouveau-Monde nous attend je crois... !

Maintenant, les autres personnes, de la « première génération ». Simon évidemment, nous ne nous fréquentions pas tant que ça à l'école, j'ai eu la chance de plus de connaître durant la thèse et j'en suis heureux. Les déjeuners à refaire le monde, les discussions en salle BAG pour passer le temps, tu m'auras manqué dans la dernière partie de ma thèse, profite bien de la vie parisienne ! Cindy... Beaucoup de choses à dire et si peu de lignes. Petite par la taille, gigantesque par le cœur. Vient aussi Bruno, qui nous aura abreuvé de pâtisseries et de gâteaux sans discontinuer, Luis, dont l'enthousiasme et la joie de vivre communicative m'auront bien aidé, mais aussi à Robin, Marina, Florence, Simon, Martin, JH et tous les autres qui m'auront tant apporté...

La « deuxième génération » maintenant. Quan, tu as choisi le mauvais bureau, c'était celui juste à côté qu'il fallait prendre ! Fondue chinoise, restau africain, BBQ coréen, les restos de Bordeaux doivent se frotter les mains que tu restes encore un peu de temps ! Zuzanna, on se donne RDV sous peu pour nous montrer nos évolutions à la bachata ! (Et prends soin de mon bébé e-beam) Francis, le plus beau reste à venir pour toi, alors à charge de préparer de la framboisine pour qu'on trinque jusqu'à plus soif. Merci pour tous ces moments, rien de moins. (Partie remise pour Altin Gün, mais quelque chose me dit que ça ne tardera pas) Hugo, je passerai manger des ramens à l'autre bout du monde, alors réserve m'en quelques un ! Marcin, jusqu'aux dimanches soirs on ne se quittait plus, c'est dire ! Mais garde la vodka aux œufs en Pologne s'il te plait... Jérémy, merci pour ces heures à débattre de politique comme de littérature. Et Gilles aussi évidemment, compagnon de déjeuner à toutes épreuves, tes anecdotes en pagailles me manqueront ! Merci à tous ceux qui auront rendu ma thèse plus agréable par leur présence, Nhung, Rumi, Clément, Lucien, Isabelle, Paul...

Je ne peux faire ces remerciements sans penser aux personnes qui m'auront aidé dans ma thèse, et particulièrement lors de la partie optique autant au LOMA qu'à l'IMS, un énorme merci à Sophie, Mathias (tes explications ont fait le travail de 5 ans d'étude en optique), M. Rampnoux et M. Jonusauskas pour vos précieuses expériences pour me permettre de sortir des résultats.

Enfin, pour l'université, je tiens à remercier mes collègues de l'IUT, notamment Mme Langlet, M. Goyer et M. Dumon pour leur confiance à mon égard quand il s'est agi de me confier leurs enseignements. Je vous dois énormément dans la confiance en moi que j'ai aujourd'hui, merci !

Finalement, pour la partie plus personnelle... Je pense évidemment à mes amis, et notamment à Bordeaux qui m'auront permis de tenir le coup durant ces presque quatre années. Les potes du CRPP Sharvina et Sarah, vous êtes les vraies de vrai comme le dit le groupe, merci pour tout. Merci aussi à Vaiana, tu es arrivée avec un peu de retard haha, mais ta présence sur cette dernière année a largement rattrapé, et même pour les 1000 prochaines

années ! Agathe, tu as eu le courage de faire le chemin jusque le centre de Bordeaux pour vérifier de temps en temps si j'étais toujours vivant, merci. Merci aux doctorants du LCPO et au framboizine gang. Merci à tous les gars de l'IZM, pour les foots, les soirées et le reste. Merci à Gianni pour avoir eu 5 minutes de retard à ma soutenance, et merci à Bachir pour avoir eu un jour de retard à ma soutenance, vous les meilleurs les colocs. Pour terminer ici, merci à Abdoul d'avoir été un colocataire d'enfer pour toute ma thèse. N'empêche que c'est quand même 3-0 quand tu veux à fifa malgré tes efforts ! Merci aux amis du Secours Catholique, Sophie et Marie pour tous ces formidables moments passés à donner de nous pour aider du mieux possible ce qui étaient moins gâtés par la vie que nous. Le meilleur pour la fin dit-on généralement, alors merci à Louise. Les mots ne suffiraient certainement pas à décrire l'importance de ta présence, non pas sur ma vie de doctorant, mais sur ma vie d'homme, alors je les économiserai en disant simplement merci.

Finalement, je ne peux clôturer ces remerciements sans penser à ma famille. Mes parents, qui ne comprenaient pas toujours mon travail, mes objectifs, mais m'ont simplement donné le carburant nécessaire pour aller au bout de ses efforts, la confiance. Merci d'avoir eu confiance en moi et de m'avoir supporté durant ces années. Je vous dois tout, tout court. Merci à Adrien, Alicia, Yazid, Ambre et Nael. Rentrer à la maison se ressourcer valait tous les bons résultats du monde. Merci enfin à mes grands-parents. Ce travail est pour vous tous.

Et merci à tous ceux que j'aurais pu oublier, on me menace de ne pas me donner mon diplôme si je ne rends pas rapidement la version définitive du mémoire alors je fais vite ! ;)

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LES TRANSISTORS ORGANIQUES ÉLECTROLUMINESCENTS	4
1. PHYSICOCHIMIE DES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES	4
1.1 <i>Propriétés générales des semi-conducteurs</i>	4
1.2 <i>Propriétés électroniques des OSC</i>	7
1.2.1 Structures hybridées, réseau Pi conjugué	7
1.2.2 Transport des charges dans les OSC	9
1.2.3 Nature des charges, origine dans les OSC	12
1.2.3.1 Injection, cas de la diode Schottky	12
1.2.3.2 Injection, cas réel des OSC	14
1.2.3.3 Dopage	15
1.3 <i>Propriétés optiques des OSC</i>	16
1.3.1 L'exciton	17
1.3.1.1 Haute ϵ : Exciton de Wannier – Mott	18
1.3.1.2 Faible ϵ : Exciton de Frenkel	18
1.3.1.3 Déplacements des excitons	18
1.3.2 Recombinaison de l'exciton, émission des composés organiques	19
1.3.3 Caractérisation des émissions	20
1.3.3.1 Photoluminescence (PL)	20
1.3.3.2 Électroluminescence (EL)	21
1.3.3.3 Efficacités des émissions	21
1.4 <i>Les différents types d'OSC</i>	23
1.4.1 Petites molécules	23
1.4.2 Les polymères	23
2. INGENIERIE DES DISPOSITIFS EN ELECTRONIQUE ORGANIQUE	24
2.1 <i>OFET</i>	24
2.1.1 Principe et fonctionnement	25
2.1.2 Architectures	26
2.1.3 Courbes caractéristiques	29
2.1.4 Figures de mérite des transistors	30
2.1.4.1 Mobilité	30
2.1.4.2 Tension de seuil	32
2.1.4.3 Le rapport On/Off	33
2.1.4.4 L'hystérèse	34
2.2 <i>OLED</i>	34
2.2.1 Principe de fonctionnement	34
2.2.2 Architecture et ingénierie de couches	35
2.3 <i>Les Transistors Électroluminescents Organiques (OLET)</i>	37
2.3.1 Définition, historique et intérêt	37
2.3.2 Principe de fonctionnement	39
2.3.3 Architecture et optimisation	42
2.3.3.1 OLET monocouche	42
2.3.3.2 OLET multicouche	42
2.3.3.3 Optimisation	44
3. CONCLUSION	46
CHAPITRE II : RECHERCHE D'UNE ARCHITECTURE OLET EFFICACE FONCTIONNANT À BASSES TENSIONS	55
1. PREMIERE STRUCTURE ET TRAVAUX PREALABLES	55
1.1 <i>Motivation sur le choix des matériaux</i>	56
1.1.1 La couche de transport d'électrons, l'oxyde d'indium	56
1.1.2 L'électrode Source, l'aluminium	57
1.1.3 La couche émissive, le SuperYellow	57
1.1.4 Ajout d'une molécule de transport à la couche émissive, le C ₈ -BTBT	58
1.1.5 L'électrode de Drain	59

1.1.5.1	Recombinaison dans un OLET, problématique de positionnement	59
1.1.5.2	Un bicouche Oxyde de Molybdène – Argent.....	60
1.2	<i>Fabrication de l'OLET, matériel et méthode.....</i>	<i>61</i>
2.	VERS UN TRANSISTOR OPERANT A FAIBLES TENSIONS	65
2.1	<i>Stratégies et choix</i>	<i>65</i>
2.2	<i>Fabrication des transistors.....</i>	<i>67</i>
2.3	<i>Résultats – Caractérisation des performances électroniques et optiques.....</i>	<i>69</i>
2.4	<i>Limites de la structure.....</i>	<i>70</i>
3.	CHANGEMENT DE PROCEDE : VERS UN OLET TOUT EVAPORE	72
3.1	<i>Justification de la nouvelle structure</i>	<i>72</i>
3.2	<i>Couche de transport</i>	<i>73</i>
3.2.1	Le C ₁₀ -DNNT.....	74
3.2.2	Essai des performances OFET.....	74
3.3	<i>La couche émissive.....</i>	<i>76</i>
3.3.1	L'Alq ₃	76
3.3.2	Fabrication d'OLED, étalonnage des photodétecteurs.....	78
3.4	<i>Les électrodes.....</i>	<i>78</i>
3.5	<i>Résultats</i>	<i>80</i>
3.5.1	Présentation des résultats en luminance.....	80
3.5.2	Introduction de la puissance optique	82
3.6	<i>Discussion sur l'efficacité des OLETs.....</i>	<i>83</i>
3.6.1	Rendement énergétique en courant	84
3.6.2	Efficacité Quantique Externe – Discussions sur l'intérêt.....	84
4.	CONCLUSION	85
CHAPITRE III : INTÉGRATION D'UNE COUCHE BLOQUANTE DE TROUS, VERS L'OLET DE RÉFÉRENCE		
1.	INTERET D'UNE COUCHE BLOQUANTE DE TROUS.....	90
2.	APPLICATION A NOTRE DISPOSITIF	91
2.1	<i>Le choix des matériaux.....</i>	<i>91</i>
2.1.1	Le TPBi.....	91
2.1.2	Le BCP.....	92
2.2	<i>Intégration de la couche au dispositif et fabrication</i>	<i>93</i>
2.2.1	Intégration à la structure	93
2.2.2	Étude sur l'épaisseur	94
2.2.3	Fabrication.....	94
2.3	<i>Présentation et comparaison des résultats.....</i>	<i>94</i>
2.3.1	À des tensions inférieures à 20V	94
2.3.2	À des tensions supérieures à 20V.....	99
2.4	<i>Origines des différences d'influence entre HBL.....</i>	<i>101</i>
2.4.1	Facteur énergétique, corrélation des niveaux d'énergie.....	101
2.4.2	Facteur de mobilité, question de transport	101
3.	UNE STRUCTURE DE REFERENCE POUR LE PROJET, OBSERVATIONS ET OPTIMISATIONS	102
3.1	<i>Travail sur les électrodes, vitesse de dépôt de l'aluminium.....</i>	<i>102</i>
3.2	<i>Travail sur la couche de transport – Vitesse de dépôt du C₁₀-DNNT.....</i>	<i>107</i>
3.3	<i>Fonctionnement hors de la boîte-à-gants (BAG), encapsulation des transistors.....</i>	<i>108</i>
4.	OLET FLEXIBLE	109
4.1	<i>Transfert de la technologie sur substrat plastique</i>	<i>110</i>
4.2	<i>Résultats</i>	<i>111</i>
5.	CONCLUSION.....	113
CHAPITRE IV : PHÉNOMÈNES DE CAVITÉ RÉSONANTE DANS L'OLET.....		
1.	CHANGEMENT DE COULEUR DE L'EMISSION, ORIGINE DE L'OBSERVATION DES EFFETS DE RESONNANCE ET LIMITATIONS INDUITES.....	117
1.1	<i>Premières observations du phénomène – Ajout d'une intercouche.....</i>	<i>117</i>
1.2	<i>Variation de l'épaisseur du diélectrique.....</i>	<i>119</i>
1.3	<i>Variations de l'épaisseur de la couche émissive</i>	<i>121</i>
1.3.1	Première étude, évaporateur thermique 2 (Th.2)	121
1.3.2	Seconde étude, évaporateur thermique 1 (Th.1)	124

2. INTEGRATION D'UNE CAVITE DANS UN DISPOSITIF OPTRONIQUE, DISCUSSION GENERALE ET TRAITEMENT PARTICULIER DU CAS DE L'OLET	126
2.1 <i>La cavité résonante, une technique déjà connue</i>	126
2.2 <i>Traitement théorique des sources de lumières dans une cavité</i>	128
2.2.1 Résonateur ouvert idéal, mode de résonance	128
2.2.2 Cas réel des cavités planaires avec pertes	130
2.2.2.1 Problématique d'interférence et propriétés de filtrage	130
2.2.2.2 Propriétés d'amplifications des cavités, régime de couplage faible	131
2.2.2.2.1 Le facteur de qualité	131
2.2.2.2.2 Introduction au couplage	132
2.2.2.2.3 Le facteur de Purcell, cas particulier du maximum d'exaltation	133
2.2.2.2.4 Écart à l'idéalité, Facteur de Purcell effectif	134
3. APPLICATION AU SYSTEME PARTICULIER DE NOTRE OLET ET MODELISATION DU COMPORTEMENT OPTIQUE	135
3.1 <i>Paramètres de l'OLET influençant l'effet de cavité</i>	135
3.1.1 Mesure de l'indice optique par ellipsométrie	136
3.1.2 Indice optique du C ₁₀ -DNTT	137
3.1.3 Indice optique de l'aluminium	138
3.1.4 Résumé des indices optiques	140
3.2 <i>Comparaison des modèles théoriques et des résultats expérimentaux</i>	140
4. CONCLUSION	143
CHAPITRE V : OPTIMISATION DE L'OLET DE RÉFÉRENCE POUR L'APPROCHER D'UNE STRUCTURE DE RÉFÉRENCE	147
1. RECHERCHES SUR LE LASER ORGANIQUE	147
1.1 <i>Les molécules organiques, milieu amplificateur pertinent ?</i>	147
1.1.1 Émission stimulée	147
1.1.2 Conditions à l'établissement d'un régime LASER	148
1.1.2.1 L'inversion de population, le pompage	148
1.1.2.2 Le recyclage de la lumière, la cavité	148
1.1.2.3 Condition de stabilité, notion de phase, de gain et de seuil	149
1.1.3 Les molécules organiques : Des bons milieux à gain ?	150
1.1.3.1 Photophysique du milieu à gain	150
1.1.3.2 Propriétés des composés organiques	151
1.1.3.3 Facteurs limitant l'intégration des semi-conducteurs organiques	153
1.1.3.3.1 Les états triplets	153
1.1.3.3.2 Annihilation des états excités, Quenching de concentration	153
1.1.3.3.3 Problèmes de transport de charges et de stabilité	154
2. AMELIORER LES PERFORMANCES ELECTRONIQUES DE L'OLET	155
2.1 <i>État des performances électroniques de notre OLET</i>	156
2.1.1 Densité de courant transistor	156
2.1.2 Densité de courant émetteur	156
2.2 <i>Le dopage de la couche de transport</i>	157
2.2.1 Choix du dopant	157
2.2.2 L'intégration du dopant à la structure OLET	158
2.2.2.1 Dopage interfacial par le bas	158
2.2.2.2 Dopage à l'épaisseur critique	161
2.2.2.2.1 Recherche de l'épaisseur critique	161
2.2.2.2.2 Dopage à l'épaisseur critique	163
2.2.2.3 Influence du dopant sur l'émission des dispositifs	164
2.3 <i>Dépôt du C₁₀-DNTT sur substrat chaud</i>	165
2.3.1 Choix de la température du substrat	165
2.3.2 Caractérisation des OLETs avec une couche de transport déposée sur substrats chauds	166
2.3.3 Limites de la méthode d'augmentation des densités de courants	168
3. AMELIORER LES PROPRIETES OPTIQUES DE L'OLET	169
3.1 <i>Les émetteurs laser – Limitations</i>	169
3.2 <i>Méthode Host-Guest</i>	169
3.2.1 Principe physique du système Host-Guest	170
3.2.2 Le système Alq ₃ /DCM	171
3.3 <i>Les OLETs avec DCM comme matériau émetteur</i>	172
3.3.1 La molécule DCM	172
3.3.2 L'OLET avec DCM comme émetteur	173

3.4	<i>L'intégration du système H/G au dispositif</i>	174
3.4.1	Étude de la couche mince, déduction du pourcentage de dopage	174
3.4.2	Alq ₃ /DCM dans un OLET, quelques structures déjà vues	176
3.4.3	Intégration à notre structure	176
4.	CONCLUSION	178
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		185
LISTE DES ACRONYMES		188
ANNEXES		190

Table des figures

1.1 – Représentation des bandes de conduction et de valence d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant

1.2 – Les différentes hybridations moléculaire possibles du carbone

1.3 – Formation d'un édifice moléculaire à partir d'atome hybridés pour la molécule éthylène

1.4 – Représentation de l'apparition d'un système de bandes avec l'augmentation de la conjugaison

1.5 – Comparaison des transports par bandes et par saut : l'effet des vibrations du réseau sur ces modes de transport

1.6 – Représentation énergétique d'une jonction métal/semi-conducteur a) sans contact, b) après contact dans le cas d'un contact redresseur

1.7 – Effet de la nature organique du semi-conducteur dans la jonction métal-semi-conducteur : a) Influence des effets de dipôles sur les niveaux énergétiques, b) différents effets de surface à l'origine des dipôles

1.8 – Schéma de dopage d'un OSC par des dopants n ou p

1.9 – Phénomène d'excitation d'un électron dans un matériau semi-conducteur

1.10 – Représentation schématique d'un exciton

1.11 – Schéma simplifié du mécanisme de transfert Förster

1.12 – Schéma simplifié du mécanisme de transfert Dexter

1.13 – Structure moléculaire de petites molécules couramment utilisées comme semi-conducteur organique : a) le pentacène ou b) le C₈-BTBT

1.14 – Structure moléculaire de polymères couramment utilisés comme semi-conducteur : a) le poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole) ou b) le SuperYellow

1.15 – Schéma générale de la structure d'un transistor à effet de champ et grandeurs géométriques caractéristiques du canal

1.16 – Régime d'accumulation N dans un transistor à effet de champ

1.17 – Les quatre architectures classiques d'un OFET (BG :Bottom Gate, TG : Top Gate, BC : Bottom Contact, TC : Top Contact)

1.18 – Influence de la place des contacts dans un OFET : a) Morphologie d'une couche de pentacène déposée sur une architecture BC avec des électrodes d'or b) et différence de comportements électriques pour des OFET en c) TC et d) BC

1.19 – Courbe de transfert d'un OFET utilisant le C₁₀-DNTT en régime de saturation en trait plein et en régime linéaire en tirets

1.20 – Courbe de sortie d'un OFET utilisant le C₁₀-DNTT à plusieurs valeurs de V_g

1.21 – Principe de détermination du V_{th} à partir d'une caractéristique de transfert

1.22 – Schéma simplifié de fonctionnement d'une OLED

1.23 – Structure de l'empilement d'une OLED et diagramme énergétique simplifié général d'une OLED

1.24 – Principe du fonctionnement supposé de l'OLET par Hepp *et al*, et photo de l'émission de leur dispositif

1.25 – Structure d'un pixel comme l'empilement d'un OFET et d'une OLED avec a) le schéma électrique, b) la représentation schématique des dispositifs, c) la photographie des dispositifs et d) leur fonctionnement

1.26 – Schéma du mécanisme simplifié de fonctionnement d'un OLET

1.27 – OLET fonctionnant sur un comportement ambipolaire : a) Courbe de transfert de l'OLET, b) Structure des deux petites molécules utilisées en co-évaporation, c) Structure du transistor de l'étude

1.28 – a) Structure d'un OLET monocouche ambipolaire intrinsèque, b) Structure d'un OLET ambipolaire monocouche réalisé à partir de co-évaporation

1.29 – Structure générale d'un OLET multicouche

1.30 – Exemple d'OLET multicouche bipolaire

1.31 – Structure de l'OLET multicouche avec les contacts a) non-planaires, b) planaires, c) comparaison des courbes de transfert, d) comparaisons des luminances, e) comparaisons des efficacités

2.1 – Structure du transistor premièrement étudié avec les niveaux énergétiques des différentes couches

2.2 – Structure moléculaire du SuperYellow

2.3 – Structure moléculaire de dérivés BTBT

2.4 – Les différents types d'empilement des molécules semi-conductrices : a) en chevrons face-face, b) en chevrons face-coté, c) « en escalier » 1D, d) en « mur de brique » 2D

2.5 – Comparaison des transmittances des couches minces (15nm) de différents métaux d'électrodes

2.6 – Structure moléculaire du précurseur de nitrate d'indium hydraté

2.7 – a) Schéma simplifié de l'évaporateur E-beam en fonctionnement, b) Photographie de l'enceinte de l'E-beam du laboratoire

2.8 – a) Photo d'un creuset rougeoyant pendant une évaporation, b) Schéma simplifié de la structure d'un évaporateur thermique

2.9 – Photographie d'un substrat sur lequel se trouvent trois transistors

2.10 – Architecture de l'OLET opérant à basse tension

2.11 – Photographie du montage expérimental d'anodisation et schéma simplifié

2.12 – Équations des réactions chimiques aux électrodes lors de l'anodisation

2.13 – Photographie d'un substrat de verre contenant 3 OLETs fonctionnant à basse tension

2.14 – Caractéristiques de transfert des OLETs à plusieurs modes d'opération

2.15 – Photographie d'une émission du transistor

2.16 – Mise en évidence de la difficulté de reproductibilité par les caractéristiques de transfert a) d'un OLET fonctionnant correctement, b) d'un OLET avec un courant de drain moins élevé et c) d'un OLET ne présentant même pas de commutation

2.17 – Mise en évidence de la difficulté de reproductibilité par des caractéristiques de transfert de deux OLETs avec des courants au-dessus de 10^{-4} A mais ne montrant pas d'émission

2.18 – Nouvelle architecture de l'OLET dont les couches actives sont évaporées

2.19 – Structure moléculaire des dérivés DNNT

2.20 – Structures des OFETS à base de C₁₀-DNNT

2.21 – image AFM de la couche de C₁₀-DNNT sur verre, b) image AFM de la couche de C₁₀-DNNT sur Al₂O₃/PS

2.22 – a) Structure de la molécule d'Alq₃, b) Spectre de photoluminescence d'une couche mince d'Alq₃

2.23 – Image AFM d'une couche d'Alq₃ évaporée à a) 0,5 A.s⁻¹ et b) à plus de 1 A.s⁻¹

2.24 – Les deux structure OLETs comparées et photographie de l'OLET avec contact aluminium

2.25 – a) Courbe de transfert de l'OLET avec drain argent, b) Courbe de transfert de l'OLET avec drain aluminium

2.26 – a) Caractéristiques de transfert de l'OLET à fort mode de fonctionnement, b) Spectre d'électroluminescence de l'OLET, c) Caractéristiques de sortie de l'OLET à fort mode de fonctionnement

2.27 – Évolution de l'émission de l'OLET avec $V_{ds} = -15V$ et : a) $V_{gs}=0V$, b) $V_{gs} = -5V$, c) $V_{gs} = -10V$, d) $V_{gs} = -15V$

2.28 – Caractéristique de transfert de l'OLET avec l'émission donnée en puissance optique

2.29 – Photographie du montage de mesure EQE

3.1 – Structure moléculaire du TPBi

3.2 – Structure moléculaire du BCP

3.3 – Architecture de : a) l'OLET référence et b) intégration de la HBL

3.4 – Diagramme énergétique de l'OLET avec les bloquants respectifs. Les niveaux énergétiques présentés sont ceux de la littérature, à part les travaux de sortie mesurés et connus du laboratoire pour les électrodes

3.5 – Comparaison des courbes de transfert à faible et fort mode d'opération

3.6 – Photographie du fonctionnement à fort mode d'opération des OLETs a) référence, b) TPBi, c) BCP

3.7 – Comparaison des spectres d'électroluminescence des OLETs et de la photoluminescence de l'Alq₃

3.8 – Spectre EL de l'OLET BCP Si, encart : photographie de l'OLET

3.9 – Luminance moyenne calculée sur une quinzaine de transistors de 11 essais de référence sur l'évaporateur Th.1 avec leur écart-type

3.10 – a) Comparaison des transmittances de l'électrode avec l'aluminium évaporé lentement et rapidement sur le Th.1, b) Comparaison de la transmittance de deux couches d'aluminium évaporées à deux vitesses différentes par l'évaporateur E-beam automatisé pour observer l'influence de l'expérimentateur

3.11 – Image AFM de la surface de l'électrode de l'OLET fabriquée avec le Th.1 avec a) aluminium évaporé lentement, b) aluminium évaporé rapidement et c) schéma simplifié du montage

3.12 – Comparaison des caractéristiques de transfert et de la luminance du même OLET a) entre l'intérieur de la BAG et l'extérieur, b) l'extérieur et le retour en BAG

3.13 – Transfert sur plastique de la technologie OLET

3.14 – Photographie de l'OLET en fonctionnement à fort mode d'opération avec a) le substrat au repos, b) le pliage du substrat

3.15 – Comparaison de la PL de l'Alq₃ avec l'EL d'un dispositif sur plastique et du même dispositif avec le substrat de plastique plié

3.16 – Photographie d'un OLET encapsulé en fonctionnement à fort mode d'opération hors de la BAG

4.1 – Mise en évidence de l'influence de la HBL sur l'EL avec a) Comparaison des spectres normalisés d'EL des dispositifs référence, avec TPBi et avec BCP et de la PL de l'Alq₃ et mise en évidence des résonances, b) structure de l'OLET référence, c) structure de l'OLET avec les 10 nm supplémentaires de HBL

4.2 – Mise en évidence de l'influence de l'épaisseur d'oxyde sur l'EL avec a) Comparaison des spectres d'EL et de la PL et photographie des OLETs avec b) 35 nm d'oxyde, b) 25 nm d'oxyde et c) 15 nm d'oxyde

4.3 – Mise en évidence de l'influence de la diminution de l'épaisseur d'Alq₃ avec la comparaison des spectres d'EL des OLETs avec 30, 40 et 50 nm d'Alq₃ comme couche active émettrice et de la PL de l'Alq₃

4.4 – Mise en évidence de l'influence de l'augmentation de l'épaisseur d'Alq₃ avec a) Comparaison des spectres EL des OLETs avec 75, 95 et 115 nm d'Alq₃, représentation des spectres d'EL réf. A 40 et 30 nm en filigrane et photographies des OLETs en fonctionnement b) 30 nm, c) 40 nm, d) 50 nm, e) 75 nm, f) 95 nm et g) 115 nm

4.5 – a) Comparaison des spectres d'EL des OLETs fabriqués avec le Th.1 avec différentes épaisseurs d'Alq₃ et photographies en du fonctionnement des OLETs avec une épaisseur d'Alq₃ de b) 50 nm, c) 75 nm, d) 100 nm, e) 125 nm, f) 150 nm, g) 175 nm

4.6 – Figure IV.6 : a) Architecture de l'OLET avec encadrée en rouge la zone de « confinement » de la lumière entre les deux électrodes et b) la structure de cavité équivalente de cette zone de confinement

4.7 – Schéma simplifié de la cavité idéale et présentation des différents modes d'oscillation

4.8 – Schéma simplifié d'une cavité réelle et de son effet sur une onde incidente

4.9 – Représentation des modes de l'émetteur, des modes de cavités et du continuum de modes extérieurs, et les couplages fort (F) ou faible (f) qui ont lieu entre eux

4.10 – Représentation du phénomène de réflexion du champ électrique à la surface d'une couche

4.11 – Influence de la méthode de dépôt de l'aluminium sur son indice optique dans la gamme du visible avec la comparaison des indices de l'aluminium évaporé à l'E-Beam, évaporé à l'évaporateur thermique et évaporé à l'E-Beam avec dessus une couche d'alumine de 35 nm obtenue via anodisation et l'indice issu de l'étude référence de Rakíc

4.12 – Illustration de la pertinence des modèles théoriques grâce à la comparaison de la photoluminescence de l'Alq₃, de l'électroluminescence expérimentale et simulée des OLETs dans le cas a) de la référence et b) de l'OLET avec une couche de 150 nm d'Alq₃

4.13 – Comparaison de l'effet de l'épaisseur de cavité sur la position de l'émission en comparant l'EL expérimentale d'un OLET avec 125 nm d'Alq₃ avec a) l'EL modélisée d'un OLET avec 125 nm d'Alq₃ contre b) l'EL modélisée d'un OLET avec 137,5 nm d'Alq₃

5.1 – Schéma descriptif de l'émission a) spontanée et b) stimulée

5.2 – Schéma simplifié d'un système à 4 niveaux pour l'émission laser

5.3 – Schématisation du système à 4 niveaux d'un composé organique

5.4 – Représentation schématique d'une annihilation singulet-singulet entraînant la perte de l'énergie sans rayonnement

5.5 – Structure moléculaire des principaux dopants

5.6 – Schéma simplifié de l'intégration du dopant à l'OLET

5.7 – Mise en évidence de l'effet du dopage sur les propriétés électroniques de l'OLET avec la comparaison des courbes de transfert avec $V_{ds} = -15V$ des OLETs avec différents dopages, en encart le détail des maximums de courant

5.8 – Détermination de l'épaisseur critique par comparaison des caractéristiques de transfert des OFETs à différentes épaisseurs de couches actives, b) tableau regroupant les mobilités de ces différents OFETs

5.9 – Comparaison des images AFM des couches de C₁₀-DNTT à différentes épaisseurs pour déterminer l'épaisseur critique

5.10 – Mise en évidence de l'influence du dopage à l'épaisseur critique avec les caractéristiques de transfert avec $V_{ds} = -15V$ de l'OLET référence et dopé à l'épaisseur critique, en encart les courants de drain maximums

5.11 – Évolution de la mobilité d'une couche de C₁₀-DNTT avec la température du substrat et mise en évidence de la gamme optimale de température

5.12 – Mise en évidence de l'effet du dépôt à 65°C du C₁₀-DNTT avec les caractéristiques de transfert avec $V_{ds} = -15V$ des OLETs référence et avec la couche de transport déposée sur substrat chaud, en encart les courants de fonctionnement maximums

5.13 – Schéma du principe physique de l'émission d'un système H/G

5.14 – Les structures moléculaires du a) DCM 1 et b) DCM 2

5.15 – Mise en évidence du décalage de Stokes du DCM avec la présentation des spectres de PL et d'absorption du DCM pour la mise en valeur du déplacement de Stokes

5.26 – Photographie de l'OLET avec DCM en fonctionnement

5.17 – Comparaison des spectres de PL des couches minces de mélange Alq₃/DCM à différents pourcentages massiques en DCM avec les spectres de PL de l'Alq₃ et du DCM, en encart une photo d'une couche mince avec 2,5% de DCM sous lumière UV

5.18 – a) Comparaison de la PL du système Alq₃/DCM et de l'EL d'un OLET avec ce même système en couche émissive et photographie de l'émission des OLETs b) de référence et c) avec la couche H/G

INTRODUCTION

Depuis les années 1970 et la première démonstration d'un composé organique présentant des propriétés semi-conductrices, les recherches dans le domaine de l'électronique organique n'ont cessé d'augmenter année après année. Ces matériaux ouvraient alors un champ de possibilités extrêmement vaste que ne pouvaient pas forcément toucher les semi-conducteurs inorganiques grâce à leurs procédés de mise en forme, leurs propriétés mécaniques ou encore leur grande variété de gap. En effet les molécules organiques, par leur squelette carboné, présentent des propriétés physico-chimiques différentes des semi-conducteurs minéraux. Les matériaux inorganiques sont souvent rigides, cassants et demandent des procédés de fabrication contraignants comme des hautes températures, ou des opérations en salle blanche. Les matériaux organiques, eux, sont peu coûteux, ont leur structure moléculaire facilement modifiables pour obtenir les propriétés physicochimiques souhaitées, peuvent être déposés par des procédés à basse température comme la voie liquide permettant une industrialisation plus aisée et une fois en couche mince les couches semi-conductrices organiques présentent l'avantage d'être souples. Les propriétés purement électroniques de ces matériaux organiques n'atteignent pas celles des semi-conducteurs inorganiques mais de par les propriétés juste énoncées, leurs applications seront toutes autres.

Ces applications sont multiples, on trouve ainsi la récupération d'énergie avec les cellules solaires organiques (OPV), qui commencent à trouver leur place dans une utilisation d'intérieur, sur des façades ou encore sur du textile, là où l'inorganique a peu de marges. On trouve aussi l'électroluminescence avec les diodes organiques électroluminescentes (OLED), qui sont certainement les dispositifs organiques les plus connus du grand public. En effet, on trouve maintenant nombre d'écran de télévisions, de téléphones ou d'ordinateurs fabriqués à partir de ces OLEDs. La possibilité de fabriquer des films souples apporte même des technologies nouvelles comme des écrans pliables ou incurvés, ou encore des intégrations d'écrans dans des endroits jusque-là impossible. On trouve aussi les transistors organiques (OFET), qui par leur pouvoir de commutation sont les briques de bases de l'électronique moderne. Là encore, leur application sur substrats plastiques permet d'envisager leur utilisation dans des matrices actives d'écrans souples ou comme capteurs pour le biomédical avec les peaux artificielles par exemple. Récemment une nouvelle application a vu le jour, notamment grâce au pouvoir de transport ambipolaire des composés organiques, un dispositif qui combine la commutation des transistors avec l'électroluminescence des diodes, **le transistor organique électroluminescent**.

Cette nouvelle application, dont la première démonstration date des années 2000, présente un intérêt particulier dans le domaine de l'ingénierie de circuit. Réunir les propriétés de deux dispositifs dans un seul permettrait de réduire les complexités de circuiteries tout en diminuant les coûts. Ainsi on pourrait simplifier considérablement les matrices actives dont la réalisation nécessite la superposition d'un OFET (ou d'un TFT) et d'une OLED.

Il existe un autre domaine dans lequel les OLETs trouvent beaucoup d'attention : les lasers organiques. L'histoire des lasers organiques est presque celle des lasers tout court car parmi

les premiers milieux à gain utilisés lors de la découverte des lasers se trouvaient des colorants organiques. Ces lasers étaient principalement pompés par une source optique extérieure. Ce n'est que plus tard, avec le développement des lasers à l'état solide, que le pompage électrique est apparu. Ce pompage électrique a permis la mise au point des diodes lasers notamment, qui représentent la grande majorité des lasers présents de nos jours. Ce sont des lasers compacts et performants ce qui permet leur application dans de nombreux domaines comme l'industrie, les télécommunications ou même encore la médecine. Cependant, à cause de certaines limites des composés organiques, la création d'un laser organique pompé électriquement n'a pas été achevée jusqu'à nos jours. Ces limites portent principalement sur les propriétés de transport de charges, qui ne permettent pas d'obtenir les courants seuil pour l'inversion de population, ainsi que sur l'absorption de certains états transitoires ou quasi-particules comme les polarons dans le matériau organique. Les lasers organiques pompés optiquement permettent déjà d'avoir des dispositifs efficaces, variés en couleur d'émission, peu coûteux et assez compacts. L'intérêt principal du laser organique électriquement pompé est évidemment son intégration facilitée à d'autres dispositifs optroniques en évitant l'ajout d'une source extérieure de pompage.

Dans ce contexte, les OLETs représentent un candidat potentiel pour atteindre ce laser organique électriquement pompé. En effet, les densités de courant dans les OLETs peuvent atteindre les seuils nécessaires à une inversion de population. De plus en intégrant des composés organiques ambipolaires, l'équilibre entre les courants des différents porteurs est assuré facilement par la grille, ce qui permet même un contrôle de la zone de recombinaison pour éviter le quenching des électrodes. Enfin, en adaptant l'architecture des OLETs, certains présentent même des efficacités quantiques externes supérieures aux OLEDs.

L'enjeu de ce travail de thèse se situe dans cette problématique de savoir si l'OLET peut être un candidat pertinent pour une application laser. Ce travail de thèse s'est concentré sur l'aspect d'ingénierie physique et des matériaux. Nous nous attacherons donc à faire une étude assez générale de l'architecture d'un OLET, de sa physique, de son ingénierie et de sa caractérisation. Nous chercherons en parallèle les éléments possiblement intégrables à l'architecture trouvée pour rapprocher l'OLET des comportements exigés pour un laser. Ce manuscrit décrira au long de ses cinq chapitres ces études, qui ont été menées presque intégralement au sein du laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) de l'université de Bordeaux.

- **Le premier chapitre** présente un aperçu de la physique et des propriétés des semi-conducteurs organiques, mais aussi un état de l'art des différentes architectures de dispositifs optroniques et photoniques existants. L'historique des OLETs ainsi qu'une revue bibliographique concernant leurs différentes architectures et les différents matériaux utilisés seront particulièrement discutés.
- **Le deuxième chapitre** s'intéresse à la recherche d'une architecture pertinente pour notre OLET. Ainsi le choix de la structure, mais aussi celui des matériaux utilisés seront justifiés. Le procédé de fabrication du transistor sera ensuite présenté avec les différentes techniques de dépôt ainsi que les multiples outils de caractérisation.
- **Le troisième chapitre** se concentrera sur l'études des intercouches, et notamment sur l'intégration d'une couche bloquante. Différentes couches seront étudiées pour

comparer leur influence sur le comportement de l'OLET. Les origines des effets de ces couches sur notre dispositif seront recherchées. La recherche d'optimisation de notre transistor sera ensuite exposée, avec les différentes modifications que cela entraîne, pour arriver jusqu'à notre structure de référence.

- Le phénomène optique de résonance dans la cavité formée par notre transistor sera abordé dans **le quatrième chapitre**. Les circonstances de sa découverte seront d'abord mises en évidence avec l'identification d'un phénomène d'une cavité. Les bases théoriques de la physique des cavités de résonance seront ensuite montrées. Ces bases serviront à l'élaboration d'un modèle de comportement optique mis en place avec les théoriciens du Laboratoire Onde Matière d'Aquitaine. (LOMA)
- L'application de nos recherches aux laser trouvera sa place dans **le cinquième chapitre**. Nous chercherons à étudier et améliorer les deux aspects critiques des dispositifs photoniques pour leur application dans un laser. Ainsi dans un premier temps les essais pour augmenter les densités de courant dans le dispositif seront montrés, avec des techniques de dopage chimique ou d'amélioration morphologique. Dans un second temps, le remplacement de l'émetteur de référence de notre OLET pour des matériaux émetteurs adaptés à des émissions laser sera présenté.

CHAPITRE I : LES TRANSISTORS ORGANIQUES ÉLECTROLUMINESCENTS

Dans ce chapitre sont abordées toutes les notions théoriques qui servent à comprendre les phénomènes mis en jeu dans ce projet de thèse. Des rappels de bases sont succinctement présentés concernant les semi-conducteurs, inorganiques puis organiques. Les travaux de cette thèse s'intéressent à l'optimisation du comportement électronique et optique d'un transistor électroluminescent. Une approche des connaissances sur les phénomènes d'injection et de transport de charge influençant le comportement électronique est donc faite. De la même manière, un tour d'horizon des phénomènes liés à l'émission et au comportement optique est réalisé. Enfin, un bref état de l'art lié aux technologies et à l'ingénierie des dispositifs photoniques termine ce chapitre nécessaire pour aborder l'étude de la thèse.

1. Physicochimie des semi-conducteurs organiques

1.1 Propriétés générales des semi-conducteurs

Le comportement des électrons appartenant à un atome isolé, comme de toute particule soumise à un comportement quantique, est donné par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H}(t) \psi(t) \quad (1)$$

Où $\psi(t)$ correspond au vecteur d'état de la particule et $\hat{H}(t)$ l'opérateur Hamiltonien, qui fait correspondre à ses valeurs propres l'énergie du système et \hbar la constante de Planck réduite.

L'énergie étant une constante du mouvement pour un système isolé, il est possible de découpler les contributions spatiale et temporelle de la fonction d'onde, et donc d'obtenir l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r) + V(r) \psi(r) \right) = E \psi(r) \quad (2)$$

De cette nouvelle équation on extrait alors les valeurs d'énergie pour les électrons de l'atome isolé. [1] Ces niveaux s'avèrent être discrets et croissants en énergie à mesure que l'on s'éloigne du cœur de l'atome. Ces niveaux sont appelés orbitales atomiques.

Dans un solide, les atomes ne sont pas isolés mais forment assez généralement des cristaux, des ensembles plus ou moins ordonnés. Dans ce cas, le comportement des électrons et leurs répartitions énergétiques ne peuvent plus être considérés similaires à ce qu'ils sont dans un atome isolé, mais l'influence du réseau atomique doit être prise en compte. Cette influence se manifeste dans la périodicité de ces réseaux. Lors de la mise en commun de toutes les

orbitales atomiques au sein d'un solide, des orbitales plus importantes sont créées, et les électrons sont libres de circuler dans le solide. Ils sont à nouveau décrits par la relation de Schrödinger, en prenant en compte les effets du potentiel périodique représenté par le motif atomique dans le solide. Cette influence a pour effet de passer d'une distribution discrète d'états énergétiques accessibles à un continuum. Un continuum particulier cependant car il prend la forme de bandes, certaines permises et accessibles aux électrons et d'autres non. Cette répartition est appelée structure électronique de bande.

C'est cette structure énergétique qui est à l'origine des propriétés électroniques des solides. La bande interdite, appelée « gap », qui nous intéresse se situe entre la dernière bande contenant des électrons, s'appelant bande valence (BV), et la première n'en contenant pas, s'appelant bande de conduction (BC). Entre ces deux bandes se situe le niveau de Fermi. La statistique d'occupation des états par les électrons dans les bandes d'énergie en fonction de la température suit la loi de Fermi-Dirac selon la formule suivante [1] :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_f}{k_B T}\right)}} \quad (3)$$

Avec $f(E)$ qui est la probabilité d'occupation du niveau énergétique par les électrons, E_f est l'énergie de Fermi qui correspond au potentiel chimique des électrons, k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Ainsi à $f(E_f)$ on a une probabilité d'occupation de 0,5.

C'est ce gap ainsi que ces deux bandes qui gouvernent nombre des propriétés du solide. C'est cette figure de mérite qui représente la différence fondamentale entre métaux, semi-conducteurs et isolants. (Figure I.2)

- Métal : Il a soit sa dernière bande partiellement remplie, soit sa BV et sa BC qui se chevauchent, entraînant le passage des électrons de l'une à l'autre sans contribution énergétique extérieure. C'est à dire qu'il a son niveau de Fermi compris dans sa bande.
- Isolant : Il a un gap élevé entre ses deux bandes, avec une BV complète. Ainsi la BV ne peut conduire, et le gap est trop élevé pour qu'un apport d'énergie d'ordre optique ou électrique soit suffisant pour exciter les électrons de la BV à la BC.
- Semi-Conducteur : Comme l'isolant, il a un gap, mais pas trop élevé, compris entre 1 et 3 eV. Il a donc son niveau de Fermi entre les deux bandes, avec sa BV pleine et sa BC vide. Mais le gap étant suffisamment faible un apport énergétique sous forme électrique ou optique permet de promouvoir quelques électrons de la BV à la BC.

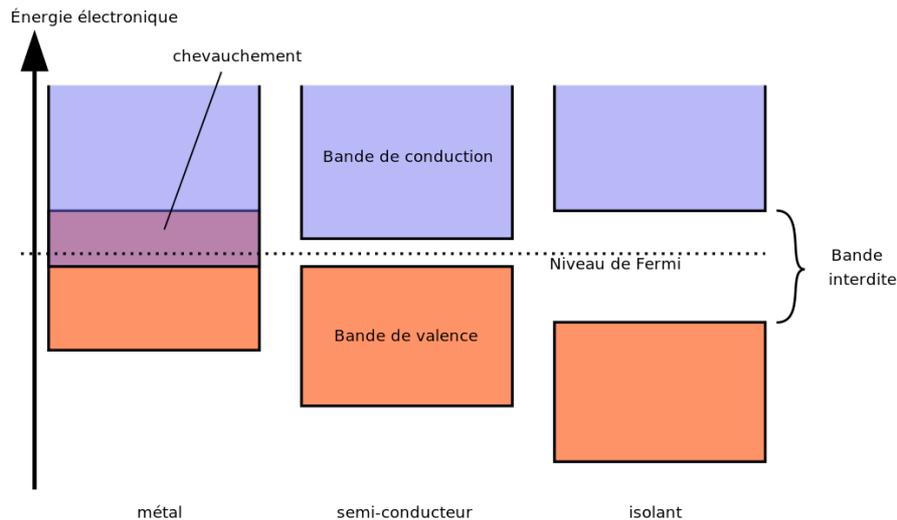


Figure 1-1 : Représentation des bandes de conduction et de valence d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant [2]

La conduction dans les semi-conducteurs est donc due à la promotion d'un électron depuis la bande de valence jusqu'à la bande de conduction. Ce faisant, il va laisser un état vacant au sein de la bande de valence. Cet état vacant va pouvoir contribuer à la conduction électronique en étant considéré comme une pseudo-particule de charge opposée à celle de l'électron, le trou. Il sera choisi préférentiellement pour le traitement électronique par rapport au reste des électrons de la couche de valence.

Les semi-conducteurs ont de plus la possibilité d'être dopés, c'est à dire que l'on substitue certains atomes du réseau par d'autres atomes qui présentent la possibilité d'enrichir ou d'appauvrir en porteur de charge le semi-conducteur. On aura alors des semi-conducteurs de type N, dont le niveau de Fermi est déplacé vers la bande de conduction, on aura transport dans la bande de conduction, et des semi-conducteurs de type P, dont le niveau de Fermi est déplacé vers la bande de valence, où l'on aura transport via les trous. Même un faible de taux de dopage suffit à enrichir grandement en densité de charge libre un semi-conducteur. [3] En réalité, seuls ces états de faible dopage sont intéressants, car à fort dopage, le niveau de fermi quitte la bande interdite et le semi-conducteur adopte un comportement métallique. Il est dans un état de dopage dégénéré. De plus, les atomes dopants, non constitutifs naturel du réseau, agissent comme centre de diffusion et donc réduisent la mobilité. La question du dopage et de son contrôle est fondamentale en sciences de matériaux semi-conducteurs minéraux.

Pour toutes ces propriétés intéressantes, car modulables, les semi-conducteurs sont la pierre angulaire de l'électronique depuis 60 ans. Mais à la fin du 20^{ème} siècle est arrivé un nouveau type de semi-conducteur, potentiellement capable d'applications inatteignables pour les SC classiques, les semi-conducteurs organiques.

1.2 Propriétés électroniques des OSC

1.2.1 Structures hybridées, réseau π conjugué

Les matériaux appelés organiques sont des matériaux présentant un squelette moléculaire basé sur l'atome de carbone. Le carbone a pour structure électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Les deux électrons $2s$ sont appariés, les deux électrons $2p$ sont parallèles. Il apparaît ici que le carbone ne peut former que deux liaisons pour combler sa couche. Or le carbone peut former jusqu'à 4 liaisons simples en adoptant une configuration particulière appelée tétraédrique, comme typiquement dans le cas du méthane (CH_4) ou du diamant. Ce phénomène est appelé hybridation des orbitales atomiques. Le carbone, en mélangeant les orbitales issues d'une même couche, peut réajuster sa configuration électronique pour stabiliser la formation d'édifice moléculaire. On trouve trois types d'hybridation qui sont présentées en figure 2 :

- La sp^3 dans laquelle le carbone met tous ses électrons en commun et forme 4 liaisons appelées σ sous la forme d'un tétraèdre. Les liaisons σ sont des liaisons axiales entre atomes avec interactions directes des orbitales, ce sont des liaisons fortes.
- La sp^2 dans laquelle le carbone met en commun trois de ses électrons de valence et laisse une des trois orbitales $2p$ inchangée, il formera alors trois liaisons σ et une liaison π par la $2p$ libre. (Figure 1.2) Les liaisons π sont des liaisons latérales, de recouvrement orbitaire, elles sont moins fortes que les liaisons σ .
- On trouve enfin l'hybridation sp , dans laquelle le carbone laisse ses deux orbitales $2p$ inchangées, et va fusionner l'orbitale $2p$ restante avec la $2s$ pour former deux liaisons σ et deux liaisons π par les deux $2p$ libres.

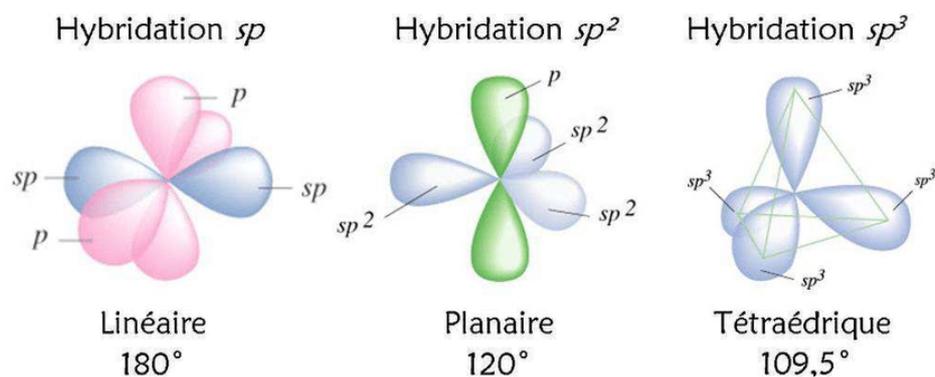


Figure 1-2: Les différentes hybridations moléculaire possibles du carbone

Ce sont ces orbitales $2p$ inchangées qui sont à l'origine des doubles (sp^2) et triples liaisons (sp) que peuvent présenter les molécules. L'exemple concret de la molécule d'éthylène peut être pris (figure 1.3) :

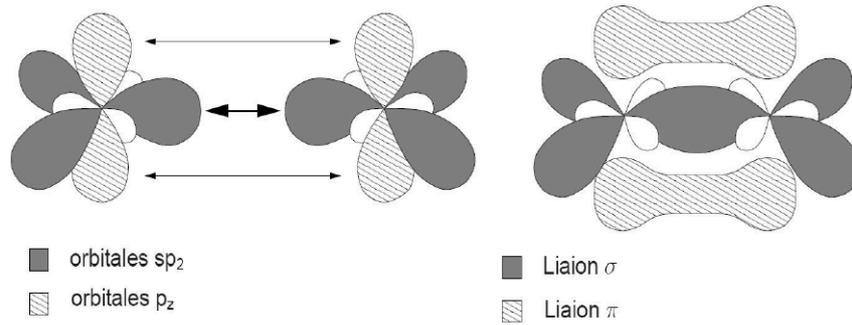


Figure 1-3: Formation d'un édifice moléculaire à partir d'atome hybridés pour la molécule éthylène

On peut constater que les orbitales moléculaires de la liaison carbone-carbone ont une hybridation sp^2 avec donc trois orbitales hybrides qui vont pouvoir former les liaisons σ et l'orbitale p libre qui va pouvoir former la liaison latérale π . On ne parle plus d'orbitales atomiques, mais d'orbitales moléculaires, qui résultent d'une combinaison des orbitales atomiques constituant la molécule. Ces orbitales moléculaires sont toujours discrètes à ce niveau de structure, les états accessibles étant toujours quantifiés ponctuellement. Mais quand la conjugaison de la molécule s'allonge avec la taille de cette dernière, on assiste à un phénomène remarquable. Les niveaux liés à chaque conjugaison s'accumulent et resserrent en énergie la différence entre l'orbitale π liante et l'orbitale π^* anti-liante. [4] Ainsi, plus la molécule allonge sa conjugaison, plus sa distribution orbitale va passer d'une suite d'états discrets à un pseudo-continuum. (Figure 1.4)

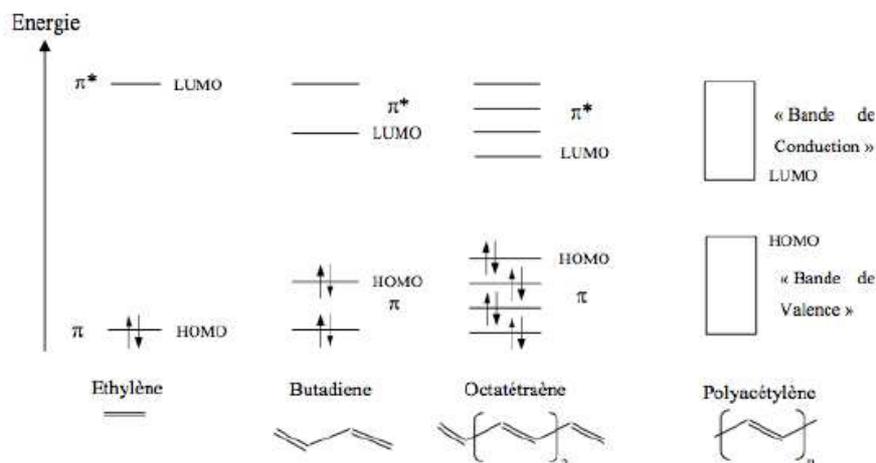


Figure 1-4 : Représentation de l'apparition d'un système de bandes avec l'augmentation de la conjugaison [5]

L'analogie avec les semi-conducteurs inorganiques est que les orbitales moléculaires frontières font office de bandes électroniques, avec la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) correspondant respectivement à la bande valence et à la bande de conduction. Ainsi, la différence entre ces deux orbitales moléculaires correspond de même à des états interdits aux électrons, donc à un gap. Et c'est là que les liaisons π sont intéressantes. La différence entre la HOMO et la LUMO sera comprise entre 1 et 3,5 eV environ, quand les liaisons σ ont des différences entre 5 et 10 eV. Ces potentiels liés aux liaisons latérales en font de bons semi-conducteurs, isolant

intrinsèquement mais devenant conducteurs par le biais de l'excitation thermique, optique ou électrique via l'introduction de charge.

Il est possible de définir alors certains paramètres énergétiques liés à la structure de bande. Le premier d'entre eux s'appelle l'Énergie d'Ionisation (EI), il représente l'énergie à fournir au système pour extraire un électron de son état fondamental jusqu'au niveau du vide. Il consiste donc pratiquement en la différence énergétique entre le niveau du vide et la HOMO du matériaux. Le second paramètre s'appelle l'Affinité Électronique (AE), il représente la quantité d'énergie dégagée par le système moléculaire pour lui permettre de capter un électron depuis le niveau du vide, il s'agit alors de manière pratique de la différence énergétique entre le niveau de vide et la LUMO.

Ces liaisons π sont délocalisées sur tout le squelette de la molécule, et permettent le déplacement des électrons (ou des trous) au sein de ce réseau π . L'origine des charges et les phénomènes de transport dans les OSC ont un rôle prépondérant dans les performances des dispositifs photoniques. De plus, une partie de ce travail de thèse consiste en l'amélioration des propriétés électroniques d'un de ces dispositifs. Il semble alors opportun de décrire ces phénomènes d'injection et de transport des charges au sein des OSC.

1.2.2 Transport des charges dans les OSC

Le transport dans les OSC n'est pas le même que dans les semi-conducteurs inorganiques. Dans ces derniers, le réseau est composé d'atomes liés via des liaisons covalentes, fortes et directionnelles. Le transport se fait ainsi très facilement, l'injection de charges au sein du matériau n'entraînent pas de déformation particulière du réseau. Les électrons disposent d'un libre parcours moyen assez important et les mobilités présentées par les SC sont élevées. On a donc un processus de transport dit délocalisé, qui trouve comme limitation les phonons qui perturbent le déplacement des porteurs, qui augmentent avec la température. [6]

Dans un film de OSC, les molécules s'arrangent de manières amorphes ou polycristallines. C'est à dire qu'elles ne sont plus liées par des liaisons fortes covalentes, mais pas des liaisons faibles, le plus généralement de type Van Der Wals. Cette particularité entraîne plusieurs différences avec les SC, la principale d'entre elles étant que les bandes de transport ne sont plus réparties sur tout le réseau. Les bandes, caractérisées par l'extension de la conjugaison et donc du système π , sont assez fortement localisées sur les sites moléculaires, entraînant un libre parcours moyen des électrons généralement pas plus grand que la distance reliant deux molécules. Il en résulte que le transport de charge est fortement dépendant de la faculté des charges à passer d'une molécule à l'autre, ce qui sera fortement influencé par des facteurs comme la morphologie ou la qualité des films organiques.

Le transport de charge dans les semi-conducteurs organiques peut avoir lieu suivant différents mécanismes. Il est cependant admis qu'un seul type de transport ne régit pas forcément tout le transport, mais qu'une combinaison de ces types de transport donne une vue d'ensemble de la manière dont se déplacent les charges.

- Le transport par bande

Ce type de transport est relativement restreint en termes de milieu d'application car il demande des hypothèses fortes sur le recouvrement entre sites moléculaires. Ce mécanisme

prend place dans des milieux où les états électroniques (recouvrement latéral π , i.e. bande de transport) sont suffisamment délocalisés pour les considérer capable de déplacer librement les charges, entraînant des mobilités élevées. Dans ce type de milieux, assez similaires au SC, le facteur limitant majoritaire au transport est les centres de diffusion. Ainsi, comme pour les SC, les centres de relaxation des charges sont majoritairement liés aux vibrations des réseaux cristallins, et notamment la rencontre des charges avec les phonons. Or ces quantas de vibration augmentent avec la chaleur dans un matériau, donc il est possible d'observer que la mobilité des charges via ce mécanisme est inversement proportionnelle à la température suivant la loi $\mu \propto T^{-n}$. Ce type de comportement est effectivement observé dans certains monocristaux comme le naphthalène ou encore le byphényl. [7 – 8] Cependant, ce modèle s'applique mal à des films minces de OSC qui sont pour la plupart amorphes ou polycristallins.

- Le transport par saut ou « hopping »

Le modèle du transport par saut est un modèle qui semble mieux s'accorder aux applications courantes des semi-conducteurs organiques, à savoir leur application en couches minces. Ces dernières induisent dans les films du désordre et une application à température ambiante (298 K) qui ne permet plus d'établir l'hypothèse de bande. Ici, la conduction dans l'OSC va se faire par saut de la charge d'état localisé en état localisé, généralement entre différents sites moléculaires. Contrairement au modèle précédent, la température joue un rôle initiateur dans le transport par saut. En effet, le porteur doit être thermiquement activé pour pouvoir se déplacer de site en site. Pour que le saut ait lieu, il faut que le porteur de charge vibre grâce à l'agitation thermique, ce faisant il déforme le réseau polycristallin et permet l'équilibre des énergies entre l'état de départ et celui d'arrivée et le passage du porteur. C'est un modèle développé par Abrahams et Miller à la base pour les SC dopés mais qui fonctionne assez bien pour les OSC. [9] On voit alors une grande différence avec les SC, la température améliore le transport en augmentant les phonons qui participent ici de manière positive au mécanisme, ainsi la mobilité augmente avec la température selon ce modèle. (Figure 1.5)

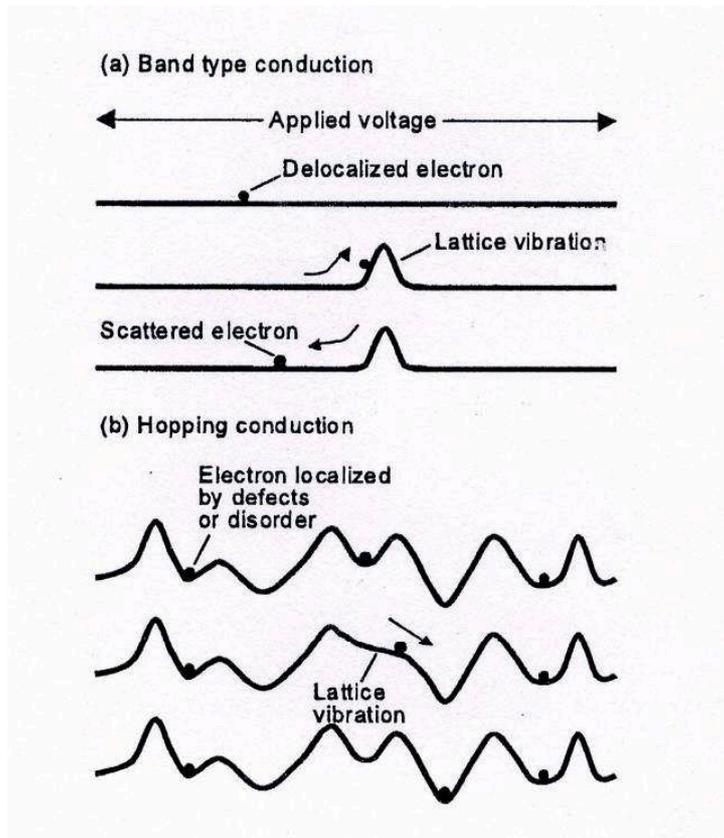


Figure 1-5 : Comparaison des transports par bandes et par saut : l'effet des vibrations du réseau sur ces modes de transport [10]

- Transport par piégeage-dépiégeage multiple (MTR)

Mise au point initialement pour discuter du transport des électrons dans le silicium amorphe [11], ce type de transport a été appliqué aux OSC polycristallins, présentant des défauts pouvant être des impuretés ou des joints de grains. Le transport des charges dans ces matériaux se fait sur le réseau π moléculaire. Or, sur ces bandes délocalisées peuvent se trouver des états très localisés qui correspondent aux défauts précédemment cités. Ces états localisés font office de pièges. Les pièges étant assez bas en énergie, les charges ont une chance quasi pleine de se piéger, et elles pourront être libérées via l'activation thermique. On a donc une succession de piégeages rapides et de sorties de piège plus longues activées thermiquement. Ainsi la durée de résidence dans le piège dépendra du niveau énergétique du piège ainsi que de la température. Le transport est donc affecté par ces pièges, de telle manière que la conduction n'est pas la même dans les grains du film polycristallin, où l'on aura un déplacement assimilé de bande, qu'aux extrémités ou proche des défauts où le déplacement se fera sur un modèle de saut hors du piège. On aura donc une alternance de zone de grande conductivité avec des zones de faible conductivité en série, conduisant à un contact Schottky [12] :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_G} + \frac{1}{\mu_L} \quad (4)$$

Avec μ la mobilité totale, μ_G la mobilité de grain et μ_L la mobilité des limites de grains. Or on sait que la mobilité des frontières est bien plus limitée que celle des cœurs de grain, la mobilité totale sera donc contrôlée par les bords de grains.

Le modèle MTR est le plus utilisé en ce qui concerne le déplacement des charges au sein des transistors à effet de champ. Si ce modèle peut présenter de limites, notamment dans le traitement de l'interface diélectrique - semi-conducteur et de potentielles fonctionnalisations de cette interface, il est le plus complet et le plus proche de résultats expérimentaux que ce soit dans les films amorphes ou polycristallins. Il permet notamment de décrire la dépendance de la mobilité transistor au champ électrique et donc aux paramètres caractéristiques des transistors suivant une loi empirique [13] :

$$\mu = \alpha (V_{GS} - V_{Th})^\beta \quad (5)$$

Où α et β sont des paramètres empiriques, V_{GS} est la tension appliquée à la grille du transistor et V_{Th} est la tension de seuil du transistor, ces deux paramètres sont définis plus en aval dans cette rédaction.

Après la mise en évidence de quelques mécanismes liés au transport des charges dans les matériaux organiques semi-conducteurs, la prochaine partie s'intéresse particulièrement à la manière d'obtenir des charges libres dans le matériau.

1.2.3 Nature des charges, origine dans les OSC

De la même manière que dans les semi-conducteurs inorganiques, les deux porteurs qui vont conduire le courant sont les électrons et les trous. Ainsi les électrons y participeront de par leur mouvement au sein de la bande liée aux LUMOs des semi-conducteurs, les trous quant à eux seront mis à contribution dans la bande liée au HOMOs. Les matériaux organiques sont de manière générale ambipolaires, cela veut dire qu'ils sont capables de transporter les deux types de porteurs. Comme pour leur pendant inorganique, le transport de charge est possible via l'injection de ces charges dans le matériau ou par dopage, le gap étant trop élevé pour promouvoir les charges via l'agitation thermique à température ambiante. L'injection de charges et le dopage dépendent de nombreux paramètres, deux d'entre eux correspondent à la corrélation énergétique entre les couches d'injection et l'OSC et au problème de morphologie qui contrôle aussi le transport.

1.2.3.1 Injection, cas de la diode Schottky

On peut, pour obtenir des charges libres dans un OSC autrement que par addition par dopage, les apporter depuis un matériau source, une électrode. On parle alors d'injection de charge. Dans cette partie, le mécanisme d'injection discuté concerne celui du cas simplifié de la diode Schottky, en abordant les deux paramètres morphologique et énergétique.

- Facteur morphologique

L'homogénéité de la couche de semi-conducteur doit être la meilleure possible. En effet une morphologie de mauvaise qualité pourra augmenter les résistances de contact et donc détériorer l'injection. De plus, il faut faire attention à l'empilement moléculaire, qui sera en grande partie conduit par la tension de surface et les énergies de surface entre les différentes couches. [14-16]

- Facteur énergétique

Pour injecter des charges dans un semi-conducteur, on utilise un matériau source de charge, généralement des électrodes métalliques en contact avec l'OSC. Cela forme un empilement de type diode Schottky. Cet empilement est décrit par le modèle donné par l'étude de Schottky et Mott dans le cas d'un semi-conducteur inorganique. [17] Nous pouvons nous en servir en première approche. L'exemple pris dans le paragraphe suivant est celui d'une injection d'électron (Le pendant est le même pour les trous, mais par rapport à l'EI de l'OSC)

Deux types de contacts sont possibles dans ce genre de jonction, le contact redresseur et le contact ohmique. Lorsque les deux matériaux ne sont pas encore en contact, les niveaux de vide de chaque matériau sont évidemment alignés. On a donc chaque couche dans son état isolé avec un niveau de Fermi différent. (Figure 1.6, a)

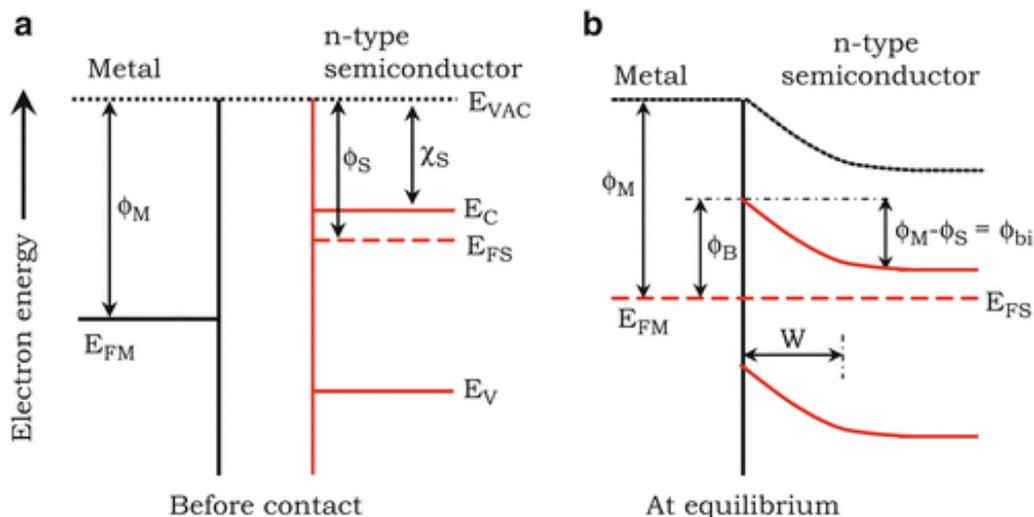


Figure 1-6: Représentation énergétique d'une jonction métal/semi-conducteur a) sans contact, b) après contact dans le cas d'un contact redresseur [18]

- Contact redresseur : $E_{FM} > E_{FSC}$ pour un fonctionnement de type n ou $E_{FM} < E_{FSC}$ pour un fonctionnement de type p

À la mise en contact des couches lors de l'évaporation du métal sur la couche d'OSC par exemple, on note un alignement des niveaux de Fermi respectif à l'équilibre thermodynamique. Un transfert de charge a donc lieu entre les matériaux pour égaliser ces niveaux, les électrons allant du matériau avec le plus haut niveau de Fermi vers le plus faible.

Cette égalisation entraîne alors un décalage des bandes du semi-conducteur d'une valeur ϕ_{bi} qui entraînera alors une courbure de bande. (Figure I.6, b) Cette figure présente le mécanisme d'injection des électrons dans le semi-conducteur. Cette énergie ϕ_{bi} est exactement la barrière que voient les électrons présents dans l'OSC. Mais les électrons présents dans le métal voient une barrière de potentiel $\phi_B = \phi_M - \chi_S$ pour atteindre la LUMO. Cette barrière, indépendante de la tension appliquée, s'oppose donc à la libre injection des charges. C'est un contact redresseur. Pour injecter les charges, il faut alors leur apporter suffisamment d'énergie. Cet apport énergétique est généralement dû aux champs électriques. Mais un apport sous forme thermique peut aussi avoir lieu.

- Contact ohmique : $E_{Fm} < E_{FSC}$ pour un fonctionnement de type n ou $E_{Fm} > E_{FSC}$ pour un fonctionnement de type p

L'exemple de l'injection des électrons depuis une électrode est à nouveau choisi pour illustrer. Dans ce cas, le transfert d'électrons se fait depuis le métal vers le semi-conducteur. L'électrode étant un réservoir, on note une couche d'accumulation peu étendue. Il n'y a alors pas ou très peu de barrière de potentiel pour gêner le transfert de charge. C'est un contact dit ohmique. C'est ce type de contact, facilité pour l'injection, que l'on recherche en ingénierie de dispositif.

1.2.3.2 Injection, cas réel des OSC

En réalité, le modèle présenté jusque-là correspondrait plus à la jonction Schottky entre un métal et un semi-conducteur inorganique (bien qu'il existe des exceptions [19]). En effet, des recherches portant sur l'injection de charge dans un OSC via un modèle Schottky ont montré que les valeurs de barrières de potentiel mesurées diffèrent grandement des valeurs théoriques pour un tel modèle. [20 - 21] Pour les OSC, l'interface avec le métal est en réalité fortement sujette à la présence et à l'influence de dipôles d'interface. Ces dipôles trouvent leur origine dans plusieurs phénomènes (Figure I.7, b):

- Des interactions chimiques peuvent avoir lieu entre un métal réactif et le OSC sensible à l'interaction électronique conduisant à la création de liaisons covalentes. De ces réactions découlent des transferts de charges, qui seront responsables de dipôles à l'interface. [22 – 23]
- Des interactions électrostatiques entre électrons des deux surfaces, créant une force appelée image ou miroir. [24]
- Une polarisation des molécules qui induit une réorientation provoquant un plan de molécules polarisées. [25 – 26]
- La présence d'états d'interface qui favorisent la création de dipôle, états de surface qui peuvent venir d'impuretés dans les matériaux organiques. [27]

Ces dipôles ont comme effet principal de décaler les niveaux de vide respectifs de chaque matériau, et donc d'empêcher leur égalisation. (Figure I.7, a) On est alors dans un cas s'éloignant du mécanisme de la diode Schottky.

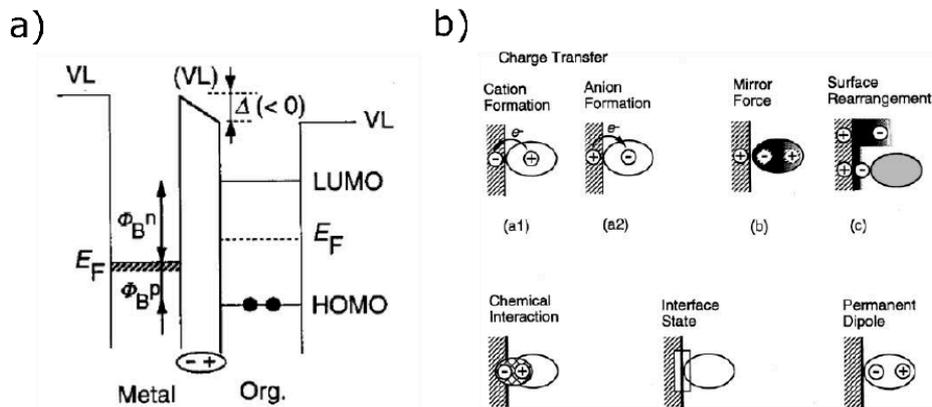


Figure 1-7: Effet de la nature organique du semi-conducteur dans la jonction métal-semi-conducteur : a) Influence des effets de dipôles sur les niveaux énergétiques, b) différents effets de surface à l'origine des dipôles [28]

Ces contacts non optimisés énergétiquement ou morphologiquement entraînent alors de grandes résistances de contact. On a plus de contacts ohmiques dans les courbes $I = f(V)$.

1.2.3.3 Dopage

Historiquement, la découverte des propriétés semi-conductrices des matériaux organiques s'est faite par le dopage du polyacéthylène par du diiode. [29] Ainsi, on a essayé de doper les OSC avec des métaux alcalins ou des halogènes. Mais ces techniques ont présenté des difficultés quant à l'application dans des dispositifs. En effet le dopage dans les semi-conducteurs organiques ne se fait pas, comme dans les semi-conducteurs inorganiques, par substitution d'un atome dans le réseau. Il n'y a pas de liaisons covalentes entre dopants et OSC. [30 - 31]

En jouant sur leur fort pouvoir accepteur ou donneur, c'est à dire majoritairement l'état de leurs niveaux électroniques, il est possible de doper. (Figure 1.8)

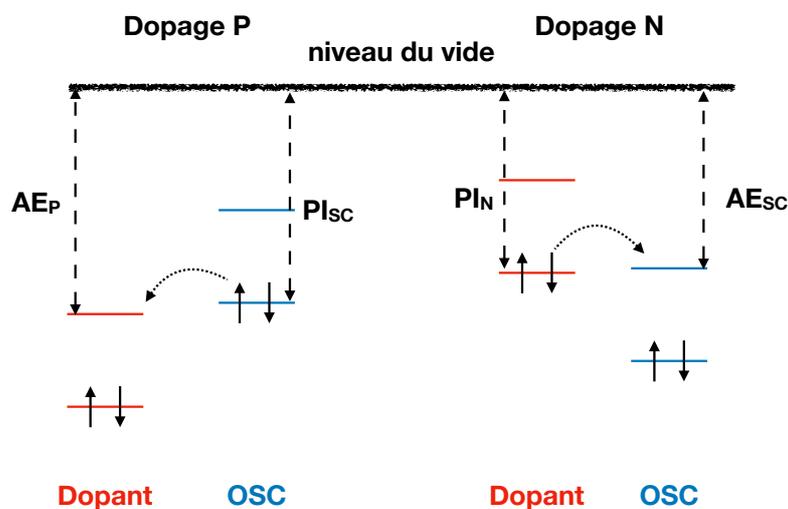


Figure 1-8: Schéma de dopage d'un OSC par des dopants n ou p

La figure 1.8 décrit les mécanismes simplifiés du dopage organique. Ainsi, le dopage N pourra avoir lieu quand l'énergie d'ionisation (E_{I_N}) du dopant est dans la gamme énergétique de l'affinité électronique du OSC (AE_{SC}). Dans ce cas, les électrons présents sur la HOMO du dopant vont pouvoir passer dans la LUMO du OSC est l'enrichir en électron. On apportera alors des charges libres, capables de se mouvoir sous l'effet d'un champ électrique. Le dopant est alors appelé donneur.

Dans le cas du dopage P, l'affinité électronique du dopant (AE_P) qui doit être similaire énergétiquement à l'énergie d'ionisation du OSC ($E_{I_{SC}}$). Dans ce cas, on assistera à un transfert des électrons de la HOMO du OSC vers LUMO du dopant. Dans ce cas on va enrichir la HOMO en trous qui pourront se déplacer. Le dopant est alors appelé accepteur.

Le dopage peut se faire de manière interfaciale. Dans ce cas, à l'interface OSC et dopant, le transfert de charge amènera à un dopage localisé au niveau de l'interface majoritairement. Il peut aussi se faire en mélangeant OSC et dopant par les méthodes de dépôt pour avoir un ratio de mélange dans la couche active.

Une limitation du dopage organique réside dans le fait que, comme dit précédemment, les dopants ne sont pas liés de manière covalente au réseau de l'OSC. On peut alors voir les dopants qui diffusent dans les différentes couches et déstabilisent la structure. On peut aussi noter un caractère réversible du dopage. Ces observations rendent le dopage des OSC délicat et moins systématique que pour les semi-conducteurs minéraux.

Après avoir vu certaines propriétés liées au transport de charges, la partie suivante s'intéresse particulièrement aux propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs.

1.3 Propriétés optiques des OSC

Tout le principe de la conduction des électrons dans un semi-conducteur repose sur le fait qu'un électron puisse être promu de la HOMO à la LUMO par un apport d'énergie suffisant pour passer le gap, quel qu'en soit la nature. Ainsi promu, l'électron se trouve dans une bande permettant son transport libre. L'électron laisse alors un trou après son départ dans la HOMO. (Figure 1.9)

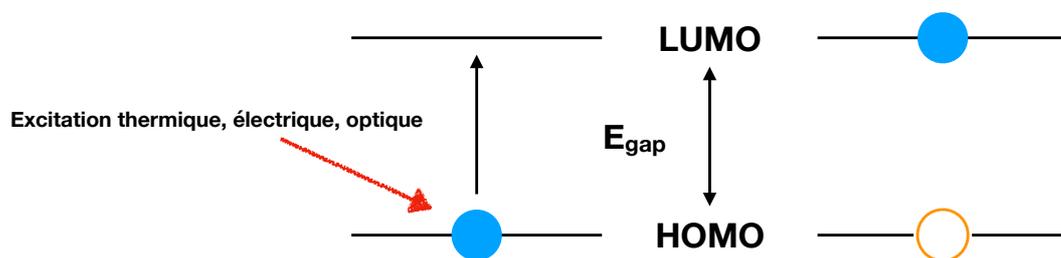


Figure 1-9: Phénomène d'excitation d'un électron dans un matériau semi-conducteur

Cet apport énergétique peut être dû à la température. Cependant les valeurs de gap usuelles des OSC sont généralement trop importantes pour que l'excitation soit le seul fait de l'agitation thermique. Cette excitation thermique est donc combinée avec d'autres sources d'énergie, électrique, optique... Dans le cadre de la théorie de l'absorption, il s'agit d'une excitation optique, par le biais d'un photon d'énergie $E = h\nu$. Cette énergie est du même

ordre de grandeur que E_G , ce qui promeut l'électron dans la LUMO. Les photons sont les quantas d'énergie associés aux ondes électromagnétiques. Ces ondes sont classées en fonction de leur longueur d'onde, allant des ondes radio avec la plus grande longueur d'onde jusqu'aux rayons γ de plus faible longueur d'onde. La fréquence étant proportionnelle à l'inverse de la longueur d'onde, plus la longueur d'onde associée d'un rayonnement est grande, moins ce rayonnement est énergétique.

Les UV ont une longueur d'onde inférieure à 400 nm environ, donc une énergie supérieure à 3,5 eV environ, et les infrarouges une longueur d'onde supérieure à 800 nm, donc une énergie inférieure à 1,5 eV. Et au centre de cette gamme, entre 400 et 800 nm de longueur d'onde avec donc une énergie comprise entre 1,5 et 3,5 eV se trouve la lumière visible. Cette gamme de rayonnements est particulièrement intéressante pour les OSC car leurs énergies correspondent typiquement à leurs valeurs de bandes interdites. Les photons associés seront alors tout indiqués pour interagir avec les électrons des OSC. Il est alors possible de caractériser le gap optique d'un semi-conducteur via une spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Il convient d'aborder maintenant une notion fondamentale dans la compréhension des phénomènes d'absorption et d'émission à l'œuvre dans un OSC, l'exciton.

1.3.1 L'exciton

Lors de l'excitation d'un électron, il change d'orbitale et laisse alors un trou dans la HOMO. La paire électron-trou est liée par les forces de Coulomb. Elle forme alors une quasi-particule neutre appelée exciton. (Figure 1.10) [32]

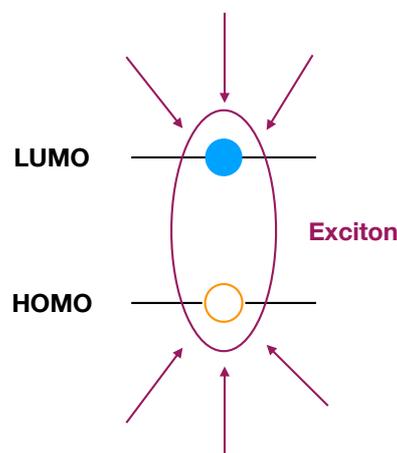


Figure 1-10: Représentation schématique d'un exciton

En effet, l'électron et le trou sont attirés par les forces électrostatiques de Coulomb d'attraction entre deux particules. Cette attraction a pour effet de stabiliser les deux charges et leur fournir ainsi une énergie inférieure à celle si les deux charges étaient libres. Un exciton est caractérisé par son énergie de liaison E_l qui correspond à l'énergie qu'il faudra apporter au système pour être capable de séparer les deux charges. Cette énergie de liaison est contrôlée en très grande partie par la permittivité diélectrique de milieu, en l'occurrence ici de l'OSC. On trouve deux types d'excitons en fonction de la gamme de permittivité du milieu :

1.3.1.1 Haute ϵ : Exciton de Wannier – Mott

Dans ce cas de figure, le matériau possède une grande permittivité. [33] Cela a pour effet de relâcher la tension de polarisation sur la quasi particule et donc de permettre aux charges de subir moins fortement les effets de la force de Coulomb, qui est inversement proportionnelle à la permittivité. L'énergie de liaison de ce type d'électron est typiquement autour de 0,01 eV. C'est donc un exciton peu lié, ce qui permet aux charges de prendre plus de distance respectivement à son opposé. Les excitons de Wannier-Mott sont donc de grands excitons, leur diamètre étant généralement de l'ordre de quelques centaines d'Angstrom. Ce sont des excitons relativement délocalisés, sur des distances valant beaucoup de fois la distance intermoléculaire. On les trouve principalement dans les semi-conducteurs inorganiques.

1.3.1.2 Faible ϵ : Exciton de Frenkel

Le matériau possède ici une faible permittivité, cela veut dire que les contributions du champ électrique lié à l'exciton restent localement confinées. [34] Si le champ est fortement localisé sur le couplage entre les deux charges, alors celles-ci sont fortement soumises aux forces d'attraction électrostatique. Il en résulte un exciton avec une énergie de liaison élevée, comprise généralement entre 0,1 et 1 eV. On aura donc ici des charges fortement liées, peu facilement séparables ce qui donnera un diamètre d'exciton assez faible, de l'ordre de quelques Angstrom. Il s'agit donc d'excitons assez localisés, sur un site moléculaire généralement. C'est le type d'exciton que l'on retrouve généralement dans les semi-conducteurs organiques.

1.3.1.3 Déplacements des excitons

Dans les OSC, la constante diélectrique est généralement assez faible comparée aux SC ou à d'autres matériaux conducteurs. Les excitons généralement créés sont alors souvent des excitons de Frenkel avec une énergie de liaison assez élevée, entre 0,1 et 0,5 eV, et fortement localisés aux sites moléculaires dû à la relativement faible interaction entre molécule. Ces excitons ont un temps de vie lié à leur relaxation, c'est à dire à la désexcitation de l'électron jusqu'à la HOMO. Cette désexcitation est aussi appelée recombinaison de l'exciton car elle correspond à la réunion des deux charges de signes opposés.

Les excitons sont des quasi particules neutres qui sont insensibles au champ électrique mais qui peuvent diffuser dans les couches de matériau en suivant le gradient de concentration. On distingue deux différents modes de transport des excitons dans les OSC :

- Le transfert Forster

Le transport Forster est un mécanisme spatial de transfert d'énergie. Il repose sur une interaction dipôle-dipôle et nécessite un recouvrement suffisant du spectre d'émission de la première molécule avec le spectre d'absorption de la seconde molécule. [35] (Figure I.11)



Figure 1-11 : Schéma simplifié du mécanisme de transfert Förster [32]

C'est un transfert qui voit son taux décroître avec la distance selon R^{-6} . Il peut donc prendre effet sur des distances assez élevées, typiquement entre 1 et 5 nm. À la fin du transfert, la molécule 1 retrouve donc son état fondamental et la molécule 2 va être en mesure de passer l'exciton s'il ne se recombine pas.

- Le transfert Dexter

Le transport Dexter est un mécanisme de liaison de transfert d'électron. Dans ce cas, l'électron excité de la molécule 1 peut se déplacer jusqu'à LUMO de la molécule 2, et un trou de la HOMO de la molécule 2 (celui permettant la conservation de spin) est transporté jusque celle de la molécule 1. [36] (Figure I.12)



Figure I.12 : Schéma simplifié du mécanisme de transfert Dexter [32]

C'est un transfert qui voit son taux décroître exponentiellement avec la distance inter-sites. Il ne prend donc effet que si les molécules sont proches, une distance de l'ordre du nanomètre. À nouveau on constate avec ce mécanisme que la molécule 1 retrouve son état fondamental.

1.3.2 Recombinaison de l'exciton, émission des composés organiques

L'absorption d'un photon permet l'excitation d'un électron si l'énergie de ce photon est cohérente avec l'énergie du gap du semi-conducteur. Se faisant, un exciton est créé, et cet exciton peut se recombiner, c'est à dire que l'électron excité va regagner son état fondamental. Ainsi, en se recombinant l'exciton va émettre un photon d'énergie équivalente au gap (s'il s'agit d'une recombinaison radiative, autrement il émettra des phonons par exemple).

Le rayonnement émis est caractéristique de l'OSC car l'énergie du photon émis (donc la longueur d'onde du rayonnement) est liée au gap. Il est donc possible de se servir de cette émission pour caractériser un matériau. On parle de luminescence. On en distingue deux types, la photoluminescence et l'électroluminescence. La photoluminescence a lieu lorsque l'exciton est créé via l'absorption d'un photon et qu'il se recombine radiativement. L'électroluminescence a lieu lorsque les charges sont injectées dans le semi-conducteur via

des électrodes. [37] Les deux charges sous l'action du champ électrique vont arriver en voisinage l'une de l'autre et créer l'exciton. Cet exciton pourra alors se recombiner radiativement. Ce phénomène est observé pour la première fois en 1963, suite à l'étude d'un cristal d'anthracène avec des trace de tétracène soumis à un champ électrique continu de plusieurs centaines de volts, où le spectre d'émission concordait avec le spectre de photoluminescence de l'anthracène. [38] C'est le principe utilisé par tous les dispositifs électroniques d'émission lumineuse, comme la diode électroluminescente. (LED) La différence entre ces deux mécanismes vient alors de la manière dont est créé l'exciton qui amènera l'émission. Sauf cas particulier ou phénomènes extérieurs au matériau, les spectres d'émission en électroluminescence et photoluminescence sont sensiblement les mêmes pour un même matériau. Ces deux techniques de caractérisation des OSC sont présentées ultérieurement.

1.3.3 Caractérisation des émissions

Pour caractériser et quantifier la réponse d'un matériau à ces mécanismes d'émission, il existe différentes formes de caractérisation du rendement. On cherche à établir une valeur plutôt quantitative de l'efficacité du matériau ou du dispositif.

1.3.3.1 Photoluminescence (PL)

Cette technique consiste en l'excitation du matériau émetteur, qu'il soit sous forme de couche mince, ou qu'il soit en solution. Cette excitation est un rayonnement d'énergie fixée par l'utilisateur en accord avec les valeurs d'absorption pertinentes du matériau. Ce rayonnement est produit différemment en fonction des spectromètres, soit à partir d'un laser, soit à partir d'une lampe dont on va sélectionner la longueur d'onde via un monochromateur. En absorbant le rayonnement, l'OSC va s'exciter, puis se désexciter suivant le mécanisme décrit juste précédemment. Cette désexcitation nous permet d'obtenir des informations sur le matériau, comme la forme générale de son spectre d'émission. Cette forme nous donnera alors son maximum d'émission et les maxima secondaires éventuels, sa largeur de spectre ou encore une intensité relative. Les résultats d'une mesure PL, en intensité notamment, sont très dépendant des paramètres expérimentaux utilisés. Alors pour une comparaison d'intensité, il faut veiller à travailler dans les mêmes conditions expérimentales pur toutes les mesures. C'est pourquoi la plupart des spectres de PL seront normalisés quand l'intensité n'entre pas dans l'étude.

Il convient succinctement d'introduire le rendement quantique de photoluminescence (PLQY) :

$$\Phi_{QY} = \frac{\textit{Photons émis}}{\textit{Photons absorbés}} = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}} \quad (6)$$

Avec k_R le taux de recombinaisons radiatives, et k_{NR} le taux de recombinaisons non-radiatives. On a alors $k = k_R + k_{NR}$ le taux total de désexcitation. Pour être capable de quantifier la distribution de recombinaisons radiatives ou non, on peut alors faire une photoluminescence résolue dans le temps pour trouver k , et en déduire les contributions via le PLQY. [39] Cette grandeur est présentée juste rapidement car elle n'est jamais utilisée dans cette thèse,

l'équipement nécessaire ne se trouvant pas au laboratoire, elle ne peut être envisagée en routine.

1.3.3.2 Électroluminescence (EL)

Comme pour son pendant en PL, l'électroluminescence consiste en la recombinaison d'un exciton, c'est à dire la relaxation d'un électron jusqu'à la HOMO. La nature de l'excitation est différente cependant de la PL, dans ce cas, l'électron n'est pas promu depuis la HOMO jusqu'à la LUMO. Il est directement injecté dans la LUMO depuis une électrode, et le trou est lui aussi directement injecté dans la HOMO depuis l'autre électrode. On a donc pas une EL qui est propriété d'une couche mince ou d'une solution, mais propriété d'un dispositif. Pour caractériser cette émission il faut alors appliquer un champ électrique entre les électrodes qui vont injecter les charges de signes opposés. Ces dernières vont migrer et se recombinaison au sein du dispositif. Il faut ensuite extraire du dispositif les photons émis pour leur utilisation.

1.3.3.3 Efficacités des émissions

Les émissions, pour être mises en perspective, doivent être exprimées dans des grandeurs ayant du sens et permettant la comparaison. Il existe plusieurs unités pour quantifier l'émission de lumière. La plus répandue est certainement la luminance qui s'exprime en candéla par mètre carré (cd.m^{-2}). Elle est très répandue certainement à cause des premières applications de l'émission dans les OSC, c'est à dire l'éclairage et l'intégration à des écrans. Pour ces applications, directement en contact avec l'œil humain, il faut prendre en compte la sensibilité de notre vision. C'est exactement ce que fait la quantification de l'intensité lumineuse en candéla, qui s'adapte à la vision sensible de l'œil dans les gammes autour du vert (520-580 nm) et moins sensibles aux bords de l'échelle de longueur d'onde. Cela veut dire que la puissance d'un dispositif émise par unité d'angle solide et par unité de surface sera pondérée à un facteur de proportionnalité en fonction de la couleur de l'émission, avec un facteur plus important dans le vert. C'est cette unité qui est utilisée pour les applications d'éclairage et d'affichage.

Il existe d'autres unités pour le flux lumineux, faisant appel à la puissance notamment, en watt par mètre carré (W.m^{-2}), c'est l'irradiance. C'est une unité qui est utilisée pour des applications autres que celles précédemment citées, comme les lasers, ou dans des gammes de longueur d'onde d'émission autres que celles du visible.

En plus de simplement savoir quantifier l'émission, il est aussi intéressant de pouvoir quantifier la capacité du dispositif à convertir le courant électrique en flux de photons, donc de calculer un rendement. On trouve deux types de rendement, un plus spécifique qui est pratique pour comparer deux dispositifs similaires dans leur nature d'émission, et l'autre pratique quand il faut comparer deux rayonnements de longueur d'onde différente.

Les premiers de ces indicateurs d'efficacité sont les rendements en puissance et en courant. Le premier présenté est le rendement en puissance. Il consiste à comparer la puissance optique délivrée par le dispositif avec la puissance électrique fournie au dispositif ; Ce rendement s'écrit donc :

$$\eta_P = \frac{P_{Lum}}{P_{Elec}} = \frac{L \cdot \pi \cdot S}{U \cdot I} \quad (7)$$

où L est la luminance en cd.m^{-2} , S la surface d'émission de la source en m^2 , U la tension appliquée entre les électrodes en Volts et I le courant qui traverse le dispositif en Ampère. Il s'exprime en lumen par Watt (Lm.W^{-1}). Il représente la capacité du dispositif à convertir la puissance électrique qu'on lui fournit en puissance optique sous forme de rayonnement.

Le deuxième est le rendement en courant, qui permet de corrélérer la valeur du courant nécessaire pour obtenir un certain nombre de recombinaison. Il se calcule simplement en faisant le rapport entre l'intensité lumineuse et le courant associé à cette intensité :

$$\eta_C = \frac{I_{Lum}}{I} = \frac{L \cdot S}{I} \quad (8)$$

Il s'exprime en candéla par Ampère. Ce rendement, facile à mettre en place et adapté aux expériences de comparaison que nous ferons, sera celui privilégié. Il n'est malheureusement pas celui privilégié par la littérature.

Le deuxième type d'indicateur permet une comparaison sur tout le spectre d'émission de différents dispositifs, et cela même si leurs spectres ne sont pas les mêmes. Il faut pour cela s'affranchir de l'expression en candela qui pondère les différentes longueurs d'onde.

Le premier rendement dans cette catégorie est le rendement quantique interne (IQE), qui s'exprime en % et qui est le rapport entre le flux d'électrons parcourant le dispositif et le flux de photons créés par recombinaison radiative dans l'émetteur :

$$IQE = \frac{\Phi_{\text{Électrons injectés}}}{\Phi_{\text{Photons créés}}} \quad (9)$$

On trouve aussi un autre indicateur, le plus fréquemment utilisé pour comparer les différents dispositifs émetteurs dans la littérature, qui est le rendement quantique externe (EQE), qui s'exprime en %.

Cette grandeur exprime le rapport entre le flux d'électrons injecté dans le dispositif et le flux de photons en sortant :

$$EQE = \frac{\Phi_{\text{Électrons injectés}}}{\Phi_{\text{Photons sortants}}} \quad (10)$$

Ce rendement est particulièrement utile car il permet de caractériser les propriétés géométriques et d'architecture des dispositifs. En effet, c'est le nombre de photons sortants qui est pris en compte, ce rendement permet alors de se rendre compte des pertes. Ces pertes peuvent provenir de réabsorption dans le matériau ou de contraintes d'architecture comme des réflexions provoquant des pertes par guide d'onde ou des absorptions par des électrodes. Il est donc par définition inférieur ou égal à l'IQE pour un même dispositif. Ce rendement peut être optimisé en travaillant notamment sur l'architecture et la photonique. Il n'est cependant pas aisé à mettre en place. Il faut pouvoir intégrer toute la lumière émise dans l'espace sur tout le spectre. Il faut donc récolter l'émission dans une sphère d'intégration.

1.4 Les différents types d'OSC

Les semi-conducteurs organiques présentent donc nécessairement une conjugaison, c'est à dire un réseau d'orbitales latérales délocalisées, sous la forme d'une alternance de liaison simple et de liaison double. La grande différence quant au type de semi-conducteur que l'on peut trouver réside surtout dans la taille de ceux-ci.

1.4.1 Petites molécules

La première classe de semi-conducteur organique est celle des petites molécules. Ce sont des entités de petites tailles, et faibles masses molaires. (Figure I.13) Cette différence fondamentale avec les polymères leur donne accès à des techniques de dépôt supplémentaires, et notamment l'évaporation sous vide en plus de la voie liquide. On peut retrouver aussi, comme pour d'autres semi-conducteur hybride ou inorganique une méthode de dépôt alliant la synthèse à partir de précurseurs organiques. [40]

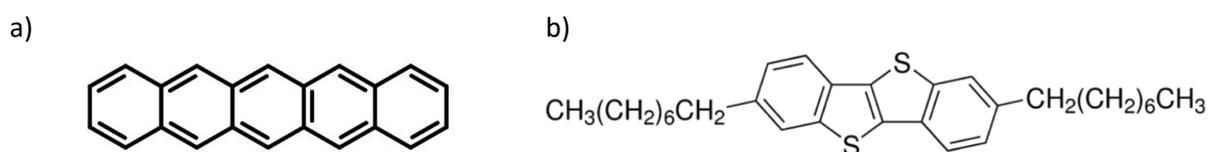


Figure I.13 : Structure moléculaire de petites molécules couramment utilisées comme semi-conducteur organique : a) le pentacène ou b) le C₈-BTBT

Ainsi, les petites molécules vont pouvoir former des films relativement ordonnés et cristallins. Ce qui permet une bien meilleure mobilité de charges [41] dans les petites molécules donc des applications dans les dispositifs plus pertinentes quand il y a besoin de réponse rapide aux sollicitations. Une limite cependant réside dans le fait que les petites molécules peuvent former, aux faibles épaisseurs, des films non homogènes en îlots ce qui impactera négativement les mobilités des porteurs.

1.4.2 Les polymères

On trouve aussi comme semi-conducteurs organiques les polymères semi-conducteurs. Les polymères sont des macromolécules de longues tailles composées d'un motif élémentaire, le monomère, qui se répète le long de la chaîne polymère. (Figure I.14) Ce sont donc des composés de grande masse molaire. Ils auront tendance à former des systèmes peu ordonnés, dans le meilleur des cas polycristallins.

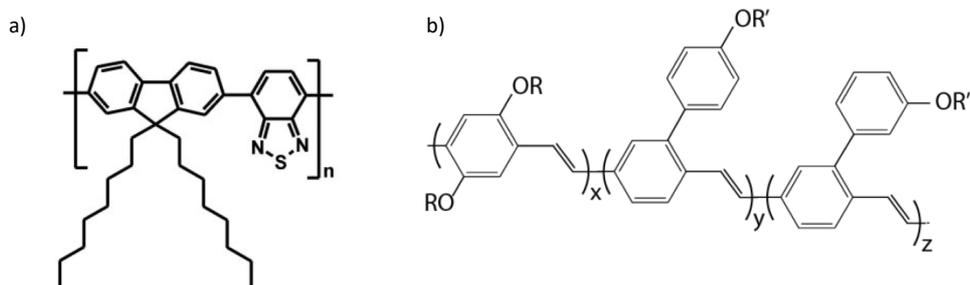


Figure 1.14 : Structure moléculaire de polymères couramment utilisés comme semi-conducteur : a) le poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) ou b) le SuperYellow

De par leur longues structures, entraînant des masses molaires importantes, les polymères ne seront généralement pas déposés en couche mince par un procédé d'évaporation sous vide. Ils seront souvent déposés en procédé voie liquide. En effet, ils peuvent être relativement solubles dans des solvants organiques. Pour gagner en solubilité les chimistes peuvent notamment les fonctionnaliser en modifiant leurs chaînes latérales. On trouve comme technique de dépôt par voie liquide l'enduction centrifuge (ou « spin-coating ») [42], l'impression par jet d'encre [43], le tirage [44] ou encore la sérigraphie [45]. Ce type de dépôt rend les polymères organiques particulièrement pertinents pour des applications demandant des procédés industrialisables et à bas coûts.

On trouve dans cette famille des composés appelés oligomères, qui ont la particularité de répéter des motifs élémentaires mais sur de plus petites longueurs de chaîne.

La première partie de ce chapitre a exposé les principales caractéristiques fondamentales des semi-conducteurs organiques. Les principales propriétés liées au transport de charges mais aussi à l'interaction avec les rayonnements ont été présentées. La suite de ce rapport va alors présenter l'intégration de ces matériaux au sein de dispositifs photoniques pour tirer parti de ces propriétés présentées précédemment.

2. Ingénierie des dispositifs en électronique organique

Avec l'apparition des semi-conducteurs sont apparues les premières applications de ces matériaux. Prenant partie des caractéristiques de ces matériaux, on trouve des dispositifs utilisant les propriétés de conduction contrôlée de charges via l'injection de charges libres avec le transistor organique à effet de champ (OFET). On trouve aussi des dispositifs tirant avantage de l'interaction lumière-matière au sein de ces matériaux, autant dans l'absorption avec les photodétecteurs organiques (OPD) et le photovoltaïque organique (OPV), qu'avec l'émission et les diodes organiques électroluminescentes (OLED).

2.1 OFET

L'OFET est un dispositif tripolaire utilisant les semi-conducteurs comme matériaux actifs pour leurs propriétés électroniques. C'est une brique fondamentale de l'électronique moderne, faisant partie de la plupart des circuits électroniques fabriqués. Il est utilisé principalement pour ses propriétés de commutation qui lui permettent d'agir comme un interrupteur en appliquant un potentiel sur l'une de ses électrodes. Ce mécanisme est

expliqué dans la première partie du développement sur l'OFET. Il est aussi cependant un outil de caractérisation puissant dans la mesure où les informations données par son comportement renseignent sur les propriétés intrinsèques des différents matériaux utilisés. Ces paramètres caractéristiques sont explicités dans un second temps de cette partie introductive.

2.1.1 Principe et fonctionnement

Le transistor à effet de champ est un dispositif électronique tripolaire. (Figure I.15) C'est à dire qu'il est constitué de trois électrodes appliquant des potentiels différents. On trouve la source, l'électrode d'où sont émises les charges majoritaires et le drain, l'électrode où les charges sont collectées. On trouve enfin la grille, qui est l'électrode qui va servir à moduler le courant traversant le transistor via la tension appliquée depuis cette électrode. On trouve ensuite un film de semi-conducteur qui sert au transport des charges et qui est évidemment en contact interfacial avec les électrodes. Cette couche de semi-conducteur est aussi en contact avec le diélectrique.

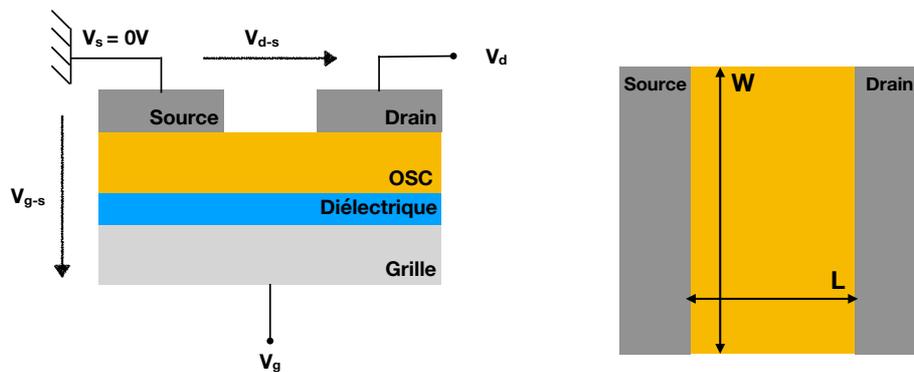


Figure I.15 : Schéma générale de la structure d'un transistor à effet de champ et grandeurs géométriques caractéristiques du canal

Pour faire fonctionner un transistor, on va donc appliquer une différence de potentiel entre les électrodes de source et de drain, cette tension va engager un flux de porteur de charge et va donc créer un courant. Lorsqu'aucune polarisation n'est appliquée sur la grille du dispositif, mais uniquement entre les deux électrodes source et drain, le courant résultant, appelé courant off, doit être faible, généralement autour du picoampère. (On le voudra même souvent le plus faible possible, négligeable) En effet, les semi-conducteurs organiques ne sont pas de bons conducteurs intrinsèques à température ambiante, disposant de trop peu de charges libres en raison de leur gap assez important. C'est pourquoi il faut être en mesure d'injecter des charges dans le semi-conducteur en nombre suffisant dans le canal de transport. C'est le but de la polarisation de grille couplée au diélectrique, cet empilement jouant le rôle de capacité, sur le principe d'une capacité MIS (Métal/Isolant/Semi-conducteur). [1] En appliquant un potentiel sur la grille, on va pouvoir accumuler les charges à l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur. C'est à cette interface que se situe ce canal de transport de charge. Ainsi l'état de cette interface joue un rôle déterminant dans les propriétés de transport du transistor. Ce canal est caractérisé par deux valeurs géométriques, sa longueur L et sa largeur W .

Plusieurs types d'accumulation de charge sont possibles en fonction du potentiel appliqué. Le type P qui nécessite d'avoir la grille polarisée négativement. Alors dans ce cas, on va avoir une accumulation de charges positives à l'interface OSC-diélectrique. Au contraire, lorsque la grille est polarisée positivement, on note une accumulation de charges négatives à l'interface, on aura alors un type d'accumulation appelé N. Ce mécanisme est présenté en figure I.16. C'est le signe de V_{gs} qui détermine alors généralement le type de conduction que l'on aura dans notre semi-conducteur. La valeur de V_{gs} détermine la densité de charge du canal.

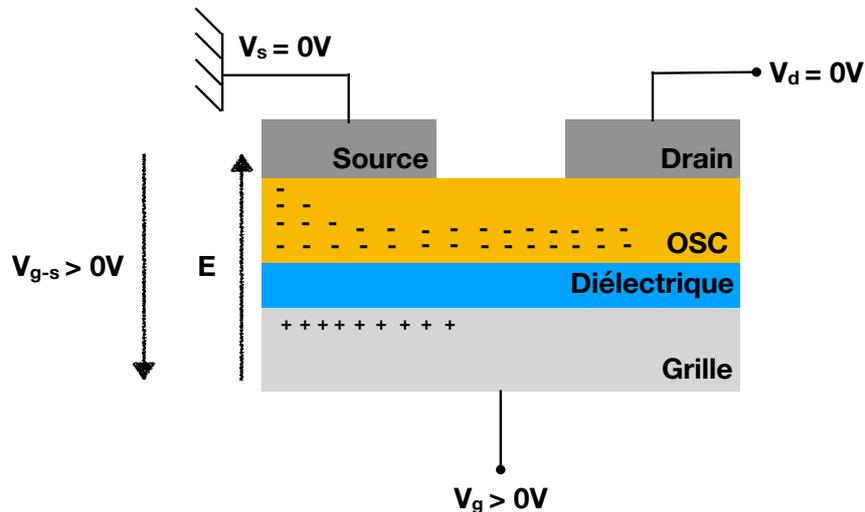


Figure I.16 : Régime d'accumulation N dans un transistor à effet de champ

Le principe de fonctionnement est illustré avec un transistor de type N, comme précédemment.

D'abord, $V_{gs} > 0V$, ce qui attire des charges négatives dans le canal. Une tension V_{ds} est alors appliquée. Ainsi la différence de potentiels entre les deux électrodes contacts entraîne un déplacement de charge, donc un courant, appelé courant de drain I_d . Ce courant croît linéairement lorsque V_{ds} augmente aux faibles valeurs. C'est le régime linéaire.

Ensuite, V_{ds} continue de croître et on arrive donc à $0V < V_{gs} < V_{ds}$, ce qui donne à nouveau la différence $(V_g - V_s)$ positive et inchangée, la densité de charge accumulée à l'interface n'a donc pas été modifiée. Mais la différence $(V_{gs} - V_{ds})$ est maintenant négative. Cela veut dire que les charges négatives sont repoussées aux endroits de répartition du potentiel négatif, notamment aux abords du drain. Ainsi, lorsque $V_{ds} = V_{gs}$, on a le pincement du canal, les charges arrivent à peine au drain, et avec V_{ds} dépassant V_{gs} on crée une zone de déplétion, c'est à dire que les charges négatives sont repoussées du canal. Le courant I_d passe alors d'une évolution linéaire à un plateau. C'est le régime de saturation.

Dans le cas d'un OFET de type P, le raisonnement est respectivement le même avec des tensions négatives.

2.1.2 Architectures

Si les composants d'un transistor restent les mêmes, plusieurs géométries d'OFET existent, c'est à dire plusieurs manières d'agencer l'empilement des couches. Il est possible de jouer sur la place des électrodes S et D appelées contacts et sur la place de l'électrode de grille. Ces quatre structures, ayant chacune leurs avantages et leurs inconvénients, se trouvent en figure I.17. Si l'on s'intéresse à la place de la grille dans un premier temps, on va distinguer

deux architectures, l'une appelée « grille basse » (BG) où l'électrode de grille sera présente sous tout le dispositif. L'autre est appelée « grille haute » (TG), et dans ce cas l'électrode de grille est au-dessous du transistor, en dernière couche de l'empilement.

La BG présente des désavantages importants, l'un d'entre eux et qu'il laisse le semi-conducteur libre en surface, et donc potentiellement soumis aux effets de traces résiduelles de contaminants. Un autre désavantage concerne plus l'intégration des dispositifs en ingénierie de circuit, il s'agit du fait que la grille est commune à tous les transistors. Cela peut poser problème dans l'optimisation de la diminution du courant de fuite, qui correspond au courant non désiré circulant entre la grille et la source.

La TG est utilisée pour permettre d'isoler chaque composant dans un ensemble de circuiterie, elle est aussi assez utile pour « encapsuler » le semi-conducteur et ainsi le protéger des pollutions extérieures. Elle a ainsi permis l'étude de OSC non-stable a atmosphère ambiante. Elle est utilisée pour réaliser des capteurs à base de molécules organiques. [46] Mais sur cette architecture, une étape critique est le dépôt du diélectrique s'il est obtenu via des précurseurs en procédé voie liquide car il est déposé directement sur l'OSC. Il faut donc s'assurer de la compatibilité des solvants. Mais même pour les techniques de dépôt par évaporation, il faut s'assurer de ne pas endommager la couche d'OSC avec des hautes températures ou des vitesses de dépôt pouvant abîmer la couche active.

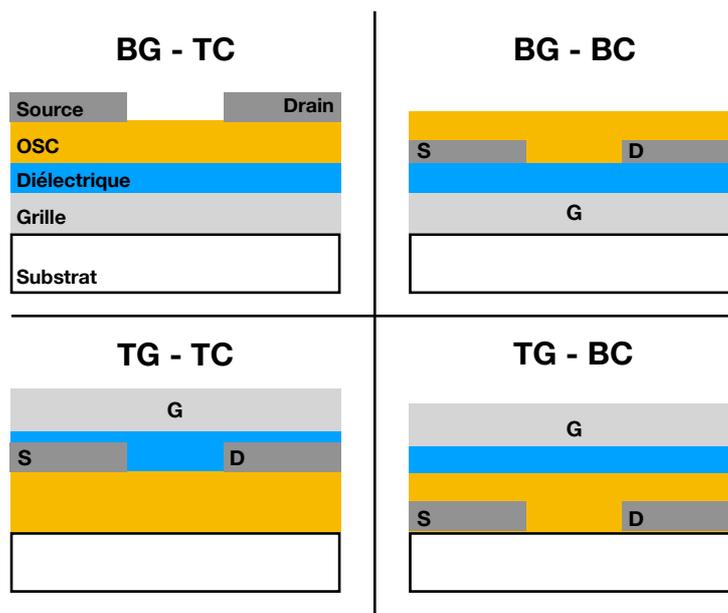


Figure I.17 : Les quatre architectures classiques d'un OFET (BG : Bottom Gate, TG : Top Gate, BC : Bottom Contact, TC : Top Contact)

En ce qui concerne la place des contacts, on trouve à nouveau deux structures.

La première voit les contacts se placer en bas par rapport à la couche de semi-conducteur, structure « contacts bas » (BC) Cette géométrie présente le très grand avantage de pouvoir photolithographier les contacts. En effet, directement sur le diélectrique ou sur le substrat on ne craint pas les problèmes de résine et de solvant et on ne risque alors pas d'endommager ces couches. Cela présente un très grand avantage de reproductibilité des contacts et donc des dimensions du canal, ce qui sera important dans le traitement des paramètres comme expliqué par la suite. Mais cela est très utile aussi pour atteindre des résolutions de canal bien inférieures (en dessous du μm) à ce que pourrait permettre un dessin d'électrode via

évaporation sous vide au travers d'un pochoir (autour de quelques dizaines de μm au minimum). Certaines équipes ont cependant réussi à descendre autour du μm avec cette technique. [47] Cependant, la structure BC présente des performances moins bonnes en termes de mobilité de charge ou de résistances de contacts que la structure avec les « contacts hauts » (TC). [48-49] Ces différences de performances peuvent s'expliquer par un problème de morphologie. Comme vu précédemment par rapport aux interfaces entre matériaux, l'énergie de surface joue un rôle important dans l'agencement moléculaire des matériaux. Alors en déposant le SCO sur les contacts en position basse, une rupture de l'unité de structure peut apparaître en particulier aux abords de l'électrode. [50-51] Comme le montrent par exemple les travaux de Gupta *et al.*

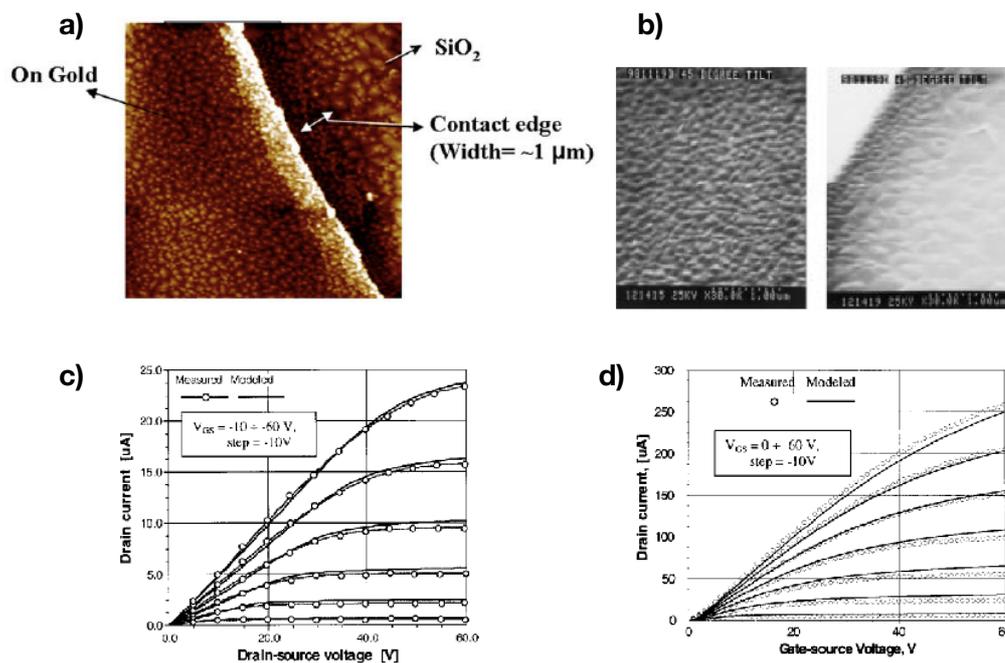


Figure 1.18 : Influence de la place des contacts dans un OFET : a) Morphologie d'une couche de pentacène déposée sur une architecture BC avec des électrodes d'or [51] [50] et différence de comportements électriques pour des OFET en c) TC et d) BC [49]

On peut en effet constater qu'une différence de croissance a lieu lors du dépôt de l'OSC sur des contacts bas si on compare la morphologie de l'OSC déposé sur le canal et sur les électrodes. La cristallisation ici dans le cas de la figure 1.18 du pentacène sur électrode d'or montre dans toutes les études des cristaux de plus petites tailles ou moins réguliers sur les abords de l'électrode ou sur elle qu'au centre du canal. L'énergie de surface de l'or impacte donc fortement la croissance des OSC et l'irrégularité due à la marche de l'électrode entraîne des cristallisations irrégulières. Ce faisant, on observe des cristaux plus petits et donc plus de joints de grains ou d'imperfections possibles. Ces particularités affectent la mobilité comme observé dans le modèle MTR en étant vecteurs de piège. Ceci entraîne aussi la perte de la linéarité aux faibles V_{gs} qui sera discuté plus en aval. On peut voir sur la figure 1.18 – c et – d les différences de comportement à faible tension de grille dans le cas des contacts hauts et contacts bas respectivement. Notamment dans le cas de la structure BC le caractère non-linéaire du courant à faibles tensions, signe d'une injection rendue difficile. Ces effets peuvent cependant être diminués par la fonctionnalisation de l'interface entre métal et OSC via des

intercouches comme des SAMs par exemple. [52] De plus, dans le cas des petites molécules notamment, l'homogénéité des dépôts de OSC à faibles épaisseurs n'est pas forcément assurée, ce qui peut entraîner une surface de contact réelle moins importante que la valeur théorique, ce qui réduirait les performances. Alors que dans le cas des TC, l'évaporation du métal recouvre entièrement l'OSC et permet même une interdiffusion dans certains cas. Ces différences d'injections peuvent aussi expliquer les différences de performances.

2.1.3 Courbes caractéristiques

Dans un transistor, deux paramètres sont susceptibles de varier pour l'expérience, la tension de grille V_g et la tension de drain V_{ds} . On trouve donc deux courbes I-V caractéristiques du transistor, chacune faisant varier une tension en gardant l'autre constante, qui comportent chacune des informations liées au transistor ou au matériau.

- Courbe de transfert

La courbe de transfert est le suivi du courant de drain tel qu' $I_d = f(V_g)$ à V_{ds} constant. Elle permet de remonter à des paramètres, présentés par la suite, tels que la mobilité transistor, le rapport On/Off, l'hystérèse ou encore la tension de seuil. On peut représenter une caractéristique de transfert dans chacun des régimes de fonctionnement présentés précédemment en jouant sur le V_{ds} fixé. En fixant une tension de drain faible devant celle de grille, on aura une courbe de transfert dans le régime linéaire, sinon on l'aura dans le régime de saturation.

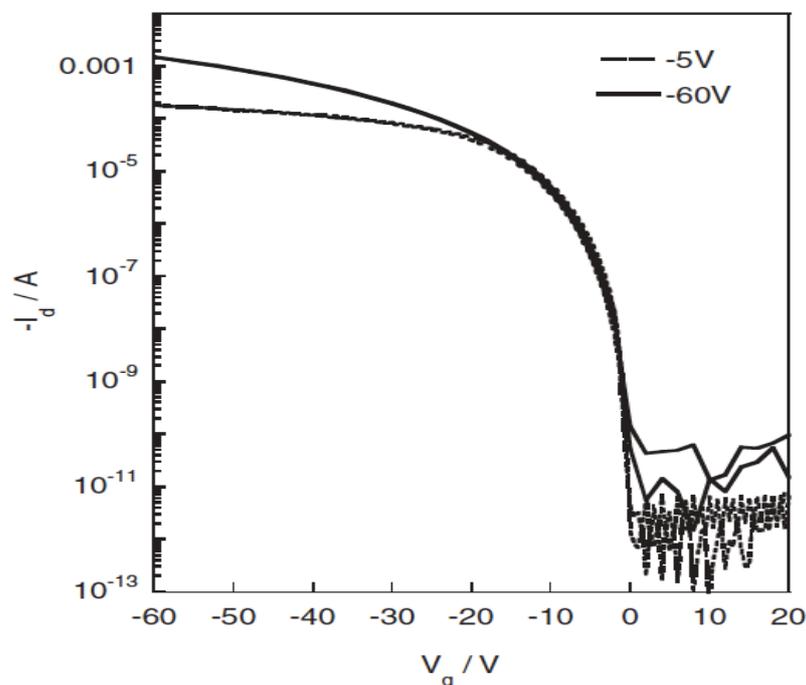


Figure I.19 : Courbe de transfert d'un OFET utilisant le C_{10} -DNTT en régime de saturation en trait plein et en régime linéaire en tirets. [53]

- Courbe de sortie

La courbe de sortie est le suivi du courant de drain tel qu' $I_d = f(V_{ds})$ à V_g constante. Généralement une courbe de sortie est présentée avec plusieurs balayages de V_{ds} correspondant à des V_g différentes comme représenté en figure 20. Elle permet de visualiser avec précision la transition de régime de fonctionnement, mais aussi de remonter aux valeurs de résistance de contacts ou de qualifier qualitativement les phénomènes d'injection.

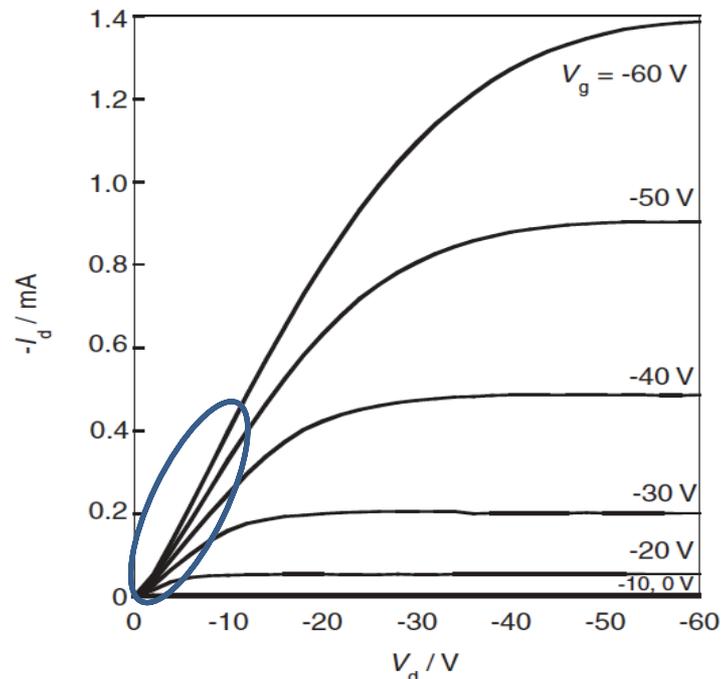


Figure 1.20 : Courbe de sortie d'un OFET utilisant le C_{10} -DNTT à plusieurs valeurs de V_g . [53]

On retrouve bien ici la transition entre les deux différents régimes précédemment évoqués. Aux faibles valeurs de tensions de drain par rapport aux tensions de grille, on a un comportement linéaire d'évolution du courant (entouré bleu), notamment dans le cas des bonnes injections. Puis avec la tension de drain augmentant vers la tension de grille, on atteint un plateau qui correspond au pincement du canal et sa saturation.

2.1.4 Figures de mérite des transistors

2.1.4.1 Mobilité

La mobilité μ est une grandeur qui caractérise la vitesse déplacement des charges dans le semi-conducteur en fonction du champ électrique qui le traverse. C'est plus exactement un facteur de proportionnalité entre les deux selon $\vec{v} = \mu \vec{E}$. La mobilité nous indique donc la facilité qu'ont les charges à se déplacer dans le matériau. C'est certainement le paramètre le plus étudié dans les OFET tant il conditionne les applications futures possibles du dispositif. C'est une caractéristique propre au matériau dans le sens où chaque matériau montrera une mobilité différente en fonction de sa structure. Mais on ne peut pas dire qu'il s'agisse d'une valeur vraiment intrinsèque au OSC car la mobilité dépendra beaucoup de la structure du transistor. En effet, que ce soit les résistances de contact, les dipôles d'interface avec le diélectrique, ou encore la rugosité des différentes couches constituant l'OFET, le dispositif

influence la mobilité. On peut presque alors considérer la mobilité comme caractéristique du transistor plus que du matériau.

Le traitement mathématique de la mobilité se fait suivant l'*approximation du canal graduel* (« gradual channel approximation ») [54] Ce traitement est relativement idéal dans la mesure où il ne prend aucunement compte des facteurs présentés précédemment, notamment la résistance de contact et de canal. Cette approximation est valide dans l'hypothèse d'un champ électrique bien plus fort entre la source et la grille qu'entre le drain et la source. C'est une condition assurée géométriquement quand la longueur du canal est bien supérieure à l'épaisseur d du diélectrique (et du reste de l'empilement qui est généralement constitué de couches minces). Un rapport tel que $L/d > 10$ est au moins suffisant pour valider l'hypothèse, et c'est un rapport généralement observé dans les OFETs. La densité de charge introduite est alors dépendante de V_g . Elle est donnée par l'équation suivante :

$$Q = -C_{dielec} \cdot (V_g - V(x)) \quad (11)$$

Avec x la distance dans le canal depuis la source jusqu'au drain. Cependant, dans le calcul des charges libres il faut prendre en compte la tension de seuil qui permet d'obtenir la condition de bande plate. On obtient alors :

$$Q_{mob} = -C_{dielec} \cdot (V_g - V(x) - V_{th}) \quad (12)$$

On connaît le courant crée par le flux de charges libres dans le semi-conducteur :

$$I_d = \mu \cdot Q_{mob} \cdot W \cdot E(x), \text{ avec } E(x) = -\frac{dV}{dx} \quad (13)$$

Ici I_d est donc le courant de drain, circulant dans le canal entre la source et le drain, μ est la mobilité des charges dans le semi-conducteur exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, W est la largeur du canal. En remplaçant alors la densité de charges mobiles par son expression, on trouve :

$$I_d \cdot dx = \mu \cdot C_{dielec} \cdot (V_g - V(x) - V_{th}) \cdot W \cdot dV \quad (14)$$

En émettant une nouvelle hypothèse qui considère la mobilité comme indépendante du potentiel appliqué $V(x)$ (soit le potentiel entre les contacts), on peut intégrer l'expression précédente, entre 0 et L la longueur du canal, et entre 0 et V_{ds} le potentiel appliqué entre les contacts. On a alors :

$$\int_0^L I_d \cdot dx = \mu \cdot C_{dielec} \cdot W \cdot \int_0^{V_{ds}} (V_g - V(x) - V_{th}) \cdot dV \quad (15)$$

Ce qui donne :

$$I_d = \frac{W}{L} \cdot \mu \cdot C_{dielec} \cdot \left[(V_g - V_{th}) \cdot V_{ds} - \frac{1}{2} V_{ds}^2 \right] \quad (16)$$

Cette équation est valide dans le régime linéaire d'évolution du courant en considérant $V_{ds} \ll V_{gs}$. Or quand on arrive dans le régime de saturation, il faut prendre en compte les effets de pincement du canal, qui saturent le courant et ne lui permettent plus d'évoluer selon l'expression précédente. Dans le régime de saturation, le courant associé est celui qui vaut

pour la valeur effective maximum de V_{ds} ressenti, qui correspond à la valeur de pincement, soit quand $V_{ds} = (V_g - V_{th})$. On obtient alors le courant de saturation suivant :

$$I_{d,sat} = \frac{W}{2L} \cdot \mu \cdot C_{dielec} \cdot (V_g - V_{th})^2 \quad (17)$$

Alors de ces deux expressions du courant dans les deux régimes de fonctionnement du transistor, on peut extraire les mobilités de charge dans le transistor :

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_{dielec} \cdot W \cdot V_{ds}} \cdot \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \quad (18)$$

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{C_{dielec} \cdot W} \cdot \left(\frac{\partial \sqrt{I_d}}{\partial V_g} \right)^2 \quad (19)$$

Ainsi ces données peuvent être extraites des courbes de transfert.

2.1.4.2 Tension de seuil

Pour les MOSFET avec SC inorganique, la tension de seuil correspond à la tension à laquelle on observe l'inversion forte du canal, et donc la possibilité de transporter des charges. Dans un OFET, on ne fonctionne pas sur un mécanisme d'inversion, mais d'accumulation, il faut donc donner une autre définition de cette tension. On considère alors la tension de seuil comme la tension à partir de laquelle un courant significatif apparaît entre source et drain, c'est à dire quand on à combler les pièges et apporter suffisamment de charges libres au matériau pour conduire un courant décent dans le canal. On cherchera à obtenir une tension de seuil la plus basse possible car elle correspond à la mise en fonctionnement du transistor en canal ouvert, donc plus le seuil est bas, moins le transistor nécessite d'énergie. Elle dépend de nombreux facteurs comme par exemple la morphologie, ou les dipôles d'interface au niveau du diélectrique, soit la quantité de pièges de charges. [55-56]

On l'extrait de la courbe de transfert en traçant la racine du courant de saturation $I_{d,sat}$ en fonction de V_g , on en prend la tangente et la tension de seuil correspond à la tension à laquelle cette tangente s'annule, soit quand elle coupe l'axe des abscisses (figure I.21).

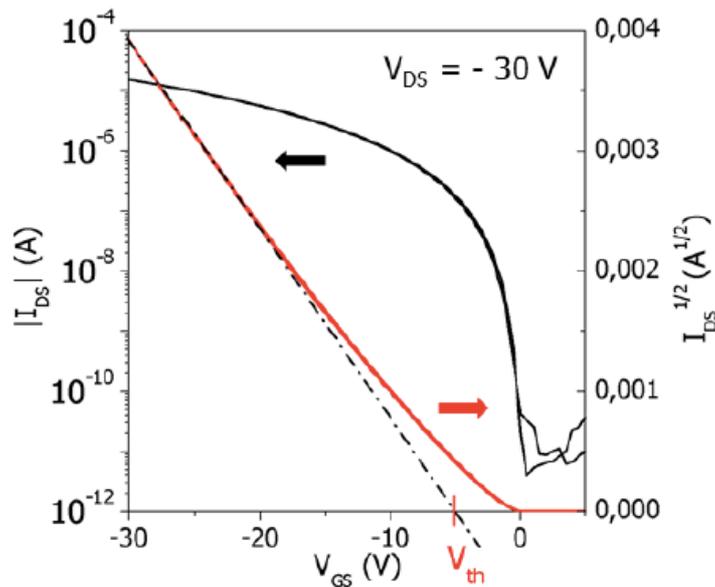


Figure I.21 : Principe de détermination du V_{th} à partir d'une caractéristique de transfert [57]

Cette tension de seuil est donc fortement dépendante de la température. En effet la densité de pièges actifs est dépendante de la température, augmentant généralement lorsque la température diminue. Il est possible alors de lier une estimation de la densité de pièges à l'interface avec la variation de la tension de seuil par rapport à la température suivant l'équation suivante :

$$N_{it} = \frac{C_{diel}}{k_B \cdot q} \frac{\partial V_{Th}}{\partial T} \quad (15)$$

2.1.4.3 Le rapport On/Off

Le courant I_{off} correspond au courant circulant dans le transistor sans qu'il ne soit polarisé à la grille. C'est à dire lorsque le canal n'est pas encore ouvert, que la tension de grille n'a pas atteint de la tension d'allumage (V_{on}). Il est dû à un courant de volume dans la mesure où le canal n'est pas séparé du reste du semi-conducteur, des charges mobiles venant surtout d'impuretés peuvent créer un courant à un V_{ds} donné. Il est également dû à un courant de fuit du transistor. On le veut idéalement nul mais dans la réalité il est toujours présent.

Le courant I_{on} correspond au maximum du courant de drain en fonctionnement.

Alors le rapport I_{on}/I_{off} donne un renseignement sur la qualité du transistor à pouvoir distinguer son régime de fonctionnement de son régime de repos. Plus ce rapport est important, plus le transistor fonctionne avec une bonne capacité de transfert. On cherche donc à maximiser ce rapport. On peut le faire en jouant le courant ON en modifiant notamment la géométrie du transistor. [58] On peut aussi diminuer I_{off} , et dans ce cas il s'agira d'avoir le semi-conducteur le plus purifié possible pour diminuer le courant de volume [59-60], d'améliorer la qualité du diélectrique ou d'améliorer la séparation des couches en minimisant au maximum le recouvrement potentiel entre semi-conducteur et grille. [61]

2.1.4.4 L'hystérèse

L'hystérèse qualifie la différence de comportement du transistor lors d'un balayage aller-retour en tension. Elle est donnée par la différence de tension de seuil entre l'aller et le retour.

Ce paramètre est caractéristique de transistor avec des particularités d'interfaces au niveau du canal, comme des dipôles, des rugosités, qui vont faire office de piège. Moins il y a d'hystérèse, meilleur est le transistor car cela est signe de bonne qualité des interfaces et des couches de l'empilement de la structure.

Les propriétés principales des OFETs ont donc été abordées dans cette partie. Ces considérations nous permettent de définir les axes de travail pour améliorer les performances d'un OFET. Parmi ces travaux on trouve l'amélioration de la mobilité, l'optimisation des interfaces pour diminuer les tensions de seuil et les hystérèses ou encore augmenter le rapport On/Off pour avoir une meilleure commutation.

Après les transistors, nous pouvons nous intéresser à un autre dispositif photonique qui nous servira pour ce travail de thèse, l'OLED.

2.2 OLED

Les OLEDs sont un deuxième type de dispositif dont le principe repose sur les propriétés semi-conductrices des matériaux. Elles reposent sur le principe électronique d'une diode, mais en plus utilisent les propriétés optiques des semi-conducteurs, et notamment leurs capacités à émettre des photons lors de la recombinaison d'un exciton.

2.2.1 Principe de fonctionnement

Le fonctionnement des OLED repose sur la recombinaison radiative des excitons au sein d'un semi-conducteur. Elles fonctionnent comme des diodes, même s'il n'y a pas de jonction PN à proprement dit. Dans une OLED, l'asymétrie de potentiel est assurée par la différence des travaux de sortie des électrodes alors que dans une LED elle est assurée par la jonction PN.

Ainsi les porteurs de charges sont injectés aux deux électrodes, la cathode pour les électrons et l'anode pour les trous. Sous l'effet du champ électrique imposé au dispositif par la polarisation, les charges migrent à travers la structure pour arriver au semi-conducteur émetteur (figure 1.22). Une fois dans la couche active, les charges se retrouvent confinées, elles forment alors un exciton. Cet exciton va pouvoir se recombiner et émettre un photon.

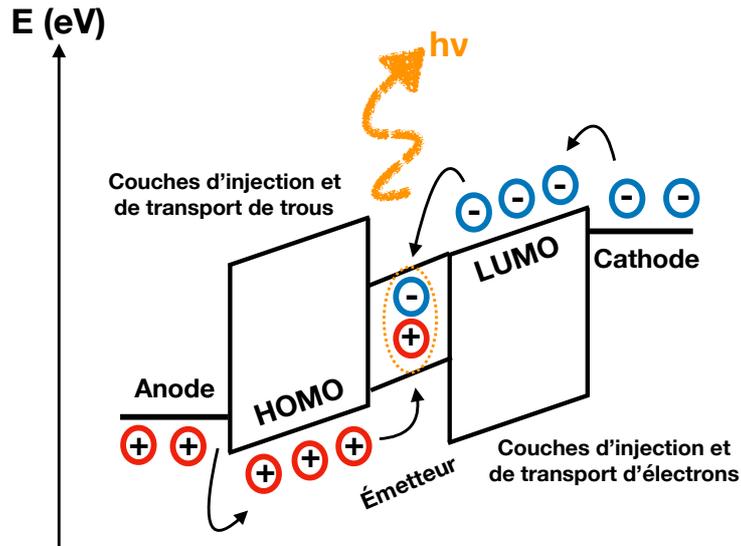


Figure I.22 : Schéma simplifié de fonctionnement d'une OLED

La sélection de l'OSC déterminera la couleur d'émission de l'OLED par la largeur de la bande interdite. Le comportement électrique de l'OLED, donné par sa caractéristique I-V, est décrit par de nombreux paramètres tels que son seuil, son efficacité et même sa stabilité. Ces paramètres dépendent de nombreux facteurs comme l'architecture, mais aussi les matériaux utilisés ou encore la qualité des interfaces.

2.2.2 Architecture et ingénierie de couches

Les OLED sont des diodes, elles sont donc des dispositifs dipolaires, avec une électrode cathodique d'où viennent les électrons et une électrode anodique d'où viennent les trous. Entre ces deux électrodes, la structure de l'OLED consiste en un empilement de couche d'injection de charge, de transport de charge, de blocage de charge et au milieu de l'empilement, la couche de semi-conducteur émetteur, qui va émettre la lumière (figure I.23).

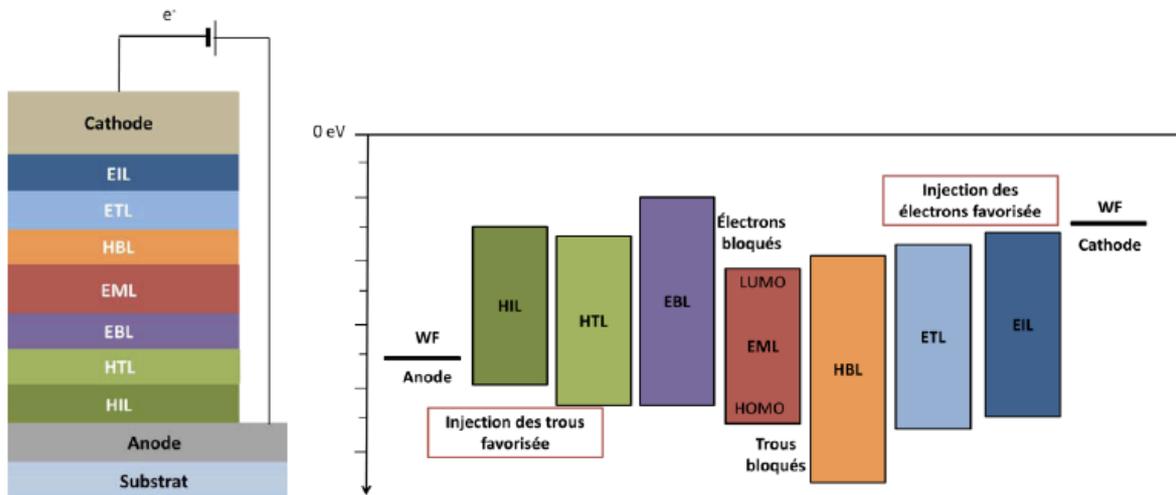


Figure I.23 : Structure de l'empilement d'une OLED et diagramme énergétique simplifié général d'une OLED [62]

Une OLED est donc une succession de couches avec chacune leurs propriétés et leur intérêt dans le fonctionnement d'une OLED. En effet, l'équilibre des propriétés de conduction des charges de chacun des matériaux utilisés n'étant pas les mêmes pour les trous ou les électrons, de même que la corrélation énergétique pour l'injection de charge n'étant pas toujours optimal, il est important d'utiliser des matériaux qui permettront d'équilibrer le dispositif et d'avoir une efficacité maximale. On utilise alors trois catégories de matériaux aux comportements adaptés pour répondre aux problématiques liées à la géométrie.

- Couche d'injection

Comme il a déjà été discuté précédemment, pour que l'injection des charges dans un matériaux depuis un métal soit bonne, il faut une bonne adéquation des niveaux d'énergie à l'interface métal/OSC. C'est à dire le travail de sortie de l'anode proche de la HOMO du matériaux, et respectivement avec sa LUMO pour la cathode. Or cette condition n'est pas toujours remplie avec le OSC émetteur qui nous intéresse. Il est donc utile de trouver des matériaux dont les bandes engagées dans l'injection soient proches des travaux de sortie des électrodes. Ce faisant, l'injection des charges sera facilitée dans le dispositif.

On trouve comme bonne couche d'injection, autant des petites molécules, que des polymères avec le plus utilisé, le PEDOT-PSS [63] ou encore des oxydes. Cette couche peut avoir une grande influence sur la stabilité et l'efficacité de l'OLED. [64]

- Couche de transport

Là encore il s'agit de trouver des matériaux ayant des niveaux d'énergie adaptés pour faire la transition entre la couche d'injection et la couche émissive. Le but dans ce type de structure est de trouver des empilements pouvant présenter une « cascade énergétique », c'est à dire des niveaux énergétiques successivement proches pour former une sorte d'escalier jusqu'à la couche souhaitée (figure 1.27). Une autre contrainte peut résider dans le fait que les couches de transport nécessitent des paramètres de mobilité assez bons pour assurer un transport des charges efficace malgré l'ajout de couche. Cette couche a un impact non négligeable sur les paramètres d'opération de l'OLED, et notamment sur les tensions de seuil et d'allumage mais aussi sur la durée de vie de l'OLED. [65]

- Couche bloquante

Le mécanisme d'émission de lumière dans une OLED repose sur la recombinaison de l'exciton, donc sur la réunion des deux porteurs de charges que sont les électrons et les trous. Pour tirer le meilleur du dispositif il faut donc que le maximum de trous puisse rencontrer le maximum d'électrons dans la couche émissive. Or, un nombre important de charges, une fois dans la couche émissive, passent la couche et continuent vers l'électrode opposée pour participer au courant de fonctionnement de la diode. Ces charges sont donc perdues pour l'émission. L'objectif des couches bloquantes va être d'opposer une barrière de potentiel assez grande pour empêcher que les charges ne quittent la couche émissive. Le matériau bloquant aura une HOMO profonde pour bloquer les trous, ou une LUMO assez haute pour bloquer les électrons. Dans la pratique, bon nombre de couche de transport font aussi office de couche bloquante.

Dans le cadre de ce travail de thèse, on peut s'intéresser particulièrement à un dernier procédé d'optimisation de l'efficacité d'une OLED, il s'agit de la structure intégrant une cavité de résonance.

- Résonateur et cavité optique

La seconde méthode d'optimisation de l'efficacité concerne plus l'architecture que les matériaux. Elle consiste à se servir de la géométrie particulière de l'OLED. Ce dispositif ayant sa structure comprise entre deux miroirs dont un au moins qui est transparent, peut présenter une configuration de cavité résonante. Le phénomène de résonance apparaît quand lors de la création d'onde lumineuse dans une structure, toute la lumière ne peut s'en échapper, mais une partie est réfléchiée dans le dispositif par un miroir semi-réfléchissant tel que pourrait être une des deux électrodes. Sur le principe de l'interférométrie de Fabry-Perrot, les paramètres géométriques de la cavité vont influencer sur les interférences destructives ou constructives et donc favoriser des longueurs d'ondes au profit d'autres longueurs d'onde. Cette sélection se fait sur les dimensions de la cavité optique, qui doivent être cohérentes avec les longueurs d'onde que l'on veut amplifier selon la relation $L = m \cdot \frac{\lambda}{2n}$ avec L la longueur de la cavité optique, m l'ordre de la résonance, n l'indice optique et λ la longueur d'onde de l'onde mise en jeu. [66] De nombreuses OLED se servent déjà de ce principe pour améliorer leurs performances, ou encore pour avoir un meilleur contrôle de leurs propriétés optiques par l'affinage des spectres d'électroluminescence. [67]

Les principes de fonctionnement d'une OLED ont donc été rapidement abordé dans cette partie. De même, les manières d'optimiser les performances de l'OLED ont été vues. Ces développements, autant sur les OFETs dans la partie précédente, que sur les OLED dans cette partie vont nous permettre de discuter de la structure qui utilise l'ensemble de ces propriétés, le transistor électroluminescent.

2.3 Les Transistors Électroluminescents Organiques (OLET)

2.3.1 Définition, historique et intérêt

Un transistor électroluminescent est un dispositif électronique qui combine en sa seule structure les propriétés de l'OFET et de l'OLED. En effet, l'OLET dispose des propriétés d'émission de lumière de l'OLED, et des propriétés de transfert du courant contrôlé en tension de l'OFET. C'est un composant électronique dont l'étude est relativement récente, la première démonstration du pouvoir émetteur d'un transistor a été faite en 2003 par A. Hepp *et al.* [68] L'émission d'un transistor avec le tétracène comme matériaux de transport a été observée. Le tétracène émet lors du fonctionnement du transistor une lumière verte (figure 1.24).

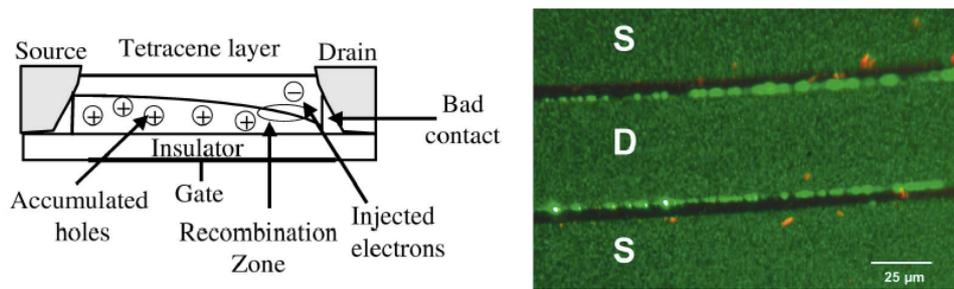


Figure 1.24 : Principe du fonctionnement supposé de l'OLET par Hepp et al, et photo de l'émission de leur dispositif [68]

Le mécanisme alors supposé dans cet OLET monocouche repose sur les propriétés de transport ambipolaire des molécules organiques comme le tétracène. Il y aurait les porteurs majoritaires, les trous, qui pourraient se recombiner avec les électrons injectés minoritairement à proximité du drain. La faible émission, déplacée aux bords de l'électrode était alors attribuée selon l'équipe à des défauts entre l'électrode et le tetracène. Ces défauts bloqueraient les trous, engendrant une zone de charge d'espace très localisée et qui amèneraient injection d'électrons à cet endroit. Cette hypothèse a ensuite été réfutée par d'autres études comme nous le verrons plus loin.

Cette radiation, bien dans le spectre du visible, dans un structure transistor dont la couche active est organique est la première étape qui a suscité l'intérêt et engagé de nombreuses études sur ce dispositif depuis bientôt 20 ans.

Une telle démonstration a suscité de l'intérêt par rapport au potentiel que pouvait présenter un dispositif capable de combiner les propriétés de deux composants en un seul. En effet, par exemple dans l'imagerie, un pixel d'écran est formé d'une OLED qui va émettre la lumière, et donc définir le pixel. Cette OLED est couplée à un transistor qui va faire office d'interrupteur pour lui permettre de s'allumer ou s'éteindre quand nécessaire (figure 1.25).

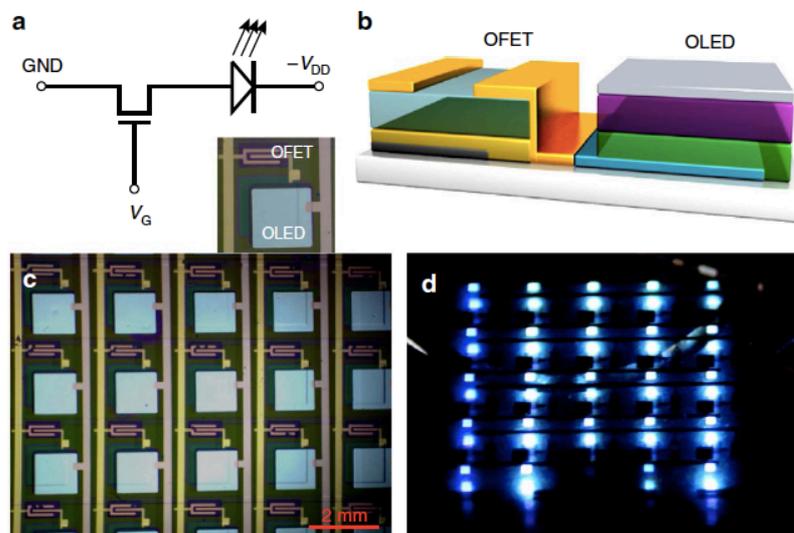


Figure 1.25 : Structure d'un pixel comme l'empilement d'un OFET et d'une OLED avec a) le schéma électrique, b) la représentation schématique des dispositifs, c) la photographie des dispositifs et d) leur fonctionnement [69]

Un intérêt de l'OLET peut résider alors dans la simplification sur l'ingénierie des circuits liée aux technologies d'affichage. L'OLET est un dispositif prometteur aussi dans la course au laser organique qui anime beaucoup de laboratoire depuis des années. En effet, les OLET présentent des densités de courant élevées qui pourraient être pertinentes avec celles requises pour un laser. [70] De plus, l'intégration des OLET dans des structures de type cavité de résonance ne semble pas être une étape insurmontable. [71] Enfin le fait d'être capable de contrôler la zone de recombinaison dans la structure via l'injection de charge permet d'envisager des faibles pertes optiques compatibles avec celles nécessaires pour le fonctionnement laser. [72]

Suite à cette première démonstration du potentiel des molécules pour être intégrés à des dispositifs multifonctions, de nombreuses innovations ont vu le jour, que ce soit sur l'architecture, en jouant sur les multicouches, les contacts, mais aussi sur les matériaux et notamment leurs propriétés de transport, qu'elles soient ambipolaires ou unipolaires. Alors le principe physique de l'OLET va être présenté, suivi des grandes géométries d'OLET créés au cours des recherches sur ce dispositif.

2.3.2 Principe de fonctionnement

Un OLET est donc un dispositif multifonction, qui regroupe les propriétés émissives des OLED avec les propriétés de contrôle du courant des OFET. Pour cela, il fonctionne sur le même modèle d'accumulation qu'un OFET classique. L'OLET est donc un tripôle avec à nouveau une grille, une source et un drain (figure 1.26). Comme dans l'OFET, la grille va permettre de moduler l'accumulation des charges dans le canal, à l'interface diélectrique-OSC.

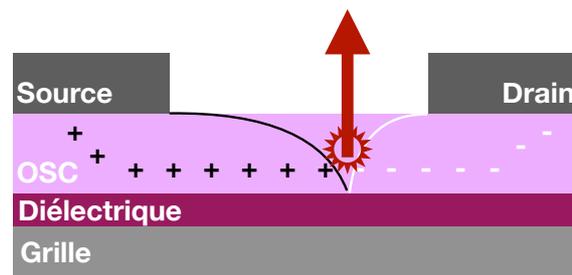


Figure 1.26 : Schéma du mécanisme simplifié de fonctionnement d'un OLET

L'émission dans les OLETs vient de la recombinaison des excitons dans la couche active d'OSC. Un type de charge est injecté depuis la source et une de charge opposée depuis le drain. Les particularités de l'OLET sont que la recombinaison se fait à l'interface des densités de courant de trous et d'électrons dans le canal. On est donc sur une recombinaison bien plus localisée que dans les OLED. Le mécanisme de fonctionnement de l'OLET est le même que celui des OFET, les paramètres importants restent donc les mêmes que ceux cités précédemment, en exploitant les mêmes courbes de transfert et de sortie. On peut ajouter la tension d'allumage optique en plus de celle électrique, qui correspond à la tension à laquelle le dispositif commence à émettre. On retrouve aussi les paramètres liés à l'OLED, avec l'EQE ou encore les spectres d'électroluminescence.

On trouve deux types de fonctionnement dans les OLET, soit un comportement unipolaire, soit un comportement ambipolaire.

- Comportement unipolaire :

Un OLET unipolaire est un OLET dans lequel le type de porteur de charge efficacement transporté par l'OSC est unique. L'autre type de porteur de charge est alors injecté depuis l'électrode de drain. Ces porteurs minoritaires se déplaçant avec difficulté dans la couche active, la recombinaison et donc l'émission sera localisée au niveau de l'électrode de drain.

On trouve deux types de transport unipolaire, le transport unipolaire p, dans lequel les trous sont les porteurs de charge majoritaire dans le canal de l'OLET. On a alors comme pour l'OFET, une polarisation négative de la grille, qui permet d'accumuler les trous dans le canal. Ensuite, on impose une tension V_{ds} négative aussi pour transporter les trous depuis la source jusqu'au drain. On a alors création des excitons dans la région de l'électrode de drain et émission localisée. Le transport unipolaire de type n est le même mais avec les tensions positives.

On peut voir l'exemple du premier OLET fabriqué qui était un OLET unipolaire, basé sur un film mince de tétracène. Les courbes de transfert liées à ce transistor montrent bien un régime unipolaire, de type p. Pourtant on observe une émission, signe que l'on injecte bien des électrons. Suite à l'étude et l'hypothèse qui voudrait que les défauts de contacts soient à l'origine de l'injection des électrons, Santato *et al* ont montré que peu importe la qualité des contacts, l'émission avait toujours lieu, ce qui leur a fait émettre l'hypothèse d'une injection par effet tunnel facilitée des électrons dans le tétracène grâce à un effet de surface de contact.

[73] Cet effet de surface permettrait un alignement des orbitales frontières, abaissant les barrières de potentiel et permettant l'injection des électrons dans la couche mince. Cet effet représente aussi l'une des limites des OLETs unipolaires. Avec une émission aux bords de l'électrode de drain, il y a une grande part de l'émission qui est quenchée par l'électrode. Gehlaar *et al.* en 2008 ont exécuté des simulations pour estimer l'efficacité d'extraction de lumière sur des OLETs avec des électrodes métalliques. Cette efficacité atteignait à peine 10%.

[74] Ainsi, cet effet d'absorption et les moyens de la contourner font partie des enjeux majeurs de travail sur les OLETs unipolaires.

- Comportement ambipolaire

Un OLET est ambipolaire lorsqu'il a la capacité de transporter les deux types de charges en fonction de la tension qui est appliquée sur le dispositif. En théorie, les OSC possèdent une conduction relativement similaire des deux types de charges, dans la pratique ce n'est pas aussi évident, et nombre d'entre eux transportent mieux un type de charge. Le caractère ambipolaire d'un OLET se repère sur sa courbe de transfert (figure I.27) sur laquelle on repère plusieurs régimes d'opération, les régimes de domination, et le régime ambipolaire.

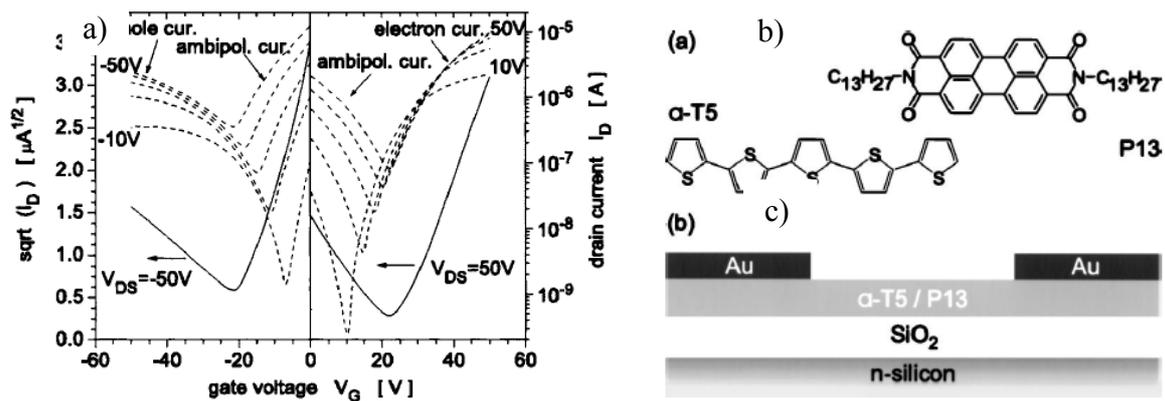


Figure 1.27 : OLET fonctionnant sur un comportement ambipolaire : a) Courbe de transfert de l'OLET, b) Structure des deux petites molécules utilisées en co-évaporation, c) Structure du transistor de l'étude [75]

Le transistor dont est extrait cette courbe de transfert est le premier OLET ambipolaire démontré. Il est un OLET dont la couche active est faite de co-évaporation de N, N8-ditridecylperylene- 3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (P13) et de α -quinque-thiophene (α -5T) qui sont respectivement de bons transporteurs d'électrons et de trous. La couche active est donc un mélange bulk de deux matériaux de qualités de transport opposées, ce qui représente une méthode d'obtention de film ambipolaire, avec le multicouche ou le monocouche intrinsèquement ambipolaire.

- Régime dominé par les électrons

C'est le régime de fonctionnement observé quand $|V_g - V_{Th}| \geq |V_d|$ et que ces deux tensions sont positives. Dans ce fonctionnement, seuls les électrons sont attirés dans le canal à cause de valeurs positives de tension. Ils sont transportés jusqu'au drain où les trous sont injectés. Ils peuvent alors se recombiner pour émettre, localement proche de l'électrode.

- Régime dominé par les trous

Il s'agit d'un régime au fonctionnement tout à fait similaire à celui dominé par les électrons à l'exception du fait que les tensions sont maintenant négatives. À nouveau l'émission y est décalée vers l'électrode, mais celle opposée au régime dominé par les électrons.

- Régime ambipolaire

Le régime ambipolaire est atteint théoriquement lorsque $V_d > V_g - V_{Th} > 0$ ou $V_d < V_g - V_{Th} < 0$. On a donc présence des deux charges dans le canal en même temps dans ce régime. De plus, en jouant finement sur la tension de grille, on sera capable de déplacer l'équilibre de ces courants dans un sens ou dans l'autre, et ainsi déplacer la zone de recombinaison et donc l'émission dans le canal. [76] Par rapport à un OLET unipolaire, on évite donc la limite principale qui est la recombinaison aux abords de l'électrode. On évite donc le quenching par cette dernière de la lumière, et on a donc potentiellement une meilleure efficacité d'extraction de la lumière. [77] La conséquence de ces courants plus équilibrés est qu'ils sont bien moins importants. C'est cependant à ce minimum de courant de fonctionnement, là où les courants de charges opposées sont les plus équilibrés, que l'émission est la plus intense.

On a donc, avec les dispositifs ambipolaires, des OLETs dont les efficacités sont souvent bonnes car le maximum de luminance se trouve au minimum de courant.

2.3.3 Architecture et optimisation

Plusieurs architectures existent parmi les OLETs, jouant sur la multiplication des couches actives, mais aussi sur la place et la nature des électrodes. Chacune de ces structures a sa spécificité et ses avantages qui sont exposés dans la partie suivante :

2.3.3.1 OLET monocouche

Un OLET monocouche est un dispositif composé d'une unique couche mince de matériau actif. Ainsi il peut s'agir d'un OLET avec une couche active de polymères semi-conducteurs, de petites molécules ou encore de monocristaux. Le transport et la recombinaison des charges ont lieu dans une unique couche. C'est une structure qui présente un grand intérêt de simplicité pour sa fabrication.

Pour les transistors ambipolaires, c'est une structure qui peut fonctionner relativement bien, avec des matériaux ambipolaires intrinsèquement [78] (figure I.28 a).

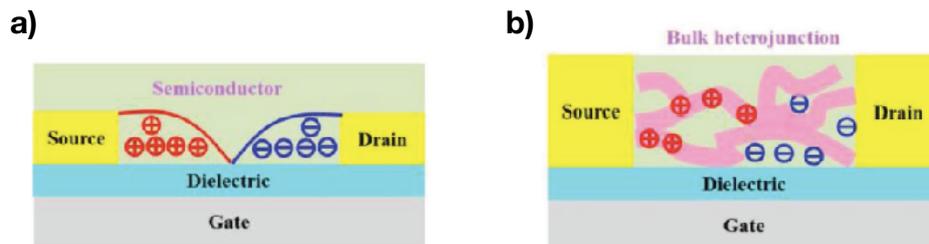


Figure I.28 : a) Structure d'un OLET monocouche ambipolaire intrinsèque, b) Structure d'un OLET ambipolaire monocouche réalisé à partir de co-évaporation [79]

C'est aussi une géométrie qui peut s'utiliser avec un mélange volumique de deux matériaux. [75] Dans ce cas, deux matériaux, un type p et un type n sont co-évaporés en film mince (Figure I.28 b). Il faut cependant faire attention à la bonne adéquation des niveaux énergétiques des deux matériaux pour permettre la création et la recombinaison des excitons. [80]

Ils correspondent en quelque sorte à une première génération d'OLET, leurs limites les empêchant de développer pleinement le potentiel des dispositifs. Ces limites se trouvent surtout dans la faible intensité d'émission de cette géométrie. En effet, l'équilibre des performances électronique et optique n'est pas bon en général dans les matériaux organiques.

2.3.3.2 OLET multicouche

Le but de cette génération d'OLET est de découpler le travail de transport de charge du travail d'émission pour que chaque objectif puisse être fait de manière optimale. On aura alors une géométrie double couche active, avec une couche de transport de charge et une couche d'émission (figure I.29).

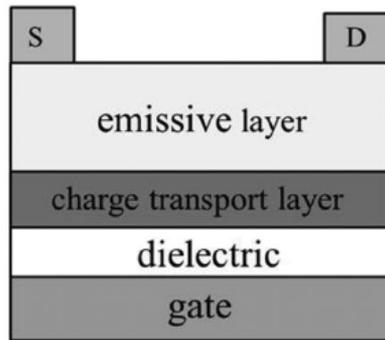


Figure I.29 : Structure générale d'un OLET multicouche [81]

De meilleurs résultats sont observés avec cette structure en termes d'intensité de rayonnement. Ainsi on peut voir par exemple avec l'étude sur le SuperYellow que l'OLET en double couche avec le SY en tant qu'émetteur et le poly(2,5-bis(3-alkylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTT) en tant que couche de transport de trous émet avec une intensité de 2500 cd.m^{-2} . [82] Cette valeur de luminance est supérieure à celle obtenue pour un OLET monocouche de SY, fonctionnant en régime ambipolaire, qui atteignait un peu plus de 300 cd.m^{-2} . [83] Cette différence d'intensité vient certainement des densités de courant différentes, on note plus d'un ordre de grandeur de plus pour le dispositif multicouche par rapport au dispositif monocouche. On peut alors observer l'influence de la couche de transport qui permet effectivement d'apporter plus de charge dans le dispositif, et d'améliorer les mobilités. Là encore le dispositif multicouche montre une mobilité de trous supérieure par plus de deux ordres de grandeur à celle du dispositif monocouche. Cependant, l'efficacité de ces deux dispositifs montrent une meilleure EQE pour le dispositif monocouche. Cette différence vient du fait que les densités de charges sont plus équilibrées dans le monocouche. On voit donc qu'améliorer un paramètre ne veut pas dire tous les améliorer et qu'il faut pouvoir jouer avec l'équilibre de ses propriétés pour en exploiter le meilleur.

Il existe un type d'OLET multicouche appelé hybride dans lequel la couche de transport de charge organique est remplacée par un oxyde métallique, on a donc une structure mélangeant molécule organique et semi-conducteur inorganique. L'intérêt de ces structures réside dans les très bonnes propriétés de conduction des oxydes, avec des oxydes de zinc, d'indium, d'étain. Mais l'avantage des oxydes est aussi d'être déposable en procédé voie liquide, en étant synthétisé en solution via des précurseurs ou en étant solubilisé. C'est un avantage important dans l'optique du développement d'applications bas-coûts des OLET. [84-85]

Le multicouche est aussi utilisé pour obtenir un comportement ambipolaire en superposant une couche de transport de trous et une couche de transport d'électron, et ainsi être capable de transporter les deux types de charge efficacement (figure I.30). Ainsi en 2006, Dinelli *et al* produisent le premier OLET multi couche basé sur ce principe avec le α,ω -dihexylquaterthiophene (DHT4) pour le transport de trous, et le (*N,N'*-ditridecylperylene-3,4,9,10 tetracarboxylic diimide (PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$) [86]

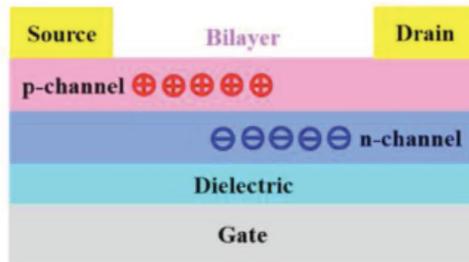


Figure I.30 : Exemple d'OLET multicouche bipolaire [81]

Les OLETs multicouches ne se limitent pas à deux couches mais peuvent augmenter encore leur nombre en ajoutant une couche émissive à un transistor ambipolaire comme cité précédemment, pour arriver à un tricouche, comme l'équipe de Muccini en 2010, ou un système dopant/matrice d'Alq₃/DCM est utilisé comme couche émissive prise en sandwich entre une couche de α,ω -disubstituted-quaterthiophenes avec hexyl (DH-4T) de transport de trous et une couche de α,ω -disubstituted-quaterthiophenes avec perfluorohexyl (DFH-4T) de transport d'électrons. Cette structure permet même de dépasser les valeurs d'efficacité des diodes équivalentes. [80]

Les limitations liées à ces structures sont liées à leur nature multicouche, donc plus difficile à fabriquer. Avec le nombre de couches on augmente aussi le risque de mauvaise corrélation énergétique, ou encore de résistances d'interfaces entre les nombreuses couches. De plus, avec plus de films à traverser, les charges répondent moins rapidement aux demandes de la tension appliquée, leurs propriétés de transfert pouvant être affectées, comme leur rapport ON/OFF. Des solutions d'optimisation existent pour pallier ces limitations, comme pour les OLEDs.

2.3.3.3 Optimisation

Le nombre des optimisations présentées dans cette sous-partie n'est pas exhaustif du tout, seules quelques optimisations importantes et en lien avec ces travaux de thèse sont abordées. On trouve pour les OLET, comme pour les OLED, des optimisations par l'ajout d'intercouches ou un jeu sur les contacts, leur positionnement et leur nature pour améliorer les propriétés.

- Intercouche

Le principe d'émission des OLET étant quasiment similaire à celui des OLED, comme pour ces dernières il est possible d'utiliser des intercouches pour améliorer le taux de création et de recombinaison des excitons, mais aussi des intercouches pour améliorer le transport de charges.

En effet, on peut voir par exemple dans le travail déjà cité de l'équipe d'A. Heeger que leur OLET bicouche à base de SY et PBTBT montre une différence de luminance et d'efficacité importante lorsque lui est ajoutée une couche de polypropylène- co-1-butène (PPCB). [82] Cette couche sert de couche de passivation entre l'OSC de transport et le diélectrique, son but est de combler les pièges de surface présents à cause de l'isolant. La mobilité augmente d'un facteur 300 entre les dispositifs avec et les dispositifs sans PPCB, entraînant les améliorations sur les performances du dispositif. Ainsi dans cette étude, le diélectrique qui est du nitrure de silicium présentait des pièges à charges qui ont été corrigés par la passivation. Les couches de

passivation servent aussi à améliorer les caractéristiques morphologiques des films déposés, en permettant une réduction des rugosités pour améliorer le dépôt. [87]

On trouve à nouveau les couches de blocage. Elles servent comme pour les OLED à diminuer le courant de fonctionnement du dispositif en bloquant les charges. En bloquant les charges dans le dispositif, le but est d'améliorer le taux de recombinaison. La position de ces couches bloquantes dans les dispositifs, ainsi que leurs effets sont encore l'objet de peu d'études malgré leur grand potentiel pour améliorer les performances des OLET. [88-89]

- Contacts non-planaires et asymétriques

Avec les OLET monocouches est arrivé le problème de la réponse du courant aux sollicitations de la tension. Les charges devant traverser plusieurs couches, leur transport en est affecté et donc les performances des transistors. Les contacts hauts, comme discutés précédemment sont plus intéressants car directement sur l'OSC, améliorant ainsi l'injection de charges. Mais dans un OLET, où les deux charges doivent être injectées, dans des couches différentes, avoir les deux contacts au même niveau n'est plus aussi pertinent. C'est pourquoi des équipes ont envisagé de décaler respectivement les contacts de niveau. Ainsi on aura la source, qui injecte les charges adaptées à la couche de transport, et le drain, qui injecte l'autre type de porteur (figure 31 a) et b)). Rost *et al* ont ainsi démontré la pertinence de la non planéité dans les performances d'un OFET ambipolaire avec comme idée déjà de l'intégrer à une structure OLET. [90] Les deux couches p et n agissant comme deux couches d'accumulation et de transport de charge. Ullah *et al* ont appliqué cette technologie à un OLET en fonctionnement, avec des résultats évidents sur l'influence positive des contacts non-planaires, autant sur la luminance que sur l'efficacité (figure I.31 c) d) et e)).

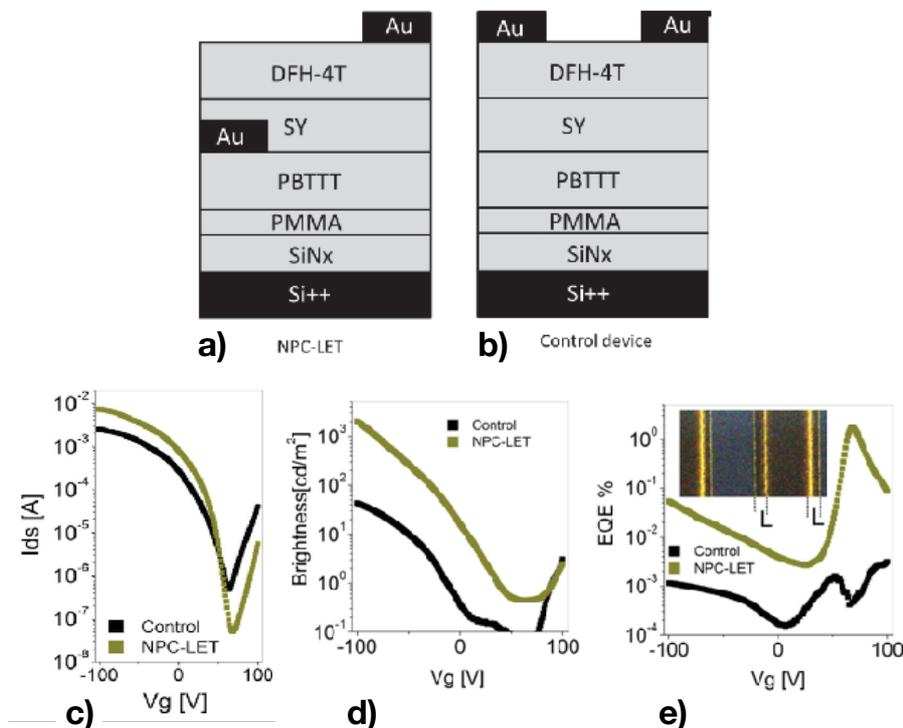


Figure I.31 : Structure de l'OLET multicouche avec les contacts a) non-planaires, b) planaires, c) comparaison des courbes de transfert, d) comparaisons des luminances, e) comparaisons des efficacités [90]

Les limites de ce genre de structure se situent dans la complexité de fabrication de l'architecture, en effet les contacts doivent être évaporés séparément.

Une autre optimisation possible sur les électrodes est d'adapter le contact au type de charge injecté. C'est une technique déjà employé dans les OLED, où cathode et anode sont faites de matériaux différents. [91] Dans le cas des OLET ça voudra dire choisir des matériaux dont le travail de sortie sera cohérent avec les HOMO ou LUMO des matériaux en contacts, généralement la couche de transport et la couche émissive, pour faciliter l'injection des charges. [92-93] Plus généralement, s'agira alors de prendre des métaux à faibles travaux de sortie pour injecter les électrons, et à plus forts travaux de sortie pour les trous.

Il est possible aussi d'ajouter au contact une couche d'injection, de dopage et de transport, qui va servir à diminuer la résistance de contact et l'OSC et faciliter le transfert de charge. On trouve autant des oxydes comme l'oxyde de molybdène (MoO_3) pour les trous ou le carbonate de césium (Cs_2CO_3) pour les électrons [94], que des couches auto-assemblées (SAM) [95] ou encore des sels comme le fluorure de lithium. [96]

- OLET à faible tension d'opération

Pour limiter la consommation des OFETs, des OLEDs et par conséquent des OLETs, il est nécessaire de les faire fonctionner à faible tension. Cette tension d'opération est liée au problème d'injection des charges dans la structure, de mobilité et d'accumulation. Ce fonctionnement à faible tension est donc contrôlé par les intercouches d'injection et de transport comme vu précédemment, mais principalement par le diélectrique de la structure dans les cas des transistors. La plupart des transistors utilisant des diélectriques à base de silicium comme les oxydes de silicium ou les nitrures de silicium, mais aussi des diélectriques à faibles constantes diélectriques comme les polymères, fonctionnent sur des tensions assez élevées, allant jusqu'à 100V de manière générale. [97-99]

Alors pour diminuer cette tension d'opération, l'utilisation de diélectrique à haute constante diélectrique, dit high- k . La capacité d'un diélectrique plan est donnée par la relation :

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (16)$$

Avec d qui est la distance entre les deux électrodes, A l'aire de l'électrode, ϵ_0 la constante diélectrique du vide et ϵ_r la permittivité diélectrique relative du matériau.

Ainsi certaines études ont discuté des performances d'OLET avec des diélectriques particuliers, comme des polymères comme le PVA [100] ou encore avec du (P(VDF-TrFE-CFE)) [101] On voit alors des tensions d'opération divisées quasiment par 10, avec des transistors fonctionnant autour des 10V.

3. Conclusion

Ce premier chapitre a apporté les principes de base des concepts et des technologies qui seront mis en jeu dans la suite de ce travail de thèse. Les propriétés des semi-conducteurs organiques ont dans un premier temps été présentées, en dissociant celles concernant l'électronique avec l'origine et le déplacement des charges de celles concernant l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement. L'intégration du semi-conducteur au sein de

différentes structures photoniques a ensuite été discutée pour arriver à un état de l'art sur les transistors électroluminescents. Les différentes études et optimisations ont été abordées pour permettre de justifier les choix qui seront faits dans le chapitre suivant. Ce chapitre abordera le choix des structures et des matériaux pour remplir nos objectifs, mais aussi la manière dont est fabriqué un OLET.

Positionnement du sujet de thèse :

Les enjeux de l'électronique organique à l'heure actuelle sont multiples, ils concernent autant l'amélioration des performances des dispositifs pour se rapprocher autant que possible de l'électronique inorganique que les procédés de fabrication que l'on veut toujours plus simples et moins coûteux. Ces enjeux concernent aussi la découverte de nouvelles applications pour ces composants, en tête de liste le laser organique pompé électriquement. Ce travail de doctorat s'articule autour de ces grands thèmes. En effet, les OLETs sont des découvertes récentes, qui demandent tout un travail de recherche et d'optimisation dont les autres dispositifs ont depuis le temps bénéficié. On a donc cherché une architecture efficace pour notre OLET, et des travaux d'optimisations de cette structure ont été menés pour améliorer les performances de l'OLET. Ces optimisations, loin d'être faites au hasard, puisent leurs nécessités dans les éventuelles applications de l'OLET. Ces améliorations peuvent, par leurs effets, permettre une meilleure compréhension des phénomènes en jeu dans la structure et envisager de se rapprocher d'applications jusque-là inaccessibles aux dispositifs utilisant la technologie des semi-conducteurs organiques.

Références :

- [1] H. Mathieu, H. Fanet ; *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Dunod Sciences Sup, 2009 ; ISBN 978-2-10-051643-8
- [2] Kieper, P. "Comparison of the electronic band structures of metals, semiconductors and insulators"
- [2] P. Colinge, C.A. Colinge ; *Physics of Semiconductor Devices*, Kluwer Academic Publishers, 2002 ; ISBN 1402070187
- [3] Mulliken, Robert S. "Chemical bonding." *Annual review of physical chemistry* 29.1 (1978): 1-31.
- [4] Chiang, Chwan K., et al. "Electrical conductivity in doped polyacetylene." *Physical review letters* 39.17 (1977): 1098.
- [5] J. Ballet : Contribution à la réalisation de composants électroniques organique à base de poly(3octylthiophene), Thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse, 2006.
- [6] C.Kittel, *Physique de l'état solide*, 7ème ed, Dunod, 1998 ; ISBN 978-2100032679
- [7] Marmont, Patrick, et al. "Improving charge injection in organic thin-film transistors with thiol-based self-assembled monolayers." *Organic Electronics* 9.4 (2008): 419-424.

- [8] Karl, N., et al. "Fast electronic transport in organic molecular solids?." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 17.4 (1999): 2318-2328.
- [9] A. Miller and E. Abrahams, "Impurity conduction at low concentrations," *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 3, pp. 745–755, 1960
- [10] Jung, S. "Physically-Based Compact Modelling of Organic Electronic Devices", Thèse de doctorat École polytechnique, 2016
- [11] Le Comber, P. G., and W. E. Spear. "Electronic transport in amorphous silicon films." *Physical Review Letters* 25.8 (1970): 509.
- [12] Horowitz, Gilles. "Charge transport in polycrystalline organic field-effect transistors." *Solid State Phenomena*. Vol. 80. Trans Tech Publications Ltd, 2001.
- [13] Horowitz, Gilles, Mohsen E. Hajlaoui, and Riadh Hajlaoui. "Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors." *Journal of Applied Physics* 87.9 (2000): 4456-4463.
- [14] Kalb, Wolfgang, et al. "Structure–performance relationship in pentacene/Al₂O₃ thin-film transistors." *Synthetic Metals* 146.3 (2004): 279-282.
- [15] Kymissis, Ioannis, C. D. Dimitrakopoulos, and Sampath Purushothaman. "High-performance bottom electrode organic thin-film transistors." *IEEE Transactions on Electron Devices* 48.6 (2001): 1060-1064.
- [16] Shankar, Karthik, and Thomas N. Jackson. "Morphology and electrical transport in pentacene films on silylated oxide surfaces." *Journal of materials research* 19.7 (2004): 2003-2007.
- [17] Mott, Nevill Francis. "Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor." *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Vol. 34. No. 4. Cambridge University Press, 1938.
- [18] Chakrapani, V. "Semiconductor junctions, solid-solid junctions." *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, eds G. Kreysa, KI Ota, and RF Savinell (New York, NY: Springer) 1893 (1882).
- [19] Scott, J. Campbell. "Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21.3 (2003): 521-531.
- [20] Suemori, Kouji, et al. "Threshold voltage stability of organic field-effect transistors for various chemical species in the insulator surface." *Applied Physics Letters* 91.19 (2007): 192112.
- [21] Kraft, Ulrike, et al. "Fluoroalkylphosphonic acid self-assembled monolayer gate dielectrics

for threshold-voltage control in low-voltage organic thin-film transistors." *Journal of Materials Chemistry* 20.31 (2010): 6416-6418.

[22] Fontaine, P., et al. "Octadecyltrichlorosilane monolayers as ultrathin gate insulating films in metal-insulator-semiconductor devices." *Applied physics letters* 62.18 (1993): 2256-2258.

[23] Abbas, Mamatimin, et al. "Water soluble poly (1-vinyl-1, 2, 4-triazole) as novel dielectric layer for organic field effect transistors." *Organic electronics* 12.3 (2011): 497-503.

[24] Hauffman, Tom, et al. "Study of the self-assembling of n-octylphosphonic acid layers on aluminum oxide." *Langmuir* 24.23 (2008): 13450-13456.

[25] Kulkarni, Sneha A., and Kunjukrishna P. Vijayamohan. "Interfacial behavior of alkyltrichlorosilane monolayers on silicon: Control of flat-band potential and surface state distribution using chain length variation." *Surface science* 601.14 (2007): 2983-2993.

[26] Jedaa, Abdesselam, et al. "The impact of self-assembled monolayer thickness in hybrid gate dielectrics for organic thin-film transistors." *Organic Electronics* 10.8 (2009): 1442-1447.

[27] Zhang, Ying, et al. "Influence of gate dielectrics on the performance of single-layered organic transistors and bi-layered organic light-emitting transistors prepared by the neutral cluster beam deposition method." *Journal of Applied Physics* 109.8 (2011): 084503.

[28] Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (8), 605–625.]

[29] Salzmann, Ingo, and Georg Heimel. "Toward a comprehensive understanding of molecular doping organic semiconductors." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 204 (2015): 208-222.

[30] Sakai, Nobuya, et al. "Adduct-based p-doping of organic semiconductors." *Nature Materials* (2021): 1-7.

[31] Hwang, Jaehyung, and Antoine Kahn. "Electrical doping of poly (9, 9-dioctylfluorenyl-2, 7-diyl) with tetrafluorotetracyanoquinodimethane by solution method." *Journal of applied physics* 97.10 (2005): 103705

[32] Mikhnenko, Oleksandr V., Paul WM Blom, and Thuc-Quyen Nguyen. "Exciton diffusion in organic semiconductors." *Energy & Environmental Science* 8.7 (2015): 1867-1888.

[33] Wannier, Gregory H. "The structure of electronic excitation levels in insulating crystals." *Physical Review* 52.3 (1937): 191.

[34] Frenkel, Jacov. "On the transformation of light into heat in solids. I." *Physical Review* 37.1 (1931): 17.

- [35] Dexter DL, **Knox RS**, Förster T. "The Radiationless Transfer of Energy of Electronic Excitation between Impurity Molecules in Crystals" *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*. 34 (1969)
- [36] Dexter, David L. "A theory of sensitized luminescence in solids." *The journal of chemical physics* 21.5 (1953): 836-850.
- [37] Pope, M. and Swenberg, C. E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, 2nd edn., (1999)
- [38] Pope, Martin, H. P. Kallmann, and P. J. Magnante. "Electroluminescence in organic crystals." *The Journal of Chemical Physics* 38.8 (1963): 2042-2043.
- [39] Crosby, Glenn A., and James N. Demas. "Measurement of photoluminescence quantum yields. Review." *The Journal of Physical Chemistry* 75.8 (1971): 991-1024.
- [40] Afzali, Ali, Christos D. Dimitrakopoulos, and Teresita O. Graham. "Photosensitive pentacene precursor: synthesis, photothermal patterning, and application in thin-film transistors." *Advanced Materials* 15.24 (2003): 2066-2069.
- [41] Sirringhaus, Henning, et al. "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers." *Nature* 401.6754 (1999): 685-688.
- [42] Bao, Zhenan, Ananth Dodabalapur, and Andrew J. Lovinger. "Soluble and processable regioregular poly (3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility." *Applied physics letters* 69.26 (1996): 4108-4110.
- [43] Sirringhaus, H., et al. "High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits." *Science* 290.5499 (2000): 2123-2126.
- [44] Wang, Guangming, et al. "Fabrication of regioregular poly (3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating." *Synthetic metals* 146.2 (2004): 127-132.
- [45] Bao, Zhenan, et al. "High-performance plastic transistors fabricated by printing techniques." *Chemistry of Materials* 9.6 (1997): 1299-1301.
- [56] Diallo, K., et al. "Stability of pentacene top gated thin film transistors." *Applied Physics Letters* 91.18 (2007): 183508.
- [47] Ante, F., et al. "Submicron low-voltage organic transistors and circuits enabled by high-resolution silicon stencil masks." *2010 International Electron Devices Meeting*. IEEE, 2010.
- [48] Gundlach, D. J., et al. "An experimental study of contact effects in organic thin film transistors." *Journal of Applied Physics* 100.2 (2006): 024509.

- [49] Necliudov, Peter V., et al. "Contact resistance extraction in pentacene thin film transistors." *Solid-State Electronics* 47.2 (2003): 259-262.
- [50] Kymissis, Ioannis, C. D. Dimitrakopoulos, and Sampath Purushothaman. "High-performance bottom electrode organic thin-film transistors." *IEEE Transactions on Electron Devices* 48.6 (2001): 1060-1064.
- [51] Gupta, Dipti, M. Katiyar, and Deepak Gupta. "An analysis of the difference in behavior of top and bottom contact organic thin film transistors using device simulation." *Organic Electronics* 10.5 (2009): 775-784.
- [52] Necliudov, P. V., et al. "Modeling of organic thin film transistors of different designs." *Journal of applied Physics* 88.11 (2000): 6594-6597.
- [53] Kang, Myeong Jin, et al. "Alkylated dinaphtho [2, 3-b: 2', 3'-f] thieno [3, 2-b] thiophenes (Cn-DNTTs): organic semiconductors for high-performance thin-film transistors." *Advanced Materials* 23.10 (2011): 1222-1225.
- [54] Lamport, Zachary A., et al. "Tutorial: Organic field-effect transistors: Materials, structure and operation." *Journal of Applied Physics* 124.7 (2018): 071101.
- [55] Veres, Janos, et al. "Gate insulators in organic field-effect transistors." *Chemistry of materials* 16.23 (2004): 4543-4555.
- [56] Horowitz, Gilles, et al. "Extracting Parameters from the Current–Voltage Characteristics of Organic Field-Effect Transistors." *Advanced Functional Materials* 14.11 (2004): 1069-1074.
- [57] G. Houin, "Développement d'amplificateur sur substrats flexibles à partir de transistors organiques à effet de champ », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2017
- [58] Saragi, Tobat PI, Thomas Fuhrmann-Lieker, and Josef Salbeck. "High ON/OFF ratio and stability of amorphous organic field-effect transistors based on spiro-linked compounds." *Synthetic metals* 148.3 (2005): 267-270.
- [59] Sirringhaus, H., et al. "Bis (dithienothiophene) organic field-effect transistors with a high ON/OFF ratio." *Applied physics letters* 71.26 (1997): 3871-3873.
- [60] Kang, S. J., et al. "Influence of postannealing on polycrystalline pentacene thin film transistor." *Journal of applied physics* 95.5 (2004): 2293-2296.
- [61] Mattis, Brian A., Yunan Pei, and Vivek Subramanian. "Nanoscale device isolation of organic transistors via electron-beam lithography." *Applied Physics Letters* 86.3 (2005): 033113.
- [62] Y. Murat, « Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2017

- [63] Kim, Ji-Seon, et al. "Indium–tin oxide treatments for single-and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance." *Journal of applied physics* 84.12 (1998): 6859-6870.
- [64] Van Slyke, Steven A., C. H. Chen, and Ching Wan Tang. "Organic electroluminescent devices with improved stability." *Applied physics letters* 69.15 (1996): 2160-2162.
- [65] So, Franky, ed. *Organic electronics: materials, processing, devices and applications*. CRC press, 2009.
- [66] Baets, Roel G., et al. "Resonant-cavity light-emitting diodes: a review." *Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications VII*. Vol. 4996. International Society for Optics and Photonics, 2003.
- [67] Wang, Miaosheng, et al. "Investigating underlying mechanism in spectral narrowing phenomenon induced by microcavity in organic light emitting diodes." *Nature communications* 10.1 (2019): 1-7.
- [68] Hepp, Aline, et al. "Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film." *Physical review letters* 91.15 (2003): 157406.
- [69] Liu, Jie, et al. "High mobility emissive organic semiconductor." *Nature communications* 6.1 (2015): 1-8.
- [70] Wawrzinek, Robert, et al. "Orange-Red-Light-Emitting Field-Effect Transistors Based on Phosphorescent Pt (II) Complexes with Area Emission." *Advanced Optical Materials* 4.11 (2016): 1867-1874.
- [71] Namdas, Ebinazar B., et al. "Low thresholds in polymer lasers on conductive substrates by distributed feedback nanoimprinting: progress toward electrically pumped plastic lasers." *Advanced materials* 21.7 (2009): 799-802.
- [72] Nakanotani, Hajime, et al. "Highly balanced ambipolar mobilities with intense electroluminescence in field-effect transistors based on organic single crystal oligo (p-phenylenevinylene) derivatives." *Applied Physics Letters* 95.3 (2009): 197.
- [73] Santato, Capelli, et al. "Tetracene-based organic light-emitting transistors: optoelectronic properties and electron injection mechanism." *Synthetic Metals* 146.3 (2004): 329-334.
- [74] Gehlhaar, Robert, Masayuki Yahiro, and Chihaya Adachi. "Finite difference time domain analysis of the light extraction efficiency in organic light-emitting field-effect transistors." *Journal of Applied Physics* 104.3 (2008): 033116.
- [75] Rost, Constance, et al. "Ambipolar light-emitting organic field-effect transistor." *Applied physics letters* 85.9 (2004): 1613-1615.

- [76] Zaumseil, Jana, et al. "Efficient top-gate, ambipolar, light-emitting field-effect transistors based on a green-light-emitting polyfluorene." *Advanced Materials* 18.20 (2006): 2708-2712.
- [77] Gwinner, Michael C., et al. "Highly efficient single-layer polymer ambipolar light-emitting field-effect transistors." *Advanced Materials* 24.20 (2012): 2728-2734.
- [78] Muccini, Michele. "A bright future for organic field-effect transistors." *Nature materials* 5.8 (2006): 605-613.
- [79] Liu, Cheng-Fang, et al. "Organic light-emitting field-effect transistors: device geometries and fabrication techniques." *Advanced Materials* 30.52 (2018): 1802466.
- [80] Capelli, Raffaella, et al. "Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes." *Nature materials* 9.6 (2010): 496-503.
- [81] Chaudhry, Mujeeb Ullah, et al. "Organic light-emitting transistors: advances and perspectives." *Advanced Functional Materials* 30.20 (2020): 1905282.
- [82] Namdas, Ebinazar B., et al. "High performance light emitting transistors." *Applied Physics Letters* 92.18 (2008): 164.
- [83] Namdas, Ebinazar B., et al. "Gate-Controlled Light Emitting Diodes." *Advanced Materials* 20.7 (2008): 1321-1324.
- [84] Nakanotani, Hajime, et al. "Ambipolar field-effect transistor based on organic-inorganic hybrid structure." *Applied physics letters* 90.26 (2007): 262104.
- [85] Yamada, Keisei, Takeshi Yamao, and Shu Hotta. "Light-Emitting Field-Effect Transistors Having Combined Organic Semiconductor and Metal Oxide Layers." *Advanced Materials* 25.20 (2013): 2860-2866.
- [86] Dinelli, Franco, et al. "High-mobility ambipolar transport in organic light-emitting transistors." *Advanced materials* 18.11 (2006): 1416-1420.
- [87] Sun, Qi-Jun, et al. "Investigation on the mobility and stability in organic thin film transistors consisting of bilayer gate dielectrics." *physica status solidi (a)* 213.1 (2016): 79-84.
- [88] Ullah, Mujeeb, et al. "UV–deep blue–visible light-emitting organic field effect transistors with high charge carrier mobilities." *Advanced Optical Materials* 5.8 (2017): 1600973.
- [89] Sobus, Jan, et al. "High Performance p-and n-Type Light-Emitting Field-Effect Transistors Employing Thermally Activated Delayed Fluorescence." *Advanced Functional Materials* 28.28 (2018): 1800340.
- [90] Ullah, Mujeeb, et al. "Simultaneous enhancement of brightness, efficiency, and switching in RGB organic light emitting transistors." *Advanced Materials* 25.43 (2013): 6213-6218.

- [91] Rockson, Tonnah Kwesi, et al. "Engineering asymmetric charge injection/extraction to optimize organic transistor performances." *ACS applied materials & interfaces* 11.10 (2019): 10108-10117.
- [92] Tandy, Kristen, et al. "Unlocking the full potential of light emitting field-effect transistors by engineering charge injection layers." *Organic Electronics* 14.11 (2013): 2953-2961.
- [92] Sawabe, Kosuke, et al. "Current-confinement structure and extremely high current density in organic light-emitting transistors." *Advanced Materials* 24.46 (2012): 6141-6146.
- [93] Huang, Jinsong, Zheng Xu, and Yang Yang. "Low-work-function surface formed by solution-processed and thermally deposited nanoscale layers of cesium carbonate." *Advanced Functional Materials* 17.12 (2007): 1966-1973.
- [94] Liu, Chuan, Yong Xu, and Yong-Young Noh. "Contact engineering in organic field-effect transistors." *Materials Today* 18.2 (2015): 79-96.
- [95] Park, Jeong-Woo, et al. "Effect of Interface Roughness on Electrical Properties of Ag Cathode and the Role of the LiF Layer to Organic Light Emitting Devices." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 17.12 (2017): 9120-9124.
- [96] Ullah, Mujeeb, et al. "Host-free blue phosphorescent dendrimer organic light-emitting field-effect transistors and equivalent light-emitting diodes: A comparative study." *ACS Photonics* 4.4 (2017): 754-760.
- [97] Song, Li, et al. "Harvesting triplet excitons with exciplex thermally activated delayed fluorescence emitters toward high performance heterostructured organic light-emitting field effect transistors." *ACS applied materials & interfaces* 9.3 (2017): 2711-2719.
- [98] Maruyama, Kenichi, et al. "Ambipolar light-emitting organic single-crystal transistors with a grating resonator." *Scientific reports* 5.1 (2015): 1-10.
- [99] Chen, Hongming, et al. "Highly Efficient Flexible Organic Light Emitting Transistor Based on High-k Polymer Gate Dielectric." *Advanced Optical Materials* 8.6 (2020): 1901651.
- [100] Soldano, Caterina, Riccardo D'Alpaos, and Gianluca Generali. "Highly efficient red organic light-emitting transistors (OLETs) on high-k dielectric." *ACS Photonics* 4.4 (2017): 800-805.

CHAPITRE II : RECHERCHE D'UNE ARCHITECTURE OLET EFFICACE FONCTIONNANT À BASSES TENSIONS

Ce projet de doctorat s'effectue dans la continuité du projet de recherche mené au laboratoire par le Dr. Khyndia et Dr. Ablat, qui a fait l'objet d'une publication. C'est donc naturellement que je me suis basé sur leur structure OLET pour commencer mes travaux de recherche. Cet OLET a déjà fait l'objet de travaux préalables, autant sur l'architecture que sur les matériaux utilisés.

Ainsi, dans un premier temps, ce chapitre présentera en détail cette structure, les matériaux utilisés, ainsi que les résultats obtenus. On reviendra ensuite en détail sur des travaux d'optimisation, notamment de la couche de transport. Enfin, une nouvelle structure sera présentée dans la dernière partie, nouvelle structure servant à pallier les limites de celle présentée en début de chapitre.

1. Première structure et travaux préalables

La structure de notre OLET a été mise au point au laboratoire. Conformément à ce qui a été discuté dans le premier chapitre, le choix d'un **OLET multicouche** semblait plus prometteur. Cette faculté à découpler travail de transport et travail d'émission permettait dans un premier temps d'obtenir les meilleures performances de chaque matériau. Elle représentait aussi l'avantage d'être la structure de référence dans le domaine au moment du début de la thèse. Choisir une structure multicouche permettait donc aussi de savoir où se situait dans l'état de l'art récent du domaine.

Cet OLET consiste donc en une structure avec **double couche active**, une de transport, et une d'émission (figure II.1). Ces deux couches, ainsi que leur méthode de dépôt seront discutées dans leur partie respective. On trouve aussi les contacts asymétriques et non-planaires. On trouve enfin une grille faite de silicium, avec un diélectrique dioxyde de silicium. La structure étudiée dans un premier temps est quasiment similaire, si ce n'est que la grille était en aluminium, et le diélectrique en alumine, comme il sera discuté dans la partie correspondante. C'est cette structure, la première sur laquelle un travail a été effectué, qui servira de base d'approche à la technologie OLET.

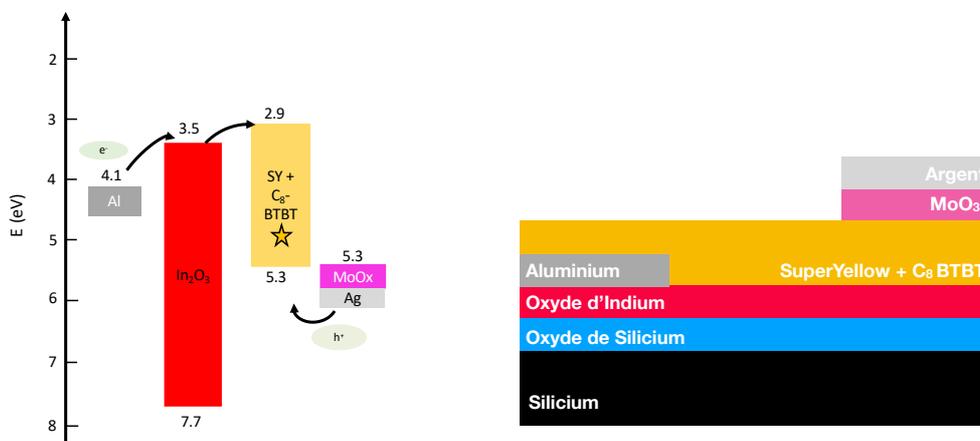


Figure II.1 : Structure du transistor premièrement étudié avec les niveaux énergétiques des différentes couches sans alignement du niveau de Fermi

C'est une structure qui présente plusieurs particularités, qui seront argumentées dans chaque partie dédiée. La première de ces particularités est d'être un OLET dont les couches actives sont fabriquées via des procédés en voie liquide. Ce n'est pas forcément une première, on trouve d'autres OLETs de ce type [1-3], mais c'est une structure qui en tire tous les avantages, notamment la simplicité de fabrication.

Les différentes parties de la structure sont abordées dans les sections suivantes, les raisons de leur choix ainsi que les aspects expérimentaux les concernant, avec explications des différents montages expérimentaux. Ces parties suivront l'ordre chronologique de fabrication, de bas en haut de la structure.

1.1 Motivation sur le choix des matériaux

1.1.1 La couche de transport d'électrons, l'oxyde d'indium

Pour fonctionner, un OLET doit présenter des courants assez élevés, de l'ordre en général du microampère à la centaine de microampère en fonction des structures. Il faut donc une couche de transport présentant des propriétés de transport de charges permettant d'atteindre des densités de courant élevées, tout en ayant une mobilité satisfaisante et des courants off faibles. Des polymères ou des petites molécules peuvent, en voie liquide, présenter des mobilités assez conséquentes, de l'ordre de quelques unités. Mais ces mêmes matériaux se font surclasser par les oxydes semi-conducteurs dans le transport des électrons, qui en voie liquide, réussissent à présenter des mobilités atteignant sans problèmes la dizaine d'unité. Cela fait des oxydes semi-conducteurs des matériaux de choix pour être utilisés comme semi-conducteur actif de transport dans un transistor. Parmi tous les oxydes semi-conducteurs, l'oxyde de métal présentant les propriétés les plus intéressantes en termes de transport électronique est certainement **l'oxyde d'indium** (tableau II.1).

Tableau II.1 : Recensement de différents TCO avec leurs propriétés respectives [4]

TCO	Méthode de dépôt	ρ ($\Omega.cm$)	T_{moy} (%)	Φ_{TC} ($10^{-3}\Omega^{-1}$)	E_g (eV)	n	n_T (cm^{-3})	μ ($cm^2/(V.s)$)
SnO2	Spray	4.3×10^{-3}	97	1.45	4.11	2.2		
SnO2	Sputtering	6.1×10^{-3}	95	56.4	4.13		1.3×10^{20}	7.7
SnO2:F	Spray	5×10^{-4}	>80		4.41		4.6×10^{20}	28
SnO2:F	CVD	1.9×10^{-3}	80	1.09			3.5×10^{20}	19
SnO2:F	Spray CVD	4×10^{-4}	85	24.6	4.05			
Cd2SnO4	Sputtering	5×10^{-4}	>80			2.05	5×10^{20}	40
Cd2SnO4	Spray	2.4×10^{-4}	93		3.3		1×10^{20}	45
SnO2:Sb	Spray	1×10^{-3}	85	19.6	3.75		7×10^{20}	10
SnO2:Sb	Sputtering	8.6×10^{-3}	86.5	0.41				
In2O3	Thermal ev.	2×10^{-4}	>90		3.56		4×10^{20}	70
In2O3	Spray	9.75×10^{-3}	87.5	0.75				
In2O3	PLD	2×10^{-4}	86				9×10^{20}	37
In2O3:F	Sputtering	6.7×10^{-4}	>80	3.5			6×10^{20}	16
In2O3:Mo	Sputtering	5.9×10^{-4}	90	7.7	4.3		5.2×10^{20}	20.2
ITO	e-beam ev.	2.4×10^{-4}	90		3.85	2	8×10^{20}	30
ITO	Sputtering	2.4×10^{-4}	95	70.4	4	2	1×10^{20}	12
ITO	Spray CVD	1.5×10^{-4}	90	116	3.9			
ITO	Sol-gel	5×10^{-3}					1.9×10^{20}	12
ITO	PLD	8.5×10^{-5}	85	72.9			1.4×10^{21}	53.5
ZnO	Sputtering	2×10^{-3}	>80	4			1.2×10^{20}	16
ZnO	ALD	4×10^{-3}					4.3×10^{20}	33
ZnO:In	Sputtering	2×10^{-2}	>80	3.29		1.85	7×10^{19}	1.9
ZnO:Ga	Sputtering	0.03	>85		3.59		10×10^{20}	10
ZnO:Ga	Spray	2×10^{-3}	>82	6.87	3.4			
ZnO:Al	Sputtering	0.01	90		3.52		4.7×10^{20}	1.47
ZnO:Al	CVD	3.3×10^{-4}	85	49.2			8×10^{20}	35

Le choix de la couche de transport se porte alors sur l'oxyde d'indium In_2O_3 qui est un oxyde semi-conducteur de type N. Ce choix est motivé aussi par la diversité des procédés de dépôt possible pour l'oxyde, les bonnes mobilités dont il fait preuve et le fait qu'il soit un oxyde couramment utilisé, dont les propriétés sont bien répertoriées. [4]

1.1.2 L'électrode Source, l'aluminium

L'oxyde d'indium transporte facilement les électrons et car il est un oxyde il est stable à l'air. L'électrode source doit alors être un métal à faible travail de sortie, comme vu dans le chapitre 1 avec la théorie de la jonction Métal-OSC. L'aluminium, avec un travail de sortie se situant entre 4 et 4,2 eV environ est donc un métal approprié pour l'injection des électrons au sein de la bande de conduction de l'oxyde d'indium qui se situe autour de 4,6 eV.

Dans cette structure, **l'aluminium** seul est utilisé, sans autres intercouches d'injection dans la mesure où l'oxyde d'indium est une très bonne couche de transport.

1.1.3 La couche émissive, le SuperYellow

Pour la couche émissive, il faut un matériau permettant une recombinaison des charges efficaces, comme cela a déjà été abordé dans le premier chapitre, à propos des propriétés optiques des OSC (figure II.2).

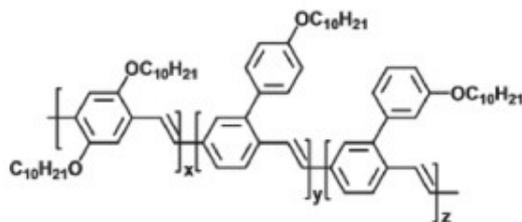


Figure II.2 : Structure moléculaire du SuperYellow

Le **SY** est un copolymère, émettant dans le jaune. Il est utilisé dans beaucoup de dispositifs impliquant l'émission lumineuse, comme les OLEDs [5–6] ou encore, ce qui nous intéresse plus particulièrement, les OLETs. [7– 9] Ainsi, comme pour la couche de transport, la couche émissive choisie est une couche connue, reconnue et maîtrisée. Les différents paramètres et aspects « matériaux » sont suffisamment étudiés, ce qui permet de le choisir sans prendre le risque de devoir perdre trop de temps dans l'optimisation d'une couche inconnue et d'arriver rapidement à des résultats encourageants. De plus, même au sein de l'équipe, le SY était un matériau déjà employé, dans le cadre de travaux sur les OLEDs. [10] **Cependant, le transport des trous est déséquilibré face à celui des électrons venant de la couche d'oxyde.** Pour essayer de trouver l'équilibre, l'ajout d'une molécule dans la matrice polymère du SY afin de faciliter le transport de trous est essayé.

1.1.4 Ajout d'une molécule de transport à la couche émissive, le C₈-BTBT

Le [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) est une petite molécule semi-conductrice. Elle est utilisée depuis une dizaine d'année comme une excellente molécule de transport de trous au sein de dispositif transistor. Elle montre des propriétés de transport efficaces avec des mobilités pouvant monter à l'unité. [11] Elle présente en plus l'avantage d'être soluble dans beaucoup de solvants.

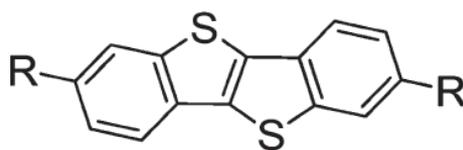


Figure II.3 : Structure moléculaire de dérivés BTBT

Le **C₈-BTBT** est un dérivé du BTBT, où R = C₈H₁₇ (figure II.3). C'est une molécule étudiée [12-13] pour ses propriétés de transport, qui lui permettent d'atteindre des mobilités meilleures que la base BTBT, de plusieurs unités. Ces propriétés viennent de l'agencement particulier du C₈-BTBT. Un des facteurs importants dans l'influence des propriétés de transport des OSC est le système π délocalisé. Ainsi un grand recouvrement orbitélaire et une faible perturbation du déplacement de charge permettent d'avoir un bon transport. [14] Or les molécules organiques, lors de leur formation en couches minces (cristaux ou non), peuvent s'arranger de plusieurs manières, et donc influencer sur la délocalisation de ce réseau π , le recouvrement et la désorganisation. Sans rentrer dans les détails, on trouve trois grands types d'arrangement (stacking ou packing en anglais), l'arrangement en chevrons (que certains divisent en deux,

avec chevrons « face-face » entraînant un recouvrement π et un autre « face-côté » l'entraînant faiblement, l'arrangement « escalier » (ou « 1D- π stack ») et l'empilement « mur de briques » (ou « 2D- π stack ») (figure II.4). [15]

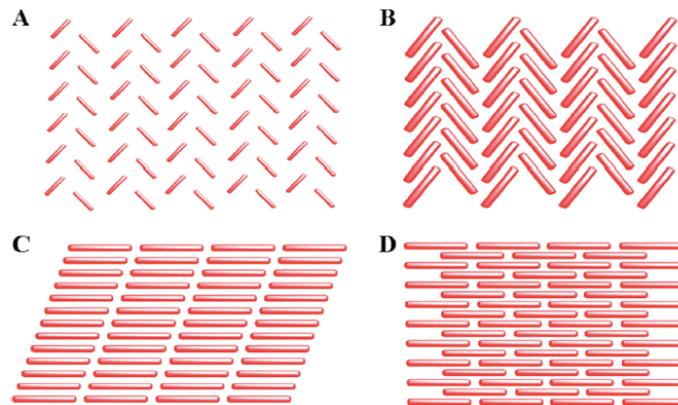


Figure II.4 : Les différents types d'empilement des molécules semi-conductrices : a) en chevrons face-face, b) en chevrons face-côté, c) « en escalier » 1D, d) en « mur de brique » 2D [11]

L'arrangement permettant le meilleur recouvrement et le meilleur chemin de conduction des charges est certainement l'arrangement « 2D- π stack ». De nombreuses techniques d'ingénierie moléculaire sont mises en œuvre pour réussir à empiler des molécules dans cet état lamellaire. Or, si le BTBT a tendance à s'empiler en chevrons, l'ajout de substituants alkyls assez long (ici 8 carbones) lui permet de changer de configuration d'empilement, et de passer à un empilement plus proche d'une « 2D- π stack ». [16] C'est une molécule également employée comme HTL dans des cellules solaires organiques ou des OLED tant il transporte bien les trous.

Dans notre projet, nous nous en servons dans ce but. En mélange avec le SuperYellow en solution, le C₈-BTBT sert à transporter les trous efficacement au sein de la couche émissive. De plus le spectre d'absorption du C₈-BTBT indique qu'il n'absorbera pas l'émission du SY. Enfin, au niveau énergétique il est particulièrement adapté pour l'utilisation avec le SuperYellow, dans la mesure où leur deux HOMO sont assez proches ($\approx -5,4$ eV) [17] Enfin, Il peut aussi agir comme un matériau bloquant d'électrons, dû à sa LUMO assez haute en énergie ($\approx -2,1$ eV contre 2,9 eV pour celle du SY)

Comme établi dans le papier que nous avons publié, l'ajout de C₈-BTBT améliore effectivement les performances électriques comme optiques. [18]

1.1.5 L'électrode de Drain

1.1.5.1 Recombinaison dans un OLET, problématique de positionnement

Sur le même principe que l'électrode source, il faut, pour l'électrode de drain, un métal adapté aux charges que l'on désire injecter. Dans notre structure, le drain injecte les trous, qui serviront à la formation des excitons pour l'émission de lumière au sein du SuperYellow. Il faut donc un métal avec un travail de sortie adapté pour être capable d'injecter les trous dans la HOMO du SuperYellow. Cependant, à cause d'une particularité de l'émission des OLET, une autre propriété doit être prise en compte, la transparence optique du métal, à la longueur d'onde souhaitée.

Comme il a été déjà discuté dans le premier chapitre, la zone de recombinaison des excitons dans un OLET est un grand sujet d'études et de débats. La majorité des électrodes de grille dans les transistors bottom-gate comme celui que nous étudions, ne sont pas des électrodes transparentes. C'est assez souvent du silicium, ou d'autres métaux comme l'aluminium. Ainsi, la zone de recombinaison doit idéalement se situer dans le canal, entre le drain et la source, pour lui éviter de se retrouver confinée entre la grille et le drain ou la source. Des techniques sont mises en place sur certains dispositifs pour déplacer cette zone de recombinaison. On trouve par exemple l'emploi de semi-conducteurs ambipolaires pour équilibrer les flux de charges et donc pouvoir avoir une rencontre des courants de charges opposées dans le canal. Seulement, le choix de notre architecture se porte sur un multicouche, avec une couche de transport permettant d'atteindre les densités de courant nécessaires à une bonne émission (au moins la dizaine de μA). Cela a pour effet de complètement déséquilibrer l'équilibre de transport des charges opposées.

Avec les recombinaisons d'excitons ayant lieu sous l'électrode, l'extrême majorité de l'émission ne sera pas récupérée à cause de la faible transmittance de celle-ci. **Il faut donc trouver une électrode de drain susceptible de laisser passer une bonne partie de la lumière**, avec en plus les propriétés adéquates d'injection des trous.

1.1.5.2 Un bicouche Oxyde de Molybdène – Argent

Dans un premier temps, on peut donc s'intéresser aux propriétés optiques des métaux d'électrodes les plus fréquents. Il s'agit de l'aluminium, l'or et l'argent. Il est aussi connu qu'aux faibles épaisseurs, les métaux peuvent être semi-transparentes. [19] Une mesure de spectroscopie d'absorption UV-visible de ces trois métaux à faibles épaisseurs, 15 nm, permet de s'en rendre compte (figure II.5). 15nm est l'épaisseur retenue car, évidemment, plus l'épaisseur du métal est grande, plus l'absorbance le sera de même. Il faut donc le métal le plus fin possible. D'après nos études antérieures, 15 nm est la dernière épaisseur possible avant que la prise de contact avec l'électrode ne devienne trop délicate pour être utilisable.

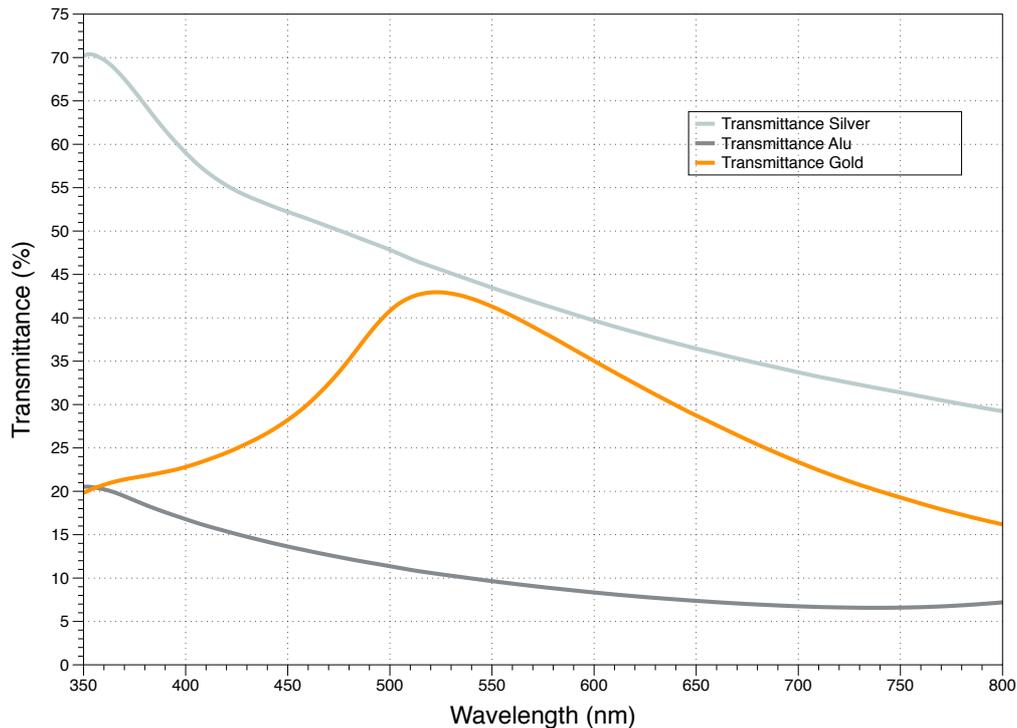


Figure II.5 : Comparaison des transmittances des couches minces (15nm) de différents métaux d'électrodes

On constate alors qu'à la longueur d'onde d'émission du SY, c'est à dire 580 nm environ, l'aluminium n'est pas du tout une bonne solution avec même pas 10% de transmittance. Reste alors l'or à 35% et l'argent à 40% de transmittance. **L'argent semble donc être le choix pertinent**, conforté par le fait que l'argent reste moins couteux que l'or à l'achat.

Ce choix reste cependant mitigé par l'aspect électronique, l'or étant plus adapté pour l'injection de trous, avec un travail de sortie plus profond, 5,1 eV contre 4,2 pour l'argent. C'est pourquoi une couche **d'oxyde de molybdène** est ajoutée entre l'argent et le SuperYellow pour doper l'interface SY/électrode afin de favoriser l'injection des trous. L'oxyde de molybdène présente en plus l'avantage d'être transparent dans le visible, il ne modifie donc pas les propriétés optiques de l'électrode d'argent. [20-21]

1.2 Fabrication de l'OLET, matériel et méthode

La fabrication de l'OLET dont l'architecture est présentée en figure II.1 nécessite la superposition de plusieurs matériaux déposés en couches minces. Le dépôt particulier de chacune d'entre elle, représentée comme une étape de fabrication est expliquée dans cette partie, avec le matériel associé à la technique de dépôt utilisée.

La première étape consiste à nettoyer les substrats de silicium sur lesquels les couches vont être déposées. Pour cela, le substrat passe dans des bains à ultrason d'acétone, d'éthanol et enfin d'isopropylalcool. Chaque bain dure 10 minutes. Ils sont ensuite séchés et passés 10 minutes au four UV/Ozone pour éliminer les dernières traces de composés organiques sur la surface et rendre cette dernière hydrophile par la création de liaisons OH en surface du SiO₂.

La première couche déposée est celle d'oxyde d'indium. La fabrication de la solution d'oxyde se base sur un précurseur, le nitrate d'indium hydraté (figure II.6), venant de chez Sigma Aldrich, purs à 99,9%. Ces précurseurs sont solubilisés dans l'eau pure à une concentration de 30 mg.mL⁻¹. La solubilisation dans l'eau fonctionne assez bien car les ligands nitrates sont particulièrement solubles dans l'eau. Elle présente en plus l'intérêt d'être une solubilisation dans des solvant non CMR et non toxiques.

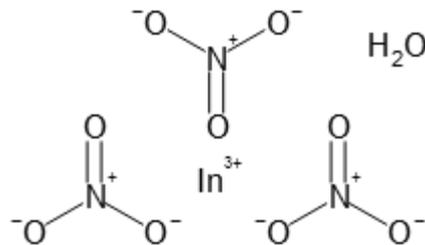


Figure II.6 : Structure moléculaire du précurseur de nitrate d'indium hydraté

La solution est agitée toute une nuit à température ambiante. Une fois la solution prête, elle peut être déposée via enduction centrifuge (spin-coating), en dehors des boîtes à gants.

Le précurseur d'indium en solution dans l'eau est spin-coatés à une vitesse angulaire de 4000 tours par minute, pendant 30 secondes.

Pour terminer la synthèse de l'oxyde, un recuit est nécessaire, durant une heure à 350°C. Ce recuit va éliminer les dernières traces de solvant, mais va surtout permettre d'oxyder l'indium pour obtenir notre composé In₂O₃. La couche mince de transport est alors prête.

Après la couche de transport, c'est l'électrode source, qui est déposée. Cette électrode est obtenue via une évaporation E-beam d'aluminium. L'évaporation E-beam est l'une des deux formes d'évaporation directe appartenant aux techniques PVD (Physical Vapor Deposition). L'autre technique, l'évaporation thermique, sera abordée ultérieurement.

L'évaporation E-beam est une technique de dépôt sous vide de couche mince. Le métal est chauffé par effet Joule par un faisceau d'électrons de haute énergie (9keV). L'émission du faisceau d'électrons se fait à partir d'une cathode chaude de tungstène. Ces électrons sont accélérés sous 9keV et déviés sur la cible métallique par un champ magnétique. On ajuste la puissance déposée par l'intensité du faisceau. On contrôle ainsi finement la vitesse de dépôt (figure II.7).

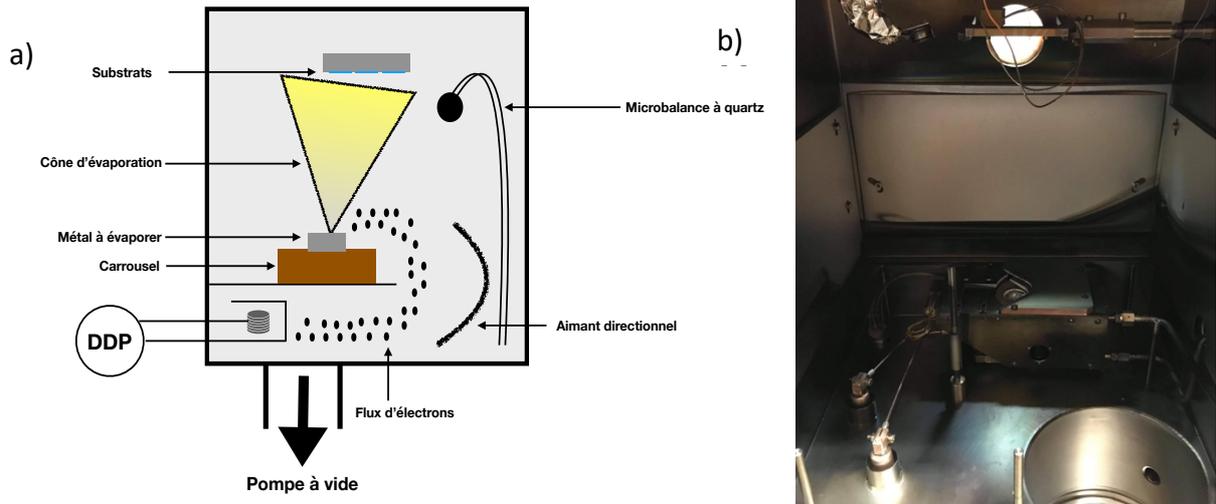


Figure 11.7 : a) Schéma simplifié de l'évaporateur E-beam en fonctionnement, b) Photographie de l'enceinte de l'E-beam du laboratoire

Le métal peut alors se déposer au travers d'un pochoir pour dessiner le contact. Le pochoir est conçu sur Autocad au laboratoire et réalisé en acier par la société Beta LAYOUT GmbH. Un des avantages de cette technique d'évaporation vient du contrôle assez fin du taux d'évaporation, c'est-à-dire de la vitesse de dépôt, généralement exprimée en nm.s^{-1} . L'électrode source d'aluminium est donc évaporée sur notre couche d'oxyde d'indium. Cela se fait dans notre bâti d'évaporation e-beam, qui se trouve dans une de nos boîtes à gants. 40 nm d'aluminium sont ainsi déposés, à une vitesse moyenne d'environ $0,1 \text{ nm.s}^{-1}$. Les détails géométriques des contacts seront abordés plus tard.

Après l'électrode source, c'est la couche émissive qui est ajoutée à la structure. Le SY utilisé provient de chez Merck. Le $\text{C}_8\text{-BTBT}$ est un matériau de synthèse provenant d'un laboratoire partenaire (Pr. Kazuo Takimiya, RIKEN Japon). Les deux molécules sont solubilisées dans du chlorobenzène, à une concentration de 3mg.mL^{-1} avec 10 wt% en $\text{C}_8\text{-BTBT}$. La masse molaire du polymère étant relativement élevée, la viscosité de la solution peut fortement augmenter avec le mauvais solvant ou une trop grande concentration. Cette viscosité peut faire atteindre des états gélifiés au solution de SY, ce qui rend leur utilisation compliquée, voire impossible. Ces processus sont généralement réversibles, mais tout de même peu souhaitables pour obtenir des films homogènes. [22] Ainsi, pour augmenter la solubilité et être sûr d'obtenir une solution fluide pour le dépôt, le mélange était laissé à chauffer sous agitation pour deux heures à 70°C après solubilisation. Elle est laissée une nuit à température ambiante, puis chauffée à 70°C une demi-heure avant dépôt. Toute la préparation du mélange se fait en boîte à gants de chimie.

Le dépôt de la couche de mélange à partir de la solution s'effectue à nouveau en spin-coating, dans cette même boîte à gants. La vitesse de rotation est de $3000 \text{ tours.min}^{-1}$ pendant 60 secondes. Un dernier recuit est effectué à 120°C pendant 30 minutes sur plaque chauffante dans la boîte à gants. Le substrat est alors prêt pour la dernière étape de fabrication qui concerne le dépôt de l'électrode de drain.

Les deux couches, l'oxyde de molybdène (MoO_3) et l'argent sont toutes les deux évaporées via l'autre technique de PVD, l'évaporation thermique sous vide. C'est, comme l'évaporation

e-beam, une technique de dépôt dans laquelle on sublime un matériau pour que ses vapeurs se déposent sur notre échantillon. La différence est qu'ici la sublimation ne s'opère pas grâce à un faisceau d'électron qui fait s'élever la température, mais grâce à un creuset qui est traversé par un courant. Ce courant va chauffer le creuset par effet Joule jusqu'à ce que la température soit suffisante pour évaporer le matériau (figure II.8 a).

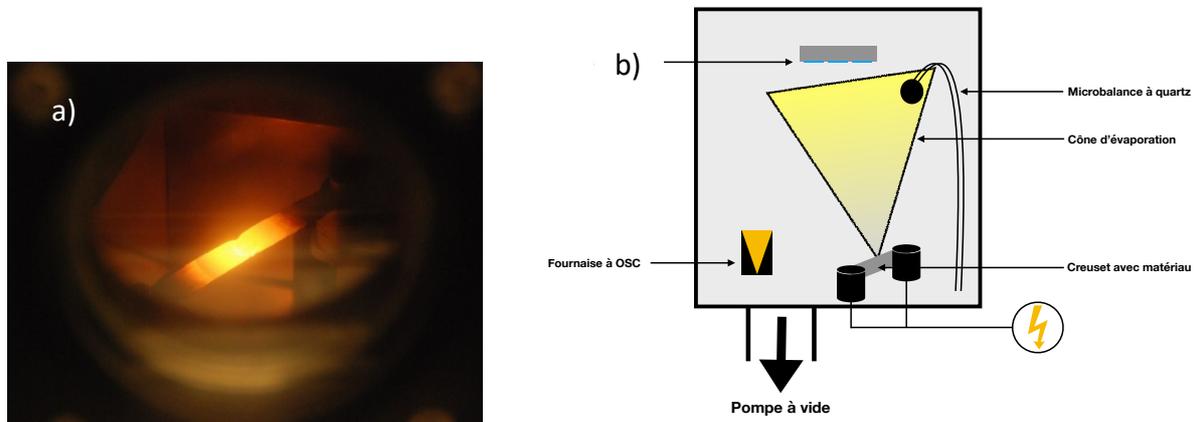


Figure II.8 : a) Photo d'un creuset rougeoyant pendant une évaporation, b) Schéma simplifié de la structure d'un évaporateur thermique

Les évaporations des deux couches se font donc successivement. D'abord celle de MoO_3 qui doit être directement en contact avec le SuperYellow. Le MoO_3 provient de chez Neyco, pur à 99,9%. Il est évaporé dans un creuset alumine qui est chauffé par une nacelle en tungstène, à une vitesse moyenne de $0,05 \text{ nm.s}^{-1}$. 10nm sont ainsi déposés. L'argent, provenant de chez Neyco, est évaporé dans la suite de l'oxyde de molybdène. L'argent est déposé à une vitesse moyenne de $0,15 \text{ nm.s}^{-1}$, 15 nm sont donc déposés pour respecter la finesse permettant la semi-transparence comme observé en spectroscopie d'absorption. Les transistors sont alors terminés après ce dépôt. Les photographies des dispositifs ou de tout autres systèmes sont prises grâce à un Nikon D80.

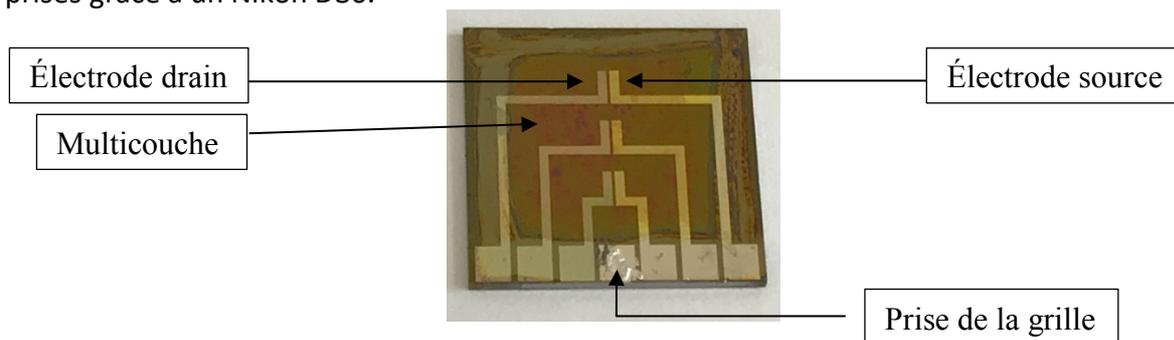


Figure II.9 : Photographie d'un substrat sur lequel se trouvent trois transistors

Les couches actives sont détournées. Ceci a pour but principal de diminuer au maximum le courant de fuite des dispositifs, en évitant que le courant ne fuite par le côté du substrat jusqu'à la grille silicium. Le contact de grille est pris en grattant la couche d'oxyde de silicium afin de prendre le contact directement sur le silicium dopé.

2. Vers un transistor opérant à faibles tensions

L'un des objectifs de cette thèse est d'étudier les variations de comportement de l'OLET en fonction des valeurs de tensions. Pour des « hautes tensions » (>20V), le dispositif fabriqué sur un wafer de silicium est adapté. Il faut alors trouver une structure qui permettent de faire fonctionner l'OLET à plus faibles tensions (<20V). Les OLETs fonctionnant à des tensions inférieures à 20V ne sont pas nombreux [23-24], cela représentait donc un défi technologique intéressant à relever. Ainsi la première étape de mes recherches a donc été de réussir à transposer la technologie exposée précédemment vers une architecture permettant de fonctionner à faible tension.

2.1 Stratégies et choix

Pour diminuer les tensions nécessaires au fonctionnement d'un transistor il est possible de jouer principalement sur 4 paramètres :

- Le transport des porteurs de charges dans le dispositif → Travail sur la couche active
- L'effet de capacité dans le pseudo-condensateur Métal-Diélectrique-Semiconducteur → Travail sur la capacité du diélectrique
- Diminuer les pièges d'interface et de cœur → Jouer sur les qualités de structure d'interface et de cœur
- Améliorer l'injection, le transport et le blocage des porteurs de charge → Jouer sur les intercouches au niveau des électrodes

En ce qui concerne le transport de charge, l'oxyde d'indium est déjà assez bon, montrant des courants atteignant le mA et des mobilités de saturation des électrons allant au maximum jusqu'à $13 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. [18]

Pour les pièges d'interfaces, il est très fréquent, quand le diélectrique est un oxyde, que ce dernier présente de nombreux pièges à électrons. [25] Il est ainsi intéressant de placer à cette interface une couche de passivation. Cette couche va prévenir les défauts morphologiques que pourrait avoir la couche active déposée sur une surface rugueuse, mais aussi de prévenir l'effet piégeant des groupes hydroxyles éventuellement présents à la surface de l'oxyde. Ces couches de passivation sont souvent des polymères, tels que le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyl (PMMA) ou le poly(1-vinyl-1,2,4 triazole) (PVT). [26-27] Le problème de ces couches de passivation polymère est qu'elles sont très sensibles à la température, à cause de leur transitions thermodynamiques (température de fusion T_f ou de fluidification T_{fl}) ou cinétiques (température de transition vitreuse T_g). Ces températures sont assez faibles, de l'ordre de la centaine de degrés Celsius pour la plupart. Ce qui rend impossible leur usage dans notre architecture utilisant l'oxyde d'indium, car ce dernier nécessite un recuit à 350 °C. On risque donc de brûler nos couches de passivation. Une méthode « douce » pour obtenir l'oxyde, sans besoin de hautes températures est aussi un sujet qui a fait l'objet d'étude au cours de ce travail de thèse, ces résultats seront discutés dans les perspectives.

Pour l'injection, le transport et le blocage, c'est un travail sur les interfaces et les intercouches. Ce travail fait l'objet d'une étude particulière exposée dans le chapitre III.

Le dernier point d'influence majeur concerne l'effet condensateur du MOS. La capacité d'un condensateur est influencée par l'épaisseur de l'isolant, mais aussi par sa permittivité. Réduire

l'épaisseur peut s'avérer une technique risquée du point de vue des fuites, l'oxyde de silicium n'étant pas un excellent diélectrique [28]. La solution est alors d'augmenter la permittivité du diélectrique. Étant intrinsèque au matériau, il faut soit envisager un multicouche de diélectriques, soit changer d'isolant. Cette solution est de loin la plus facile. Alors quel diélectrique choisir ? Le tableau suivant recense les différentes constantes diélectriques de certains éléments (tableau II.2) :

Tableau II.2 : Classement des différents diélectriques couramment utilisés en photonique et leur constante diélectrique respective

Gate Dielectric Materials	Dielectric Constant (k)
SiO ₂	3.9
ZrSiO ₄	5
Si ₃ N ₄	7
Al ₂ O ₃	9
HfSiO ₄	11
HfO ₂	15
Ta ₂ O ₅	22
ZrO ₂	25

Il est possible de constater que la permittivité relative de l'oxyde de silicium est assez faible comparée à d'autres oxydes métalliques. Il en existe toute une série, mais l'application de tels oxydes sur des wafer de silicium présente quelques difficultés, ces oxydes étant thermodynamiquement peu stables sur le silicium à haute température, ils risquent de réagir avec lui lors d'une chauffe à haute température. [29-30]

Le procédé d'anodisation était déjà connu et maîtrisé au laboratoire. C'est une méthode qui consiste à prendre un métal et à l'utiliser en tant qu'électrode d'une cellule électrochimique, l'anode, pour le transformer en oxyde. Le principe physique est détaillé dans le prochain sous-chapitre. La technique d'anodisation nous permet alors de partir d'un métal pur, et d'obtenir son oxyde en le faisant croître directement dessus. Cela nous permet alors d'obtenir une méthode simple de fabrication d'un oxyde stable. Ainsi, le meilleur compromis par rapport à la table au-dessus s'avère être **l'oxyde d'aluminium Al₂O₃** pour plusieurs raisons. La première étant que sa permittivité est moyenne, mais tout de même plus de deux fois plus élevée que celle de l'oxyde de silicium. Ensuite, déposer de l'aluminium pur, pour l'oxyder par anodisation s'avère être une technique assez simple. Enfin, l'alumine est un diélectrique utilisé de nombreuses études sur des transistors opérants à faibles tensions d'opération. [31-32] L'architecture jusque-là utilisée pour le projet est donc légèrement modifiée pour intégrer ce diélectrique (figure II.10).

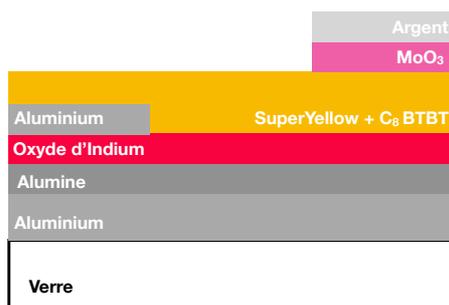


Figure II.10 : Architecture de l'OLET opérant à basse tension

2.2 Fabrication des transistors

On ne part plus cette fois de wafer de silicium, mais de lame de verre. Ces lames sont des carrés de 1,5 cm de côté. Ces substrats de verre sont lavés 15 minutes au savon Hellmanex dilué dans de l'eau ultra pure dans un bain à ultrasons. Ils sont ensuite lavés par deux fois dans de l'eau ultra pure pendant 5 minutes pour chaque bain. Les échantillons sont enfin passés à l'UV/O₃ pour préparer leur surface au dépôt de métal. Des masques de grille ont particulièrement été réalisés sur Autocad pour ce transfert de technologie. 100 nm d'aluminium sont déposés par évaporation E-Beam au travers d'un pochoir pour délimiter l'électrode de grille. Le dépôt est réalisé à une vitesse de 0,1 nm.s⁻¹. Il est ensuite anodisé pour obtenir le diélectrique. Le montage expérimental du poste d'anodisation se présente comme tel (figure II.11) :

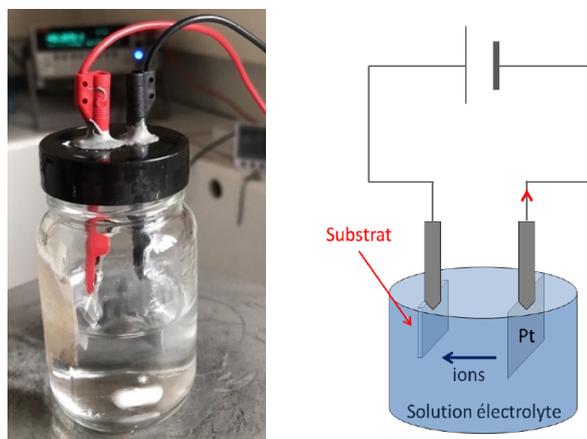


Figure II.11 : Photographie du montage expérimental d'anodisation et schéma simplifié [33]

Plusieurs composants constituent la cellule électrochimique. Le générateur de tension est ici un Keithley 2400. Il faut ensuite deux électrodes, une est l'anode (l'aluminium à oxyder), et l'autre est la cathode en platine. Pour fermer la cellule et permettre la réaction électrochimique, il faut un électrolyte. La plupart des anodisations se font en milieu acide pour pouvoir réaliser la réaction chimique. [34] L'anodisation est basée sur la réaction d'électrolyse de l'eau. Le mécanisme d'oxydation de l'aluminium est le suivant (figure II.12) :

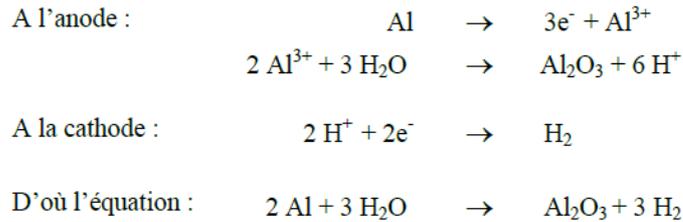


Figure II.12 : Équations des réactions chimiques aux électrodes lors de l'anodisation [33]

On a donc création de dihydrogène sous forme de dégagement gazeux à la cathode. Il existe deux types d'anodisation, l'anodisation de type poreux ou barrière. Cela dépend de l'acide utilisé. Nous avons choisi d'utiliser un acide faible, l'acide citrique, pour obtenir une anodisation de type barrière. L'acide citrique utilisé est à une concentration de 40 mg pour 35mL d'eau ultra pure, ce qui nous donne une molalité de 0,1 M. Dans les premiers temps, ce mélange était chauffé pour améliorer la dissolution. Beaucoup de problèmes de délamination de l'aluminium du substrat de verre étaient cependant rencontrés. Pour pallier ce problème, la première solution a été d'arrêter de chauffer la solution acide. En effet, les produits de dissolution de l'acide citrique adaptés à l'anodisation sont ceux de la dissolution à froid. [35] Une solution supplémentaire a été d'agiter la solution pendant l'anodisation. Les équations montrent qu'il y a un dégagement gazeux de H₂ pendant la réaction. Ce dégagement gazeux pourrait, sous forme de bulles, remonter sur l'électrode et entraîner un frottement mécanique sur la couche mince d'aluminium. Ainsi, en apportant une agitation durant le procédé d'anodisation, premièrement on renouvelle le matériel électrochimique arrivant à l'aluminium et ensuite on chasse ces potentielles bulles loin de l'aluminium. Les effets furent positifs, passant de 50% des substrats présentant une délamination de l'aluminium, à moins de 5% des substrats en moyenne.

Notre anodisation se fait à courant constant, en imposant une consigne limite sur la tension. Ainsi, les paramètres de l'anodisation sont un courant de 0,05 mA pour une tension limite de 30V. Je me base sur les travaux de Geoffroy Houin pour cette partie. [33] L'épaisseur d'alumine fabriquée est proportionnelle à la tension limite imposée. Les mesure de RBS effectuées lors de la thèse de Geoffroy Houin, en plus de prouver la fabrication d'oxyde, montrent **une épaisseur de 35 nm environ pour une tension de 30V.**

Les échantillons sont donc prêts, la grille et le diélectrique sont sur le substrat de verre. La fabrication du reste du transistor peut reprendre exactement comme décrite dans le premier sous chapitre sur silicium (figure II.13).

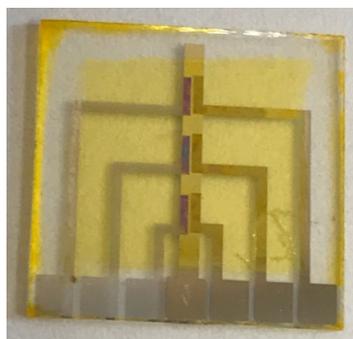


Figure II. 13 : Photographie d'un substrat de verre contenant 3 OLETs fonctionnant à basse tension

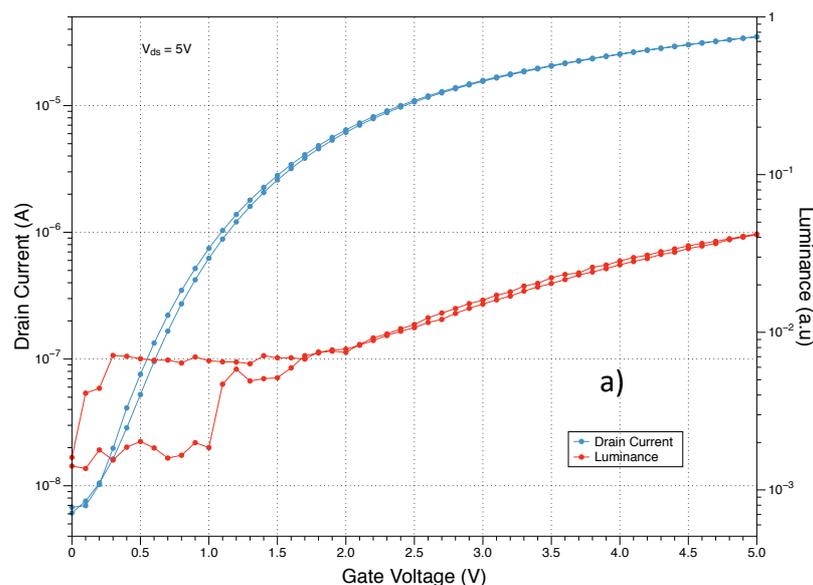
2.3 Résultats – Caractérisation des performances électroniques et optiques

Pour la caractérisation des transistors, un Keithley 4200 SCS Semi-Conductor Parameter Analyser est utilisé. Cet équipement possède trois pôles en plus de la masse. Ces 4 pôles disponibles sont essentiels, car un transistor est un tripôle, la grille, la source et le drain. Cependant, un OLET étant un dispositif d'émission lumineuse, il faut aussi un moyen de quantifier cette émission. Un montage reliant trois sources du Keithley au transistor et la dernière source à un photodétecteur est utilisé.

La source est reliée à la masse du Keithley, c'est à dire à son point de potentiel référence. Le drain est relié au premier point de potentiel variable, et la grille au deuxième. L'oxyde d'indium est une couche de transport de type N, ce sont donc les électrons qui sont conduits dans le dispositif. Pour les injecter, il nous faut une tension $V_{GS} > 0V$. De même que si l'on veut les conduire jusqu'au drain, il nous faut une tension $V_{DS} > 0V$. Toutes les courbes présentées le seront dans une situation de saturation, c'est à dire avec V_{GS} étant assez proche de V_{DS} .

Le transistor pouvant opérer à de faibles tensions, ces tensions seront de l'ordre de quelques Volts. La caractéristique est présentée en figure II.16. On constate un effet de champ présent et une bonne commutation du transistor. L'oxyde d'indium remplit bien son rôle de couche de transport. Le courant de saturation, arrivant en moyenne à 2×10^{-5} A. Par contre le dispositif n'émet que peu, voire pas du tout de lumière, comme on peut le voir sur la figure II.16. Une émission de 0,05 u.a en moyenne est obtenue, ce qui n'est pas visible à l'œil nu.

L'unité d'émission est ici donnée en unités arbitraires. Le photodétecteur permettant de capter le flux optique émis par les transistors ne permet pas de faire la conversion directe du flux en $cd.m^{-2}$, qui est l'unité standard de la luminance. Cela nécessite de faire un étalonnage des données en se servant du lien fait entre l'intensité absorbée par le photodétecteur, la courant distribué par le dispositif, et la luminance effectivement émise par le transistor et qui peut être mesurée avec un luminancemètre. L'étalonnage n'est pas présenté pour ce dispositif mais le sera pour un autre en section 3.3.2.



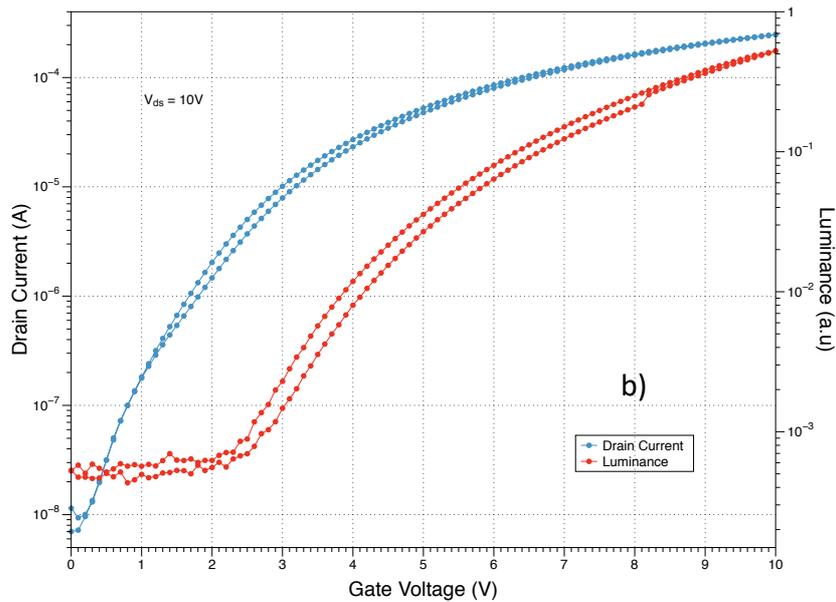


Figure II.14 : Caractéristiques de transfert des OLETs avec a) $V_{ds} = -5V$, b) $V_{gs} = -10V$

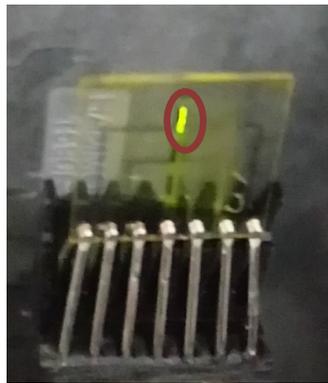


Figure II.15 : Photographie d'une émission du transistor

Dans la littérature, les OLETs utilisant le SY présentent des densités de courant de l'ordre de 10^{-4} A pour obtenir des émissions autour du **millier de cd.m^{-2}** , ce qui représente une émission visible. [8, 36] Notre OLET présente des courants inférieurs d'un ordre de grandeur à cette valeur. On augmente donc les tensions de fonctionnement jusque $V_G = 10V$ et $V_D = 10V$ pour atteindre les valeurs de courant évoquées.

Les courants atteints sont cette fois de l'ordre de 10^{-4} A (figure II.14). Dans ces conditions de fonctionnement, la lumière devient visible à l'œil nu (figure II.15) et est quantitativement 10 fois plus importante qu'à plus faibles tensions avec 0,5 u.a. Le transistor émet donc de la lumière à des tensions suffisamment faibles ($<20V$), il peut donc convenir pour la suite de l'étude sur l'effet des intercouches.

2.4 Limites de la structure

Pour cette étude, plus d'une dizaine de lots de transistors sont fabriqués, avec en moyenne dans chaque lot plus de quinze transistors. Ainsi environ 150 transistors ont été fabriqués pour cette étude. Grâce à cette approche statistique est apparue une faiblesse de

la structure, **la répétabilité**. Deux transistors peuvent avoir été fabriqués dans le même processus, ils peuvent tout de même présenter des différences significatives de comportement. Évidemment, il ne s'agit pas d'avoir exactement les mêmes valeurs de courant ou de luminance, mais dans notre cas, même les comportements varient. Les caractéristiques de transfert suivantes présentent les comportements de transistors issus du même lot :

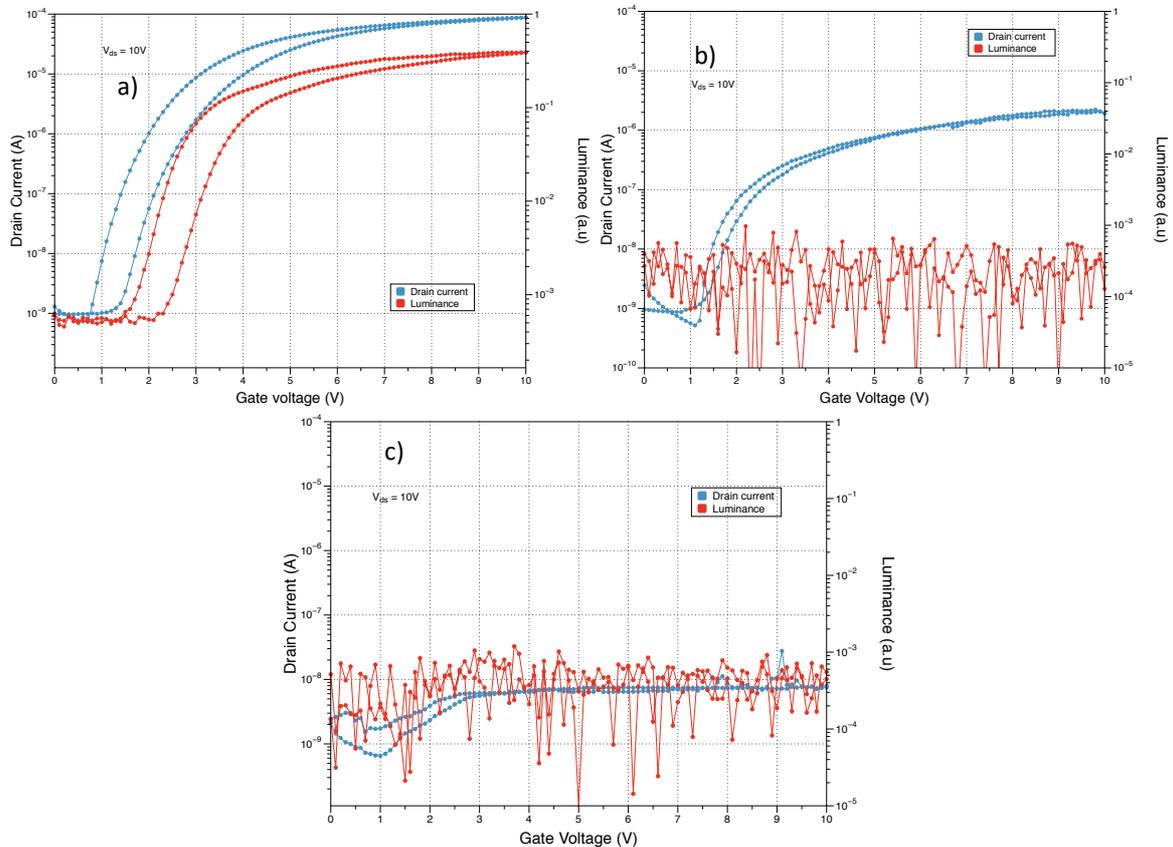


Figure II.16 : Mise en évidence de la difficulté de reproductibilité par les caractéristiques de transfert a) d'un OLET fonctionnant correctement, b) d'un OLET avec un courant de drain moins élevé et c) d'un OLET ne présentant même pas de commutation

Ces trois exemples montrent la difficulté d'obtenir une couche de transport dont les propriétés sont reproductibles. Dans la figure II.16 a, l'OLET présente une bonne commutation et un courant maximum de fonctionnement de 10^{-4} A. Ce bon courant permet une émission de 0,4 u.a, qui est visible à l'œil nu. L'OLET dont la courbe de transfert est présentée en figure II.16 b, a un courant de fonctionnement atteignant à peine les 10^{-6} A, ce qui ne permet pas d'observer une émission. Le dernier OLET présenté en figure II.16 c, ne commute même plus et présente un faible courant de drain de 10^{-8} A.

En plus des courants et de la commutation, on trouve aussi des différences sur l'hystérèse, ce qui est révélateur de la difficulté à reproduire la qualité des interfaces et de la morphologie des couches, et sur les émissions comme le montrent les deux caractéristiques de transfert suivantes.

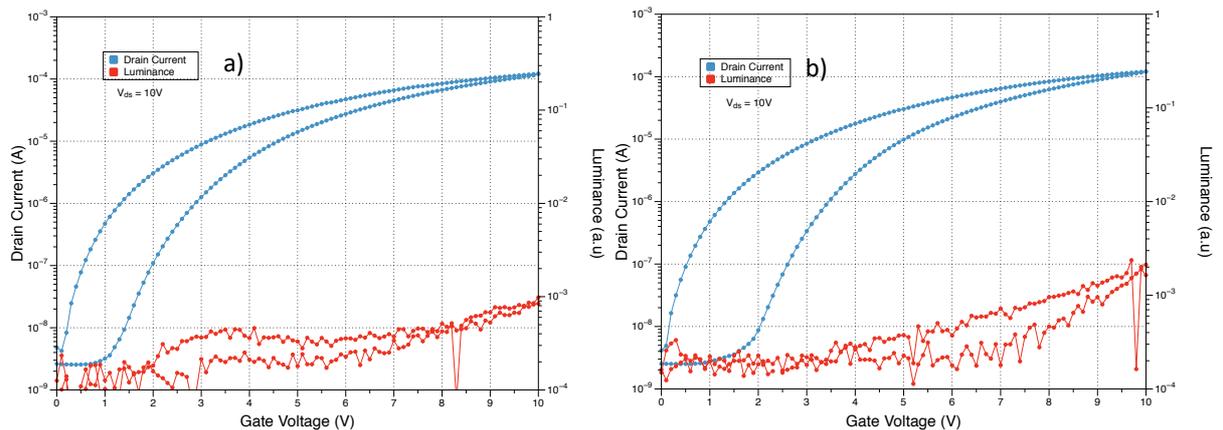


Figure II.17 : Mise en évidence de la difficulté de reproductibilité par des caractéristiques de transfert de deux OLETs avec des courants au-dessus de 10^{-4} A mais ne montrant pas d'émission

Ces deux dispositifs montrent des courants de fonctionnement maximums au-dessus de 10^{-4} A ce qui est le courant seuil pour qu'il y ait des émissions visibles. Cependant malgré ces courants, aucun de ces OLETs n'émet de lumière.

On a donc des problèmes sur la reproductibilité des propriétés de transport et sur les propriétés d'émission.

Le point commun entre les couches de transport et d'émission est leur dépôt en voie liquide. La fabrication en procédé par voie liquide est une technique qui demande beaucoup de temps pour que les paramètres liés à la solution (concentration, solvant), le dépôt (vitesse, temps) et éventuellement au recuit (temps, température) soient optimaux. Il faudrait alors réaliser une étude d'optimisation de ces paramètres pour s'assurer de trouver les meilleurs, sans en plus être sûr de leur reproductibilité. L'objectif de ce travail de thèse n'est pas d'effectuer cette étude d'optimisation. Alors pour un souci d'efficacité, **le choix d'un changement de matériaux s'est imposé.**

3. Changement de procédé : Vers un OLET tout évaporé

3.1 Justification de la nouvelle structure

Le problème de reproductibilité des résultats présentés précédemment vient principalement des couches déposées par voie liquide. Ainsi ce n'est pas vraiment l'architecture choisie, qui consiste en un OLET multicouche avec des électrodes asymétriques et non-planaires qui pose problème. C'est pourquoi le choix est fait de ne pas modifier cette architecture. C'est donc les matériaux, en l'occurrence l'oxyde d'indium et le mélange C₈-BTBT/SY qui sont changés.

Le choix de ces matériaux doit reprendre les critères définis dans la partie I. C'est à dire que le matériau de transport doit présenter des mobilités suffisantes pour assurer un bon transport des charges, et atteindre de bonnes densités de courant. La couche émissive, elle, doit présenter des rendements de conversion suffisants pour être un bon émetteur. La dernière condition est maintenant que ces couches soient suffisamment stables dans leur procédé de dépôt pour que les résultats soient reproductibles d'une série de transistor à l'autre. Ainsi la technique la plus appropriée semble être **l'évaporation sous vide**, qui permet une grande

stabilité des résultats. Il faut donc trouver des matériaux aux bonnes caractéristiques et pouvant être déposés via PVD. La structure choisie est la suivante :

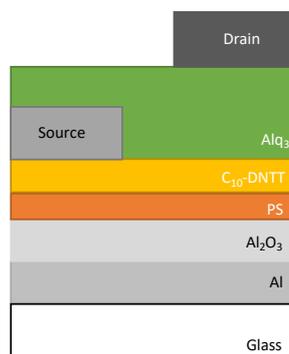


Figure 18 : Nouvelle architecture de l'OLET dont les couches actives sont évaporées

3.2 Couche de transport

Les semi-conducteurs organiques pouvant être évaporés font partie de la famille des petites molécules. Si leurs mobilités sont généralement moins bonnes que celle des semi-conducteurs inorganiques, certaines de ces molécules présentent des bonnes mobilités. C'est le cas du pentacène, montrant des mobilités pouvant dépasser les $3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. [37-39] On trouve aussi le *trans*-1,2-dithieno[2,3-*b*':3,2-*d*']thiophene ethene (DTTE) avec une mobilité de $2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [40] ou encore le dithieno[2,3-*d*;2',3'-*d*']benzo[1,2-*b*;4,5-*b*']dithiophene (DTBDT) avec une mobilité de $1.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. [41]

Le travail d'une équipe de chimiste en particulier est intéressant pour nous, il s'agit de l'équipe du Dr. Takimiya au RIKEN au Japon. Ils ont synthétisé des petites molécules présentant des propriétés de transport assez exceptionnelles. Une d'entre elles a déjà été présentée, il s'agit du C₈-BTBT, alkylation d'une base double benzothiophénique. Par la fonctionnalisation de leur base moléculaire, ils ont réussi à trouver un panel de petites molécules intéressantes. Cependant, la base intéressante pour notre structure n'est pas le C₈-BTBT. Dans nos études précédentes il est apparu qu'en étant évaporée et utilisée comme couche de transport, la molécule présentait des baisses de mobilité après quelques jours, signe d'instabilité. La molécule qui nous intéresse est le dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene (DNTT), qui présente des mobilités de trous de $2,9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. [42-43] C'est une base similaire au BTBT, mais qui présente des naphthalènes à la place des benzènes, améliorant la conjugaison présentée de la molécule (figure II.19).

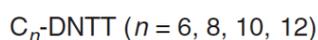
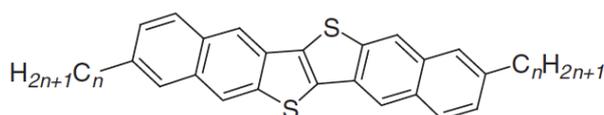


Figure II.19 : Structure moléculaire des dérivés DNTT

3.2.1 Le C₁₀-DNTT

Ainsi, l'équipe de Takimiya a comparé dans une étude les propriétés optiques et électroniques du DNTT et de ses dérivés en fabriquant des OFET avec des couches évaporées de DNTT et dérivés. [44] En comparant les différentes molécules en fonction de la longueur de la chaîne alkyl qui fonctionnalise le DNTT. Il s'avère que le **C₁₀-DNTT** est celui présentant les meilleures performances, avec une mobilité de presque $4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sur un transistor Si/SiO₂ et des contacts en or. Il semble donc pertinent pour l'application en couche de transport pour l'OLET. Il convient d'en faire l'étude pour réaliser s'il est convenable de l'utiliser sur une structure comme la nôtre, avec un diélectrique high-*k*. Des OFET sont donc fabriqués, avec comme couche active le C₁₀-DNTT.

3.2.2 Essai des performances OFET

La structure des transistors est la suivante :

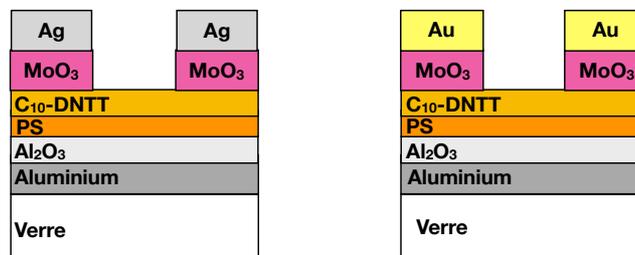


Figure II.20 : Structures des OFETS à base de C₁₀-DNTT

Deux architectures sont fabriquées, similaires à l'exception des électrodes. En effet, l'or ou l'argent, qui sont deux métaux avec des travaux de sortie adaptés pour l'injection de trous, sont susceptibles d'être pertinents en tant que source. Une couche de polystyrène (PS) est ajoutée entre l'oxyde et le semi-conducteur. Cette couche fera office de couche de passivation.

Le procédé de fabrication des transistors reprend exactement celui des OLETs au sous-chapitre précédent concernant la grille en aluminium, ainsi que l'obtention de l'oxyde diélectrique, via une anodisation. La couche de passivation est déposée par voie liquide. Elle consiste en le spin-coating d'une solution de polystyrène concentrée à $3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ dans du chlorobenzène. La couche obtenue est d'environ 20 nm d'épaisseur. La couche de C₁₀-DNTT, elle, est obtenue par évaporation via un creuset d'évaporation pour matériaux organiques. La vitesse de dépôt est celle utilisée dans le laboratoire pour ce matériau avant mon arrivée, fixée à $0,2 \text{ A} \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant, une étude présentée dans le prochain chapitre montre que cette vitesse n'a pas l'aspect si critique qu'on lui prête. Les contacts enfin sont déposés via PVD à nouveau, avec 10 nm d'oxyde de molybdène et 40 nm de métal, or ou argent.

Les résultats de la caractérisation de ces deux OFETs, présentés dans le tableau II.3, sont plutôt encourageants sur l'usage du C₁₀-DNTT en tant que couche de transport. Les mobilités liées à ces deux structures sont bonnes, dépassant largement toutes les deux l'unité, ce qui est un bon résultat pour un matériaux organique. Que ce soit pour la mobilité ou la tension de seuil, l'architecture utilisant les électrodes MoO₃/Ag présente des meilleurs résultats, ce qui est

cohérent avec les études précédentes effectuées dans l'équipe sur des transistors à base de DNTT. [33] Une explication probable vient de la morphologie de la couche d'oxyde de molybdène. Une couche de 10 nm de MoO₃ n'est pas homogène, elle forme des îlots. Le dépôt du métal est donc crucial pour une bonne injection. Cependant une étude menée au laboratoire par le Dr. Ablat a montré que, sur des OFETs à base de C₈-BTBT, l'argent diffuse plus facilement entre les îlots de MoO₃ que l'or. Ce dernier a tendance à se déposer en plus grosse structures que l'argent. Cela a pour effet de permettre un meilleur contact entre l'électrode et le semi-conducteur avec l'argent qu'avec l'or. [45]

Tableau II.3 : Résultats des caractérisations des OFETs à base de C₁₀-DNTT

Électrode/Paramètres	Mobilité de saturation (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	Tension de seuil (V)
MoO ₃ /Ag	4,3 ± 1,6	-0,9 ± 0,1
MoO ₃ /Au	2,8 ± 0,6	-1,8 ± 0,2

Les couches de OSC se déposent correctement, avec des cristaux de petites tailles, autour de la centaine de nm comme le montrent les images de la couches effectuées via microscopie à force atomique (AFM) comme le montrent les images présentées en figure II.21.

La microscopie à force atomique est une technique d'imagerie de surface qui permet d'observer les microstructures aux interfaces. La technique consiste en le balayage de la surface de l'échantillon par un levier composé d'un bras et d'une pointe au bout de ce bras. Ce levier va ressentir l'interaction entre les atomes de sa pointe et ceux de la couche imagée, et il va être dévié en conséquence. Un laser, qui est focalisé sur le levier, va permettre de suivre ces déviations et d'en déduire les amplitudes. Les images réalisées via cette technique renseignent sur la morphologie, avec la taille des microstructures sur la surface balayée. Mais elles renseignent aussi sur la rugosité ou l'homogénéité des surfaces. La grandeur importante à tirer de ces images s'appelle la rugosité moyenne quadratique (RMS), qui nous donne une idée de la répartition des hauteurs de rugosités par rapport au plan.

Les images faites pour les couches de C₁₀-DNTT sont donc présentées dans la figure suivante :

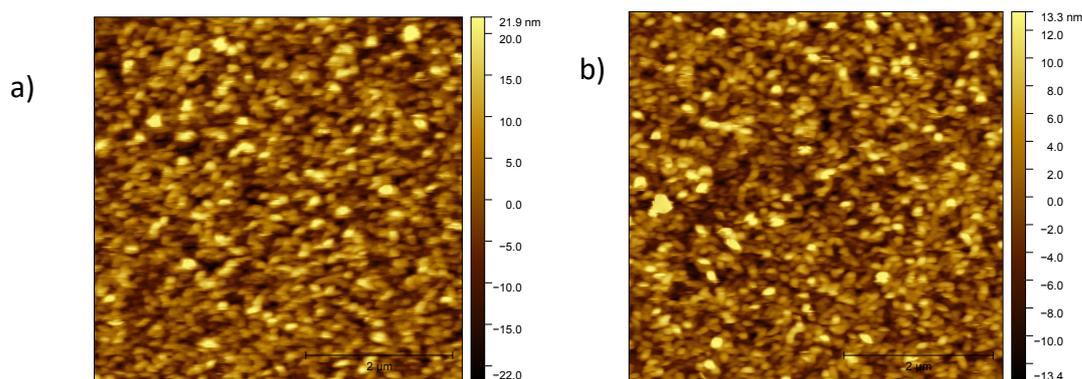


Figure II.21 : a) image AFM de la couche de C₁₀-DNTT sur verre, b) image AFM de la couche de C₁₀-DNTT sur Al₂O₃/PS

On peut noter une rugosité moyenne légèrement moins importante sur la couche déposée sur le polystyrène, avec une RMS de 7,3 nm pour la couche sur verre, et une RMS de 4,3 nm sur PS et Al₂O₃. Le C₁₀-DNTT semble donc se déposer correctement et présenter des propriétés

électroniques intéressantes, des densités de courants élevées, un seuil relativement bas et surtout une mobilité assez élevée pour permettre une intégration dans un dispositif OLET opérant à basse tension.

3.3 La couche émissive

Plusieurs générations de molécules émettrices se sont succédées depuis la création de la première OLED moderne jusque nos jours. Il est possible de synthétiser ces évolutions en trois grandes générations, la première voit les émetteurs fluorescents, souvent des pigments organiques, limités par leurs rendements théoriques aux 25% de création d'excitons singulets. La seconde génération, dans le but de récolter les 75% des excitons manquants car sous forme de triplets, fait appel à des composés organométalliques avec des atomes lourds. Ces atomes sont souvent des métaux de transitions nobles comme l'iridium ou la platine, et permettent théoriquement de récolter les excitons manquants via la phosphorescence. La troisième génération ne vient pas vraiment palier un manque de performances de la deuxième génération mais plus des problèmes pratiques. En effet, les matériaux phosphorescents, s'ils sont efficaces, coûtent chers à cause de la présence de ces métaux rares. Cette troisième génération permet d'allier une efficacité de conversion élevée tout en utilisant des composés légers et abondants. C'est de là que naissent les matériaux utilisant le mécanisme de fluorescence retardée activée thermiquement. (TADF) Ce mécanisme sera présenté plus tard dans ce rapport, comme le reste de la discussion sur les émetteurs lors de l'étude d'un émetteur potentiel pour une structure laser.

La première OLED basée sur la structure moderne qu'on lui connaît voir donc le jour en 1987, par l'équipe de Tang et VanSlyke. [46] Ils utilisèrent un émetteur fluorescent vert, le **8-hydroxyquinoline aluminium (Alq₃)**. Il présente une performance d'un peu plus de 1000 cd.m² et une EQE de 1%, ce qui, compte tenu de la structure, sans optimisations, est plutôt correcte. L'Alq₃ présente surtout l'avantage, depuis plus de 40 ans, d'être une molécule énormément utilisée et étudiée. Ces propriétés électroniques comme optiques sont plus que connues. Elle est encore couramment utilisée dans de nombreuses recherches, avec encore près de 150 articles l'utilisant en 2020. Le choix de notre matériau émetteur se porte alors sur cette molécule, d'autant plus que des OLETs ont déjà intégré cette molécule [47], renforçant la sécurité d'avoir une structure stable.

3.3.1 L'Alq₃

L'Alq₃ est un complexe métallique possédant un cation Al³⁺ central qui est chélaté par des ligands anioniques hydroxyquinoléine. La structure du complexe est en figure II.22. C'est un émetteur dont le maximum d'émission est dans le vert, centré autour de 530 nm, comme le montre la spectroscopie de photoluminescence effectuée sur une couche mince du matériau déposée au laboratoire (figure II.22).

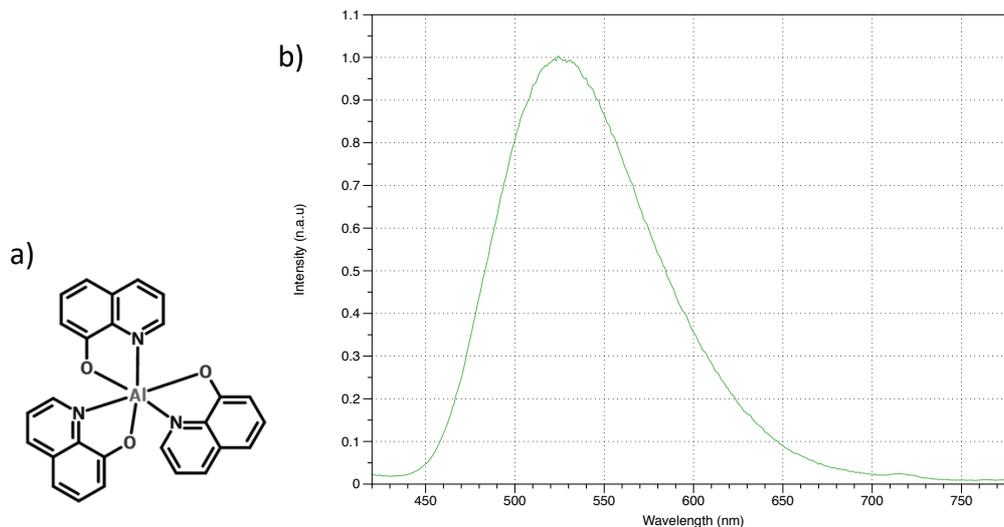


Figure II.22 : a) Structure de la molécule d'Alq₃, b) Spectre de photoluminescence d'une couche mince d'Alq₃

Ce matériau a donc fait l'objet de nombreuses études, autant sur ces propriétés, que sur les paramètres de dépôt. L'Alq₃ peut donc être déposé via évaporation thermique. Une étude a d'ailleurs été réalisée par Jesuraj et Jeganathan quant au lien entre vitesse de dépôt et morphologie, et entre morphologie et performances électriques. [48] Cette étude montre que quand les couches sont déposées à grande vitesse (au-dessus de 1 A.s⁻¹), elles sont plus homogènes, présentent moins de trous et permettent de meilleures performances OLED (plus de 10 000 cd.m² et une efficacité de 5 cd/A).

Le même constat a pu être fait au laboratoire, en observant la morphologie de deux couches évaporées à des vitesses différentes, soit 0,5 A.s⁻¹ et 1 A.s⁻¹. La morphologie de la couche évaporée à 1 A.s⁻¹ apparaît plus homogène (figure II.23). Si les rugosités moyennes ne sont pas si différentes, la formation d'îlots ou une répartition inhomogène des tailles de grains lors d'évaporation lente peuvent entraîner des défauts d'interface avec l'électrode donc gêner l'injection des électrons dans l'Alq₃ ou le transfert des trous depuis la couche de transport. Une couche de 50 nm d'Alq₃ est donc choisie pour le dispositif. Ce choix est issu d'une optimisation qui sera présentée plus en avant dans le manuscrit.

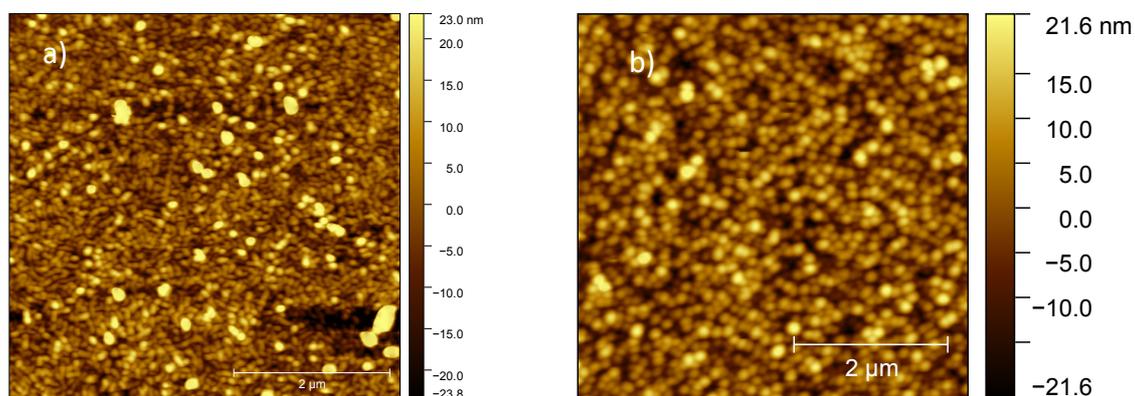


Figure II.23 : Image AFM d'une couche d'Alq₃ évaporée à a) 0,5 A.s⁻¹ et b) à plus de 1 A.s⁻¹

3.3.2 Fabrication d'OLED, étalonnage des photodétecteurs

Dans le but de faire un essai d'électroluminescence de l' Alq_3 , mais aussi de calibrer les photodétecteurs du banc de mesure, des OLEDs sont fabriquées. Les photodétecteurs sont des photodiodes, elles convertissent l'intensité lumineuse reçue du dispositif en photocourant. Dans notre cas nous utilisons une photodiode Hamamatsu S2281-01 couplée à un amplificateur Hamamatsu C9329 qui convertit le photocourant en tension. Nous mesurons cette tension (proportionnelle au photocourant) simultanément avec le courant passant dans l'OLED avec le Keithley K4200. Il existe plusieurs unités de caractérisation d'un flux de lumière, qui peuvent différer en fonction de l'application. Pour les applications d'affichage, on utilisera une grandeur qui tient compte de la réponse de l'œil humain. Si on est dans une application liée au laser, une unité faisant appel à la puissance est plus adaptée. Dans un premier temps, parce que c'est l'unité la plus répandue dans les publications sur les OLETs, c'est la luminance, en candéla par mètre carré, qui est choisie. Pour effectuer la conversion en luminance il faut enregistrer la tension donnée par le photodétecteur pour une certaine quantité de lumière émise par le dispositif. Pour cette même quantité de lumière on mesure sa luminance grâce à un luminancemètre. Il est alors possible d'associer tension et luminance, et donc de calibrer le photodétecteur en luminance. Une valeur de luminance a pu être mesurée grâce au luminancemètre Konica-Minolta CS-100A. Cette valeur nous permettra de caractériser quantitativement le plus précisément possible l'émission des OLETs. Nous devons cependant aussi faire appel à la puissance optique pour des questions liées aux longueurs d'onde d'émission, nous y reviendrons plus tard.

3.4 Les électrodes

Avec la nouvelle structure, et donc la nouvelle couche de transport, c'est le type de charge majoritairement transportées qui change aussi. L'oxyde d'indium est un semi-conducteur de type N, transportant donc les électrons. Le C_{10} -DNTT est quant à lui un OSC de type p, il transporte beaucoup plus facilement les trous. L'électrode source sera alors chargée d'injecter les trous. Il est donc facile de reprendre l'électrode drain de notre précédente structure, l'empilement MoO_3/Ag , dont on a vu avec les essais transistor qu'elle fonctionnait très bien. Cependant, reprenant notre structure avec électrodes asymétriques, le drain sera alors chargé d'injecter des électrons. Il n'est pas aussi facile dans ce cas de simplement prendre l'électrode source de la structure précédente. L'aluminium a un travail de sortie d'environ 4 eV, ce qui semble plus adapté au 3,2 eV de l' Alq_3 que le travail de sortie de l'argent. Cependant la transmittance d'une couche de 15nm d'aluminium est de 10 % uniquement, contre 45% pour l'argent. Dans le cas d'un déséquilibre des courants d'électrons et de trous, les recombinaisons ont lieu sous l'électrode. Dans ce cas avoir un métal peu transparent peut poser problème.

Pour savoir laquelle des propriétés électronique (injection) ou optique (transmittance) est prépondérante dans le phénomène d'émission des OLETs, il faut fabriquer les structures et comparer leurs performances. Les deux structures suivantes sont fabriquées, caractérisées et comparées :

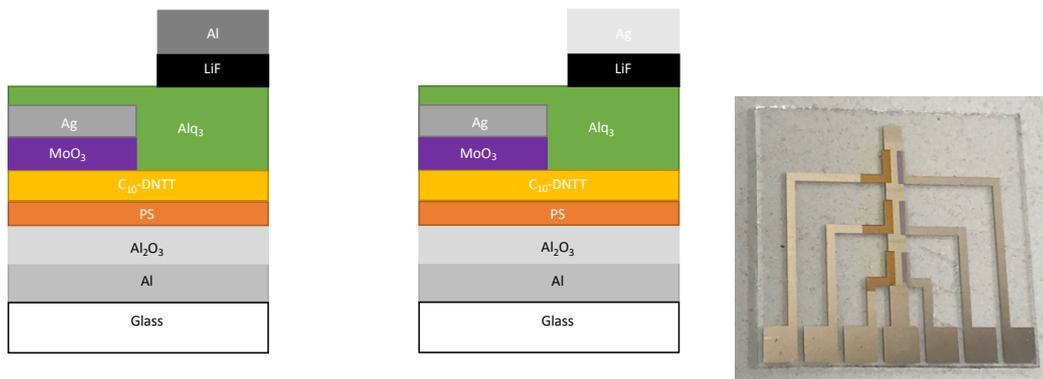


Figure II.24 : Les deux structure OLETs comparées et photographie de l'OLET avec contact aluminium

En plus des métaux susmentionnés, l'électrode de drain comprend aussi une fine couche de **fluorure de lithium (LiF)**. Ce sel est un isolant. Cependant, à fines épaisseurs, de l'ordre de 1 nanomètre, le fluor s'associe au métal pour former du AlF_3 car il est plus stable que le LiF. Ainsi libéré le lithium va pouvoir diffuser pour pouvoir doper l'interface en courbant la bande à l'interface en remplissant des états dans la bande interdite et en augmentant ainsi le niveau de Fermi. [49- 50] En courbant la bande à l'interface, il réduit l'épaisseur de la barrière de potentiel des électrons et facilite leur injection. [51]

Les courbes de transfert (figure II.25), à **faible mode d'opération soit $V_{gs} = V_{ds} = -5\text{V}$** , sont claires quant au résultat, les dispositifs avec les électrodes aluminium présentent une émission quand les dispositifs avec les électrodes d'argent n'en présentent pas. Il semble alors que les propriétés d'injection des charges de l'électrode d'aluminium soient plus importantes que la transparence de l'électrode d'argent. Une corrélation peut être faite aussi avec les courants déployés dans les structures, où il est possible de voir une différence de presque un ordre de grandeur en faveur de la structure avec le drain aluminium.

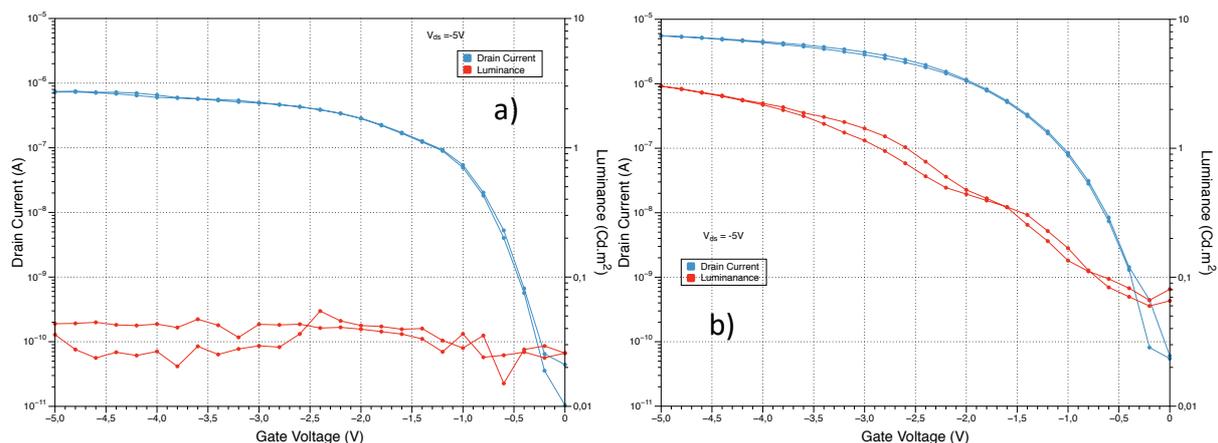


Figure II.25 : a) Courbe de transfert de l'OLET avec drain argent, b) Courbe de transfert de l'OLET avec drain aluminium

C'est donc la structure avec le **drain aluminium** qui sera choisie dans la mesure où elle émet à faibles tensions d'opération, ce qui reste un objectif du présent travail.

3.5 Résultats

3.5.1 Présentation des résultats en luminance

Pour compléter l'étude des performances de ce dispositif, le comportement du transistor est aussi observé à plus **fort mode d'opération**, soient $V_{gs} = V_{ds} = -15V$. À ces tensions-là l'émission est suffisante pour mesurer l'électroluminescence des OLETs (luminance et spectres). Les mesures du courant de drain et de la luminance de ces OLETs sont présentées dans le tableau suivant (tableau II.4), avec les caractéristiques liées aux différents régimes d'opération et le spectre d'électroluminescence (figure II.26).

Tableau II.4 : Courant et luminance de l'OLET avec le drain composé de LiF/Aluminium à différents modes d'opération, statistiques réalisées sur une vingtaine de transistors

Régime d'opération	Courant (A)	Luminance (Cd.m ⁻²)
$V_{gs} = -5V ; V_{ds} = -5V$	$(5 \pm 0,3) * 10^{-6}$	$3 \pm 0,5$
$V_{gs} = -15V ; V_{ds} = -15V$	$(1,7 \pm 0,02) * 10^{-4}$	180 ± 3

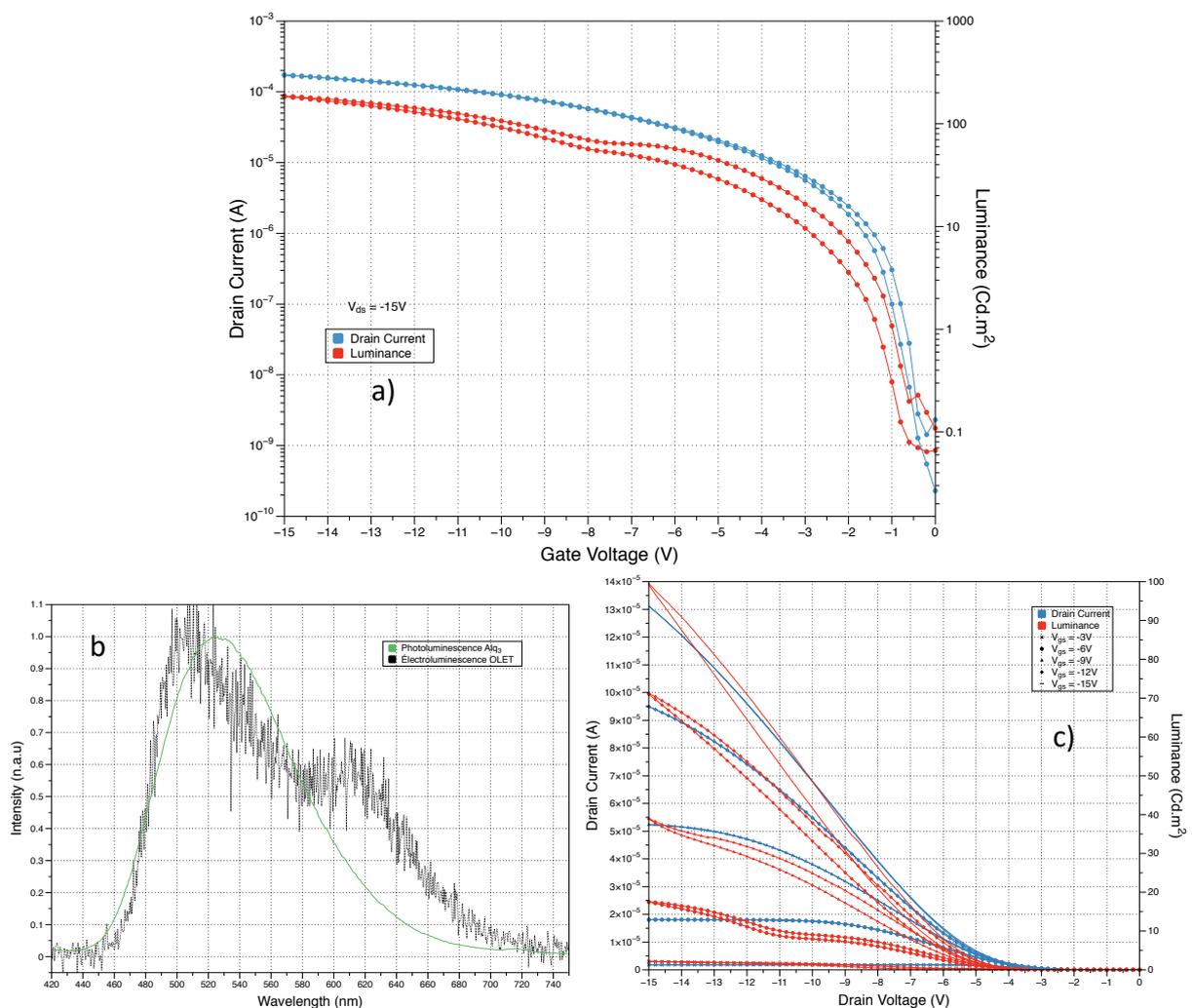


Figure II.26 : a) Caractéristiques de transfert de l'OLET à fort mode de fonctionnement, b) Spectre d'électroluminescence de l'OLET, c) Caractéristiques de sortie de l'OLET à fort mode de fonctionnement

La grande majorité des luminances d'OLET double-couche comme le nôtre se situe entre 100 et 1000 cd.m^{-2} . [52] Notre émission de 180 cd.m^{-2} se situe donc dans le bon ordre de grandeur mais dans la partie basse. Le fait d'avoir une électrode de 15 nm d'aluminium, avec une transmittance de 10% participe à la réduction de la luminance. L'émission a lieu majoritairement aux bords de l'électrode comme le montre les photos suivantes (figure II.27), avec l'évolution du profil d'émission en fonction de la tension de grille. Plus la tension augmente, plus l'émission se déplace sous l'électrode, où la bonne injection des charges va faciliter la recombinaison, mais où la forte absorbance du métal va défavoriser le passage du flux lumineux et donc la valeur de luminance.

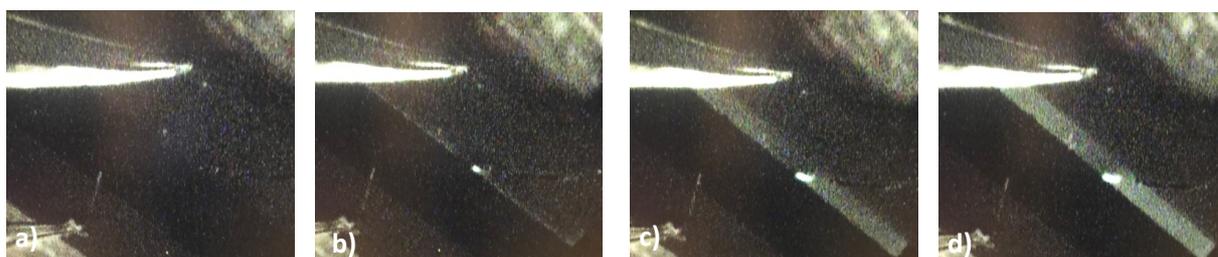


Figure II.27 : Évolution de l'émission de l'OLET avec $V_{ds} = -15\text{V}$ et : a) $V_{gs} = 0\text{V}$, b) $V_{gs} = -5\text{V}$, c) $V_{gs} = -10\text{V}$, d) $V_{gs} = -15\text{V}$

Des courbes caractéristiques présentées en figure II.26, il apparaît que le dispositif présente un seuil optique assez faible, c'est à dire que la réponse de l'émission à l'augmentation du courant est assez immédiate. On remarque un point dans l'évolution de la luminance, autour de 7,5V, auquel elle s'arrête d'augmenter pour se stabiliser puis augmenter de nouveau. Ce phénomène, dont l'origine se trouve vraisemblablement dans des comportements d'injection, sera discuté plus en profondeur au chapitre suivant. La mobilité de saturation moyenne des trous est égale à $\mu = 2,5 \pm 0,8 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Elle est évidemment moins bonne que la mobilité des OFETs basés sur une couche active de $\text{C}_{10}\text{-DNTT}$ seule. Elle est en revanche dans la moyenne des mobilités des OLETs de structures similaires. [51] Les courbes de sortie montrent un caractère linéaire signe d'une injection des électrons plutôt bonne dans la structure. Le spectre d'électroluminescence (figure II.26, b) présente des particularités inattendues par rapport au spectre de photoluminescence de l' Alq_3 . Il montre un pic décalé à 502 nm environ, contre 520 nm pour la photoluminescence de la couche mince d' Alq_3 . Il montre surtout ce qui apparaît être une autre contribution minoritaire au spectre, un second pic dont le maximum est centré autour de 610 nm, et relativement plus faible en intensité. L'origine de ce pic vient d'un phénomène de cavité résonante qui a lieu dans le dispositif. Ce phénomène, ses implications expérimentales mais aussi son traitement théorique sont présentés dans le chapitre IV qui leur est dédié. Une implication directe concerne la précision de l'étalonnage de la luminance qui demande de discuter du passage dans une autre unité d'intensité lumineuse, la puissance optique.

3.5.2 Introduction de la puissance optique

Le spectre d'EL donné dans la figure précédente est légèrement différent du spectre de PL et du spectre d'EL de l'OLED qui a servi à étalonner la photodiode. Il existe donc toujours une légère erreur sur la valeur en luminance, calibrée pour ce spectre particulier. Cette incertitude ne pose pas de soucis quand l'on compare des dispositifs qui ont le même spectre, dans ce cas la luminance ne serait plus juste absolument mais la comparaison relative reste possible. Par contre, quand la comparaison concerne des OLETs aux spectres d'EL trop différents, la luminance ne convient plus. C'est pourquoi la quantification de l'émission nécessitera souvent de passer par une autre unité d'expression de l'émission, qui sera donnée aussi souvent que possible en complément de la luminance. Cette unité c'est la **puissance optique**, c'est à dire la puissance émise par l'OLET normalisée par la surface d'émission, exprimée en microwatt par centimètre carré ($\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Pour mesurer la puissance optique de l'OLET, il faut utiliser la courbe de sensibilité de la photodiode utilisée pour relever l'émission et le spectre d'EL de l'OLET. En corrélant les deux pour trouver le poids de chaque longueur d'onde dans l'émission, on peut retrouver le poids de chaque longueur d'onde dans le photocourant, et grâce à la sensibilité du photodétecteur (exprimée en A/W) on peut remonter à la puissance optique émise par l'OLET. Il est donc possible de tracer une nouvelle courbe de transfert courant-émission, avec la puissance à la place de la luminance (figure II.28).

Il reste cependant une hypothèse à émettre pour trouver cette puissance, elle concerne la géométrie du montage. Il faut considérer que la photodiode est au plus proche voisinage possible de l'OLET pour éviter les contraintes du facteur d'étendue géométrique. Il faut donc pouvoir considérer que la distance OLET-photodiode est plus petite ou du même ordre de grandeur que les surfaces actives d'émission et de réception. [52] C'est en pratique le cas dans notre montage, où l'on s'assure de coller au maximum possible la photodiode à l'OLET.

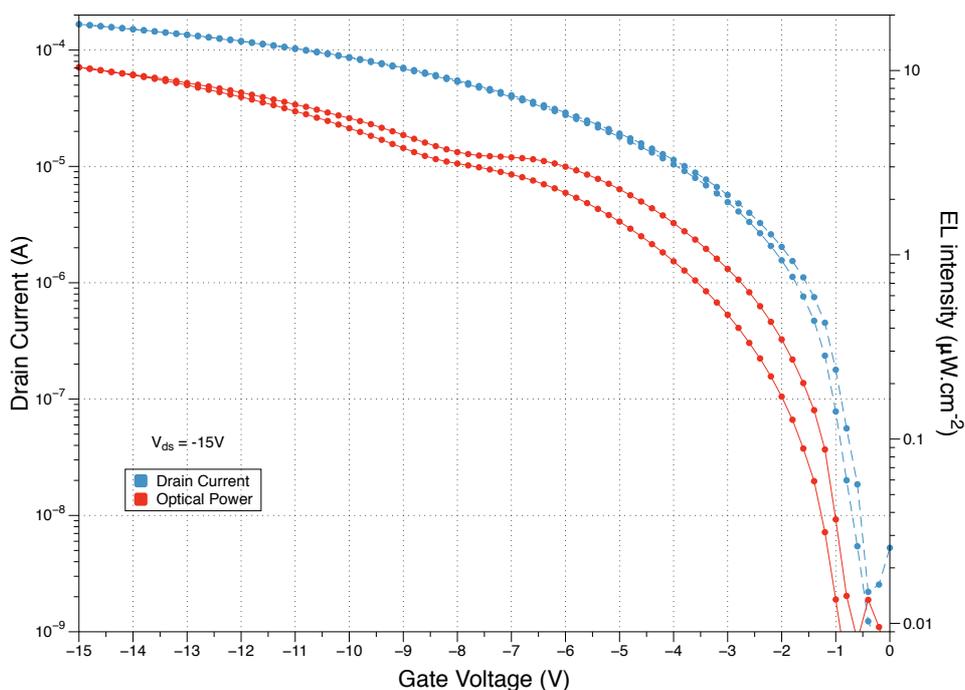


Figure II.28 : Caractéristique de transfert de l'OLET avec l'émission donnée en puissance optique

Seule la caractérisation de l'OLET a fort mode d'opération est présentée. Le comportement est similaire à faible régime d'opération. On observe donc bien une augmentation de la puissance liée à l'augmentation du courant dans l'OLET. Sur la moyenne des OLETs de référence, cette puissance optique s'élève à $(10 \pm 0,7) \mu\text{W}\cdot\text{cm}^2$.

Il peut être intéressant par soucis de positionnement avec l'état de l'art d'utiliser ponctuellement la puissance totale des OLETs, c'est-à-dire non normalisée, car c'est une grandeur qui est couramment donnée dans la littérature. Il faut cependant garder en tête qu'en ne normalisant pas par la surface d'émission, la comparaison peut s'avérer trompeuse. Notre OLET émet une puissance de 29 nW. Les puissances peuvent être très variables d'un OLET à l'autre, en fonction des matériaux et des architectures, mais toujours comprises dans une gamme allant de quelques nW à quelques centaines de nW. [53-55] Notre puissance optique se situe donc bien dans les ordres de grandeurs des puissances attendues pour les OLETs.

3.6 Discussion sur l'efficacité des OLETs

Un point important de l'analyse des comportements des dispositifs émetteurs concerne l'efficacité de ces derniers. Comme présenté dans le chapitre précédent, plusieurs types de rendements existent. Le plus utilisé car le plus général est l'**EQE**. Il nécessite de faire fonctionner l'OLET dans une sphère d'intégration pour récolter tous les photons émis, et pouvoir faire le rapport avec les charges injectées. Ce montage a été essayé (figure II.29) sans succès. Soit la lumière émise par l'OLET est trop faible, soit le montage n'est pas adapté à notre transistor, mais aucune lumière n'a pu être observée comme reçue par la sphère.



Figure II.29 : Photographie du montage de mesure EQE

Plusieurs options sont alors possibles. La première consiste à se contenter des **rendements lumineux en courant** exprimés en cd/A . Les informations liées à l'effet de l'architecture de l'OLET sur l'extraction de lumière seraient moindres, mais ces rendements sont tout de même des informations précieuses et suffisantes sur la conversion à l'œuvre dans le transistor.

Une autre option consiste en un calcul de l'EQE et non plus une mesure exacte. La sphère d'intégration sert à récolter tous les photons, même ceux perdus par guide d'onde pour

calculer un vrai rendement. Il est donc possible d'approcher une valeur sous couvert de quelques hypothèses et observations.

Cette observation est que dans les faits, la lumière utilisable sortant de notre OLET est celle qui sort du dessus, perpendiculairement au dispositif, pour arriver à la photodiode. On ne peut pas utiliser la lumière perdue par guide d'onde. Dans notre calcul d'EQE, en sachant que ce dernier ne sera qu'une approximation, on peut approcher le fait de récolter toute la lumière par le fait de récolter la lumière normale au photodétecteur. On néglige donc les pertes sur les côtés.

Les deux hypothèses alors que l'on pose sont que premièrement la géométrie du montage de mesure est toujours la même. On n'induit donc pas de différence par le montage expérimental entre deux jeux de transistors mesurés. La seconde hypothèse qui permettrait la comparaison est de considérer que la lumière perdue par guide d'onde est à peu près de la même quantité pour tous les OLETs. C'est une hypothèse forte car on ne peut en être sûr, mais on peut le supposer dans la mesure où la fabrication des OLETs est identique d'un jeu à l'autre. Il s'agirait alors d'une erreur systématique.

Dans la littérature, les propriétés optiques comme le rendement en courant ou l'EQE sont données à la luminance maximale, nous donnerons alors aussi, par soucis de positionnement avec l'état de l'art, une efficacité à luminance maximale.

3.6.1 Rendement énergétique en courant

Pour déterminer ce rendement, il suffit de diviser la luminance des OLETs ramenée à la surface d'émission par le courant. On trouve alors l'efficacité du dispositif. Pour les OLETs fonctionnant à basses tensions d'opération, l'efficacité moyenne est de $0,15 \text{ cd.A}^{-1}$. Cette efficacité ne paraît pas très élevée. Quand on les fait fonctionner à plus hautes tensions, l'efficacité moyenne du dispositif passe à $0,3 \text{ cd.A}^{-1}$. Cette efficacité reste faible de manière absolue, comparée à des OLEDs. Mais compte tenu des limitations des OLETs unipolaires, notamment les questions de quenchage de lumière aux électrodes ou encore de mauvais équilibre des charges (ce qui augmente les courants, donc diminue le rendement), cette valeur de rendement en courant n'est pas si mauvaise. Pour le positionnement avec l'état de l'art, l'efficacité en courant est une grandeur rarement donnée. Il est donc difficile de juger de nos performances en comparaison.

3.6.2 Efficacité Quantique Externe – Discussions sur l'intérêt

Il existe plusieurs manières proposées de calculer un EQE à défaut de pouvoir le mesurer. Ces calculs comme évoqué précédemment font appel à des hypothèses fortes ce qui réduit la validité du calcul de l'EQE. En plus de ça, les valeurs dont le calcul se sert sont aussi sujettes à des erreurs. **Nous faisons alors le choix, dans un souci d'exactitude des résultats, de nous passer de l'EQE dans l'étude de cette thèse.** Nous sommes conscients de la perte d'information importante que cela représente et du manque de positionnement que cela entraîne sur le reste de la littérature. Mais il nous apparaît plus important d'avoir des valeurs dans lesquelles être confiant pour décrire les performances de nos dispositifs.

4. Conclusion

Le transistor électroluminescent premièrement étudié était un multicouche unipolaire fabriqué principalement via un procédé voie liquide. Il faisait appel à une couche de transport constitué de l'oxyde d'indium, choisi pour ses excellentes propriétés de conduction. La couche émissive était constituée du mélange d'un polymère émetteur, le SY, et d'une petite molécule de transport, le C₈-BTBT qui avait pour but d'améliorer le transport des trous et donc améliorer les performances, notamment le seuil optique et la luminance. Cependant son procédé de fabrication impose une limitation à cette architecture : la reproductibilité. Pour pallier ce défaut, une nouvelle structure a été utilisée, basée cette fois sur des dépôts par évaporation et des matériaux connus. Ainsi, la couche de transport est constituée du C₁₀-DNTT, molécule assez récente, mais connue au sein du laboratoire, et présentant des performances remarquables, notamment une très bonne mobilité de trous. La couche émissive est constituée du complexe Alq₃ qui est utilisé depuis 30 ans en photonique et dont les propriétés sont connues et le potentiel toujours attractif.

L'architecture de base de l'OLET est donc prête pour commencer l'étude de l'intégration des intercouches et de leurs effets qui sera le sujet de discussion du troisième chapitre. Il sera aussi question dans ce prochain chapitre des différentes optimisations à apporter au dispositif pour le rapprocher le plus possible des performances optimales.

Références :

- [1] Muhieddine, Khalid, et al. "All Solution-Processed, Hybrid Light Emitting Field-Effect Transistors." *Advanced Materials* 26.37 (2014): 6410-6415.
- [2] Sarjidan, M. A., et al. "Fabrication and Characterization of Solution Processed Top-Gate-Type Organic Light-Emitting Transistor." *Nanoscience and Nanotechnology Letters* 6.12 (2014): 1035-1039.
- [3] Nam, Sungho, et al. "Efficient and stable solution-processed organic light-emitting transistors using a high-k dielectric." *ACS Photonics* 6.12 (2019): 3159-3165.
- [4] Kim, Si Joon, Seokhyun Yoon, and Hyun Jae Kim. "Review of solution-processed oxide thin-film transistors." *Japanese Journal of Applied Physics* 53.2S (2014): 02BA02.
- [5] Yambem, Soniya D., et al. "ITO-free top emitting organic light emitting diodes with enhanced light out-coupling." *Laser & Photonics Reviews* 8.1 (2014): 165-171.
- [6] Burns, Samantha, et al. "Effect of thermal annealing Super Yellow emissive layer on efficiency of OLEDs." *Scientific reports* 7.1 (2017): 1-8.
- [7] Namdas, Ebinazar B., et al. "High performance light emitting transistors." *Applied Physics Letters* 92.18 (2008): 164.
- [8] Ullah, Mujeeb, et al. "Defining the light emitting area for displays in the unipolar regime of highly efficient light emitting transistors." *Scientific reports* 5.1 (2015): 1-6.

- [9] Chaudhry, Mujeeb Ullah, et al. "Nano-alignment in semiconducting polymer films: A path to achieve high current density and brightness in organic light emitting transistors." *ACS Photonics* 5.6 (2018): 2137-2144.
- [10] Murat, Y. « Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2017
- [11] Wang, Chengliang, et al. "Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics." *Chemical reviews* 112.4 (2012): 2208-2267.
- [12] Yuan, Yongbo, et al. "Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method." *Nature communications* 5.1 (2014): 1-9.
- [13] He, Daowei, et al. "Ultrahigh mobility and efficient charge injection in monolayer organic thin-film transistors on boron nitride." *Science advances* 3.9 (2017): e1701186.
- [14] Brédas, Jean-Luc, et al. "Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture." *Chemical reviews* 104.11 (2004): 4971-5004.
- [15] Campbell, J. E. *et al.*, "Predicted energy-structure-function maps for the evaluation of small molecule organic semiconductors" *J. Mater. Chem. C*, (2017)
- [16] Gbabode, Gabin, et al. "X-ray structural investigation of nonsymmetrically and symmetrically alkylated [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene derivatives in bulk and thin films." *ACS applied materials & interfaces* 6.16 (2014): 13413-13421.
- [17] Zambianchi, M., et al. "Anthracene-based molecular emitters for non-doped deep-blue organic light emitting transistors." *Journal of Materials Chemistry C* 4.40 (2016): 9411-9417.
- [18] Ablat, Abduleziz, et al. "Low optical turn-on voltage in solution processed hybrid light emitting transistor." *Applied Physics Letters* 115.2 (2019): 023301.
- [19] Cacialli, F., et al. "Light-emitting conjugated polymers in optical microcavities." *Synthetic metals* 84.1-3 (1997): 533-534.
- [20] Chambon, Sylvain, et al. "MoO₃ thickness, thermal annealing and solvent annealing effects on inverted and direct polymer photovoltaic solar cells." *Materials* 5.12 (2012): 2521-2536.
- [21] Gong, Yongshuai, et al. "Diverse applications of MoO₃ for high performance organic photovoltaics: Fundamentals, processes and optimization strategies." *Journal of Materials Chemistry* A8.3 (2020): 978-1009.
- [22] Snedden, E. W., et al. "High photoluminescence quantum yield due to intramolecular energy transfer in the Super Yellow conjugated copolymer." *Chemical Physics Letters* 490.1-3 (2010): 76-79.

- [23] Sarjidan, MA Mohd, and WH Abd Majid. "Prospect of silver nanowire (AgNW) in development of simple and cost-effective vertical organic light-emitting transistors." *Applied Physics A125.12* (2019): 1-6.
- [24] Chaudhry, Mujeeb Ullah, et al. "Low-voltage solution-processed hybrid light-emitting transistors." *ACS applied materials & interfaces* 10.22 (2018): 18445-18449.
- [25] Chua, Lay-Lay, et al. "General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors." *Nature* 434.7030 (2005): 194-199.
- [26] Sun, Wenjian, et al. "Thermally cross-linked polyvinyl alcohol as gate dielectrics for solution processing organic field-effect transistors." *Synthetic Metals* 250 (2019): 73-78.
- [27] Fu, Yu, and Feng-Yu Tsai. "Air-stable polymer organic thin-film transistors by solution-processed encapsulation." *Organic Electronics* 12.1 (2011): 179-184.
- [28] Wilk, Glen D., Robert M. Wallace, and JáM Anthony. "High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations." *Journal of applied physics* 89.10 (2001): 5243-5275
- [29] Peacock, P. W., and J. Robertson. "Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides." *Journal of Applied Physics* 92.8 (2002): 4712-4721.
- [30] Schlom, Darrell G., and Jeffrey H. Haeni. "A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics." *Mrs Bulletin* 27.3 (2002): 198-204.
- [31] Gupta, S., et al. "Ozone oxidation methods for aluminum oxide formation: Application to low-voltage organic transistors." *Organic Electronics* 21 (2015): 132-137.
- [32] Kwon, Jimin, et al. "Fabrication of ultrathin low-voltage-driven printed organic circuits with anodized gate islands." *Organic Electronics* 62 (2018): 77-81.
- [33] Houin, G. « Développement d'amplificateur sur substrat flexible à partir de transistors organiques à effet de champ », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2017)
- [34] Safrany, J. S., « Anodisation de l'aluminium et de ses alliages », Techniques de l'ingénieur (2008)
- [35] Kikuchi, Tatsuya, et al. "Porous aluminum oxide formed by anodizing in various electrolyte species." *Current nanoscience* 11.5 (2015): 560-571.
- [36] Namdas, Ebinazar B., et al. "High performance light emitting transistors." *Applied Physics Letters* 92.18 (2008): 164.
- [37] Gundlach, David J., et al. "Pentacene organic thin-film transistors-molecular ordering and mobility." *IEEE Electron Device Letters* 18.3 (1997): 87-89.

- [38] Lin, Y-Y., et al. "Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics." *IEEE Electron Device Letters* 18.12 (1997): 606-608.
- [39] Klauk, Hagen, et al. "Pentacene organic transistors and ring oscillators on glass and on flexible polymeric substrates." *Applied Physics Letters* 82.23 (2003): 4175-4177.
- [40] Zhang, Lei, et al. "High-performance, stable organic field-effect transistors based on trans-1, 2-(dithieno [2, 3-b: 3', 2'-d] thiophene) ethene." *Chemistry of Materials* 21.9 (2009): 1993-1999.
- [41] Gao, Peng, et al. "Dithieno [2, 3-d; 2', 3'-d'] benzo [1, 2-b; 4, 5-b'] dithiophene (DTBDT) as semiconductor for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors." *Advanced Materials* 21.2 (2009): 213-216
- [42] Yamamoto, Tatsuya, and Kazuo Takimiya. "Facile synthesis of highly π -extended heteroarenes, dinaphtho [2, 3-b: 2', 3'-f] chalcogenopheno [3, 2-b] chalcogenophenes, and their application to field-effect transistors." *Journal of the American Chemical Society* 129.8 (2007): 2224-2225.
- [43] Yamamoto, T. *et al.*, "Three Structural Isomers of Dinaphthothieno[3,2-*b*]thiophenes: Elucidation of Physicochemical Properties, Crystal Structures, and Field Effect Transistor Characteristics" , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (2010)
- [44] Kang, Myeong Jin, et al. "Alkylated dinaphtho [2, 3-b: 2', 3'-f] thieno [3, 2-b] thiophenes (Cn-DNTTs): organic semiconductors for high-performance thin-film transistors." *Advanced Materials* 23.10 (2011): 1222-1225.
- [45] Ablat, Abduleziz, et al. "Role of oxide/metal bilayer electrodes in solution processed organic field effect transistors." *Scientific reports* 9.1 (2019): 1-8.
- [46] Tang, Ching W., and Steven A. VanSlyke. "Organic electroluminescent diodes." *Applied physics letters* 51.12 (1987): 913-915.
- [47] Di, Chong-an, et al. "Organic Light-Emitting Transistors Containing a Laterally Arranged Heterojunction." *Advanced Functional Materials* 17.9 (2007): 1567-1573.
- [48] Jesuraj, P. Justin, and K. Jeganathan. "Surface defects impeded excitons in Alq3 based hetero junction OLEDs." *Applied surface science* 268 (2013): 323-326.
- [49] Matsumura, Michio, Keiichi Furukawa, and Yukitoshi Jinde. "Effect of Al/LiF cathodes on emission efficiency of organic EL devices." *Thin Solid Films* 331.1-2 (1998): 96-100.
- [50] Hung, L. S., Ching Wan Tang, and Monica Gary Mason. "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode." *Applied Physics Letters* 70.2 (1997): 152-154.

- [51] Parthasarathy, G., et al. "Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials." *Journal of Applied Physics* 89.9 (2001): 4986-4992.
- [52] Chaudhry, Mujeeb Ullah, et al. "Organic light-emitting transistors: advances and perspectives." *Advanced Functional Materials* 30.20 (2020): 1905282.
- [53] Choukri, H. « Contrôle de la couleur d'émission d'une Diode Électro-Luminescente Organique (OLED) multicouche via la diffusion des excitons », Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2008
- [54] Kajii, Hirotake, Takahiro Ohtomo, and Yutaka Ohmori. "Electroluminescence emission patterns of organic light-emitting transistors based on crystallized fluorene-type polymers." *Japanese Journal of Applied Physics* 56.3S (2016): 03BA01.
- [55] Zaumseil, Jana, et al. "Efficient top-gate, ambipolar, light-emitting field-effect transistors based on a green-light-emitting polyfluorene." *Advanced Materials* 18.20 (2006): 2708-2712.
- [56] Capelli, Raffaella, et al. "Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes." *Nature materials* 9.6 (2010): 496-503.

CHAPITRE III : INTÉGRATION D'UNE COUCHE BLOQUANTE DE TROUS, VERS L'OLET DE RÉFÉRENCE

Après avoir défini une structure de référence pour notre OLET au chapitre précédent, l'objet de cette partie sera d'optimiser cette structure par l'intégration d'une couche bloquante de trous (HBL). L'objectif est d'améliorer les performances d'émission ainsi que l'efficacité de l'OLET par des propriétés de blocage de trous. Les résultats issus de l'étude de comparaison nous permettront d'observer une influence de l'intercouche sur le comportement de l'OLET. Ces résultats nous permettront aussi de corrélérer les propriétés électroniques des couches (injection et transport) et les propriétés d'émission. Une fois la structure de référence optimisée obtenue, des études sur les interfaces et les matériaux nous permettront d'établir des hypothèses sur le fonctionnement de l'OLET. Enfin notre technologie fera l'objet d'un passage vers l'électronique flexible par le transfert sur substrat plastique de notre architecture.

1. Intérêt d'une couche bloquante de trous

Dans leur très vaste majorité, les dispositifs photoniques, mais aussi opto-mécaniques, sont des dispositifs multicouches fabriqués comme un empilement de films plus ou moins minces. Dans cet empilement, chaque couche a sa particularité et son utilité. Comme abordé dans le premier chapitre, certaines couches sont essentielles au fonctionnement, comme les électrodes qui permettent d'injecter les charges, ou encore les couches dites actives comme la couche émissive pour une OLED ou la couche de transport dans un transistor. Cet empilement d'électrode et de couche active représente la version la plus simple de ce que peut être un dispositif photonique. Mais la plupart du temps, si l'ingénierie de couche permet de choisir des matériaux aux propriétés adaptées, il n'existe jamais d'alignement parfait des niveaux énergétiques ou des mobilités de charges équilibrées. Des difficultés se rencontrent partout sur le chemin des charges dans les dispositifs, comme des barrières de potentiel trop importantes entre les matériaux ou des problèmes de morphologie qui influencent des propriétés d'adhésion ou de transport. [1] Pour pallier ces difficultés et améliorer les performances, des couches dites d'injection et de transport de charges peuvent être ajoutées à la structure. Dans le cas des dispositifs émetteurs de lumière apparaît une autre difficulté, l'efficacité de recombinaison. Il faut être capable de confiner les charges dans la couche émissive pour améliorer cette efficacité, d'où le principe de couche bloquante. Ces couches bloquantes fonctionnent principalement sur le principe de la barrière de potentiel. Pour une couche bloquante d'électrons, la LUMO de la couche bloquante devra être suffisamment haute par rapport à la LUMO de la couche émissive, et respectivement pour le blocage de trous la HOMO de la HBL suffisamment basse par rapport à celle de la couche émissive. C'est exactement le principe mis en œuvre dans les OLEDs pour améliorer les émissions. [2]

Pour le cas spécifique des OLETs, on trouve aussi l'utilisation des couches bloquantes de manière assez régulière. De nombreux exemples d'OLET montrent l'utilisation d'une couche bloquante pour des performances optimales des dispositifs. [3-4] Des équipes ont même

étudié en détail ces couches bloquantes intégrées aux OLETs. On note ainsi l'étude menée particulièrement sur les matériaux et la comparaison des effets des différentes couches bloquantes sur les performances par Hu *et al.* [5] On trouve aussi les recherches menées par Sobus *et al.* qui s'intéressent à l'évolution des performances en fonction de la place de la couche bloquante dans l'intégration à un OLET utilisant des TADF. [6]

Pour notre projet, l'intérêt des couches bloquantes est double. Il s'agit dans un premier temps d'une question d'optimisation, d'améliorer les performances de l'OLET. Alors, en ayant une structure pouvant fonctionner à des faibles tensions (structure aluminium/oxyde d'aluminium) ou de plus fortes tensions (structure silicium) en fonction du substrat choisi, on pourra étudier l'influence de la différence de mode d'opération sur l'effet de la HBL.

La première partie de ce chapitre essaiera de justifier le choix des matériaux bloquants qui sont utilisés. Les résultats seront ensuite exposés, ainsi que les hypothèses et constatation que l'on peut en déduire. Enfin, le chapitre présentera les différentes optimisations faites pour arriver à l'architecture finale du dispositif.

2. Application à notre dispositif

2.1 Le choix des matériaux

Les premiers travaux sur l'intégration et le design moléculaire d'intercouches débutent dans les années 90 avec la complexification des architectures OLED, avec des études comme celle d'Adachi, Friend ou encore Heeger [7-9]. De nombreuses molécules ont été dessinées pour être d'efficaces couches bloquantes de trous. Ce sont des matériaux qui doivent remplir certains critères comme :

- avoir une LUMO ajustée à la couche émissive pour améliorer le transfert d'électron
- avoir une HOMO assez profonde (idéalement > 6eV) pour bloquer les trous
- présenter des mobilités de charges assez bonnes pour faciliter le transport
- avoir des propriétés physico-chimiques pertinentes comme une Tg suffisamment élevées pour permettre la stabilité de la couche lors d'un échauffement Joule ou encore avoir un gap optique adaptée pour éviter l'absorption de la lumière émise

On trouve alors parmi la bibliothèque de matériaux des molécules références dont les propriétés ont été éprouvées. Ces molécules sont souvent des dérivés de fonctions comme les oxadiazoles, les phenantrolines ou encore les triazines. [10] C'est dans un premier temps cette dernière classe de matériaux qui va nous intéresser. Parmi toutes les molécules dérivées des triazines, une en particulier est devenue référence, il s'agit du 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) appelée TPBi.

2.1.1 Le TPBi

Le TPBi apparaît pour la première fois dans un brevet datant de 1997. [11] Le premier article utilisant le TPBi est réalisé par Gao *et al.*, et montre l'amélioration des performances d'une OLED par l'emploi de la molécule comme couche bloquante de trous et comme matrice pour

accueillir une molécule fluorescente. [12] Depuis lors, le TPBi est utilisé abondamment comme HBL. En effet, il dispose d'une mobilité plutôt bonne dans l'ensemble des couches bloquantes, autour de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et un gap assez large, avec une LUMO moyenne dans la littérature autour de 2,7 eV et une HOMO autour de 6,4 eV. [13-14]

Le TPBi est une molécule dont la structure est montrée en Fig III.1. C'est un matériau qui peut être déposé soit par voie liquide, en spin-coating, soit par PVD en évaporation, et qui présente en plus l'avantage d'être déjà utilisé au sein du laboratoire IMS dans le cadre d'autres projets.

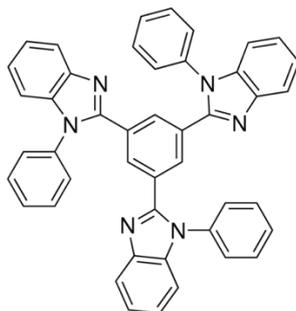


Fig III.1 : Structure moléculaire du TPBi

2.1.2 Le BCP

Pour s'assurer qu'un éventuel changement dans le comportement du dispositif vienne bien de l'ajout d'une HBL, l'idée d'une comparaison avec une autre couche bloquante a été jugée pertinente. Le choix de cette nouvelle molécule s'est fait sur les mêmes critères, un matériau déjà connu et dont les propriétés sont satisfaisantes avec notre architecture déjà établie dans le chapitre précédent. Un matériau dérivé d'une autre fonction que le triazine pouvait s'avérer intéressant, d'où le choix des dérivés phénantroline. Parmi ces dérivés, un bien connu est le Bathocuproïne, aussi appelé BCP, dont la structure moléculaire est présentée en figure III.2. C'est une molécule présentant des propriétés intéressantes de blocage de trous par une HOMO assez basse, autour de 6,2 eV et une LUMO comprise entre 3 et 3,5 eV en fonction des lots et des articles [15 - 16].

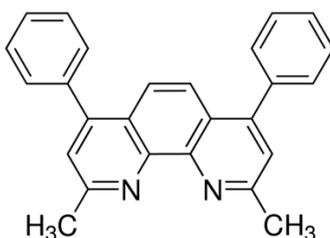


Fig III.2 : Structure moléculaire du BCP

Le BCP présente un avantage supplémentaire, il est très couramment associé à l' Alq_3 en bicouche comme transporteur d'électrons et de bloqueur de trous. C'est un empilement qui s'avère très efficace pour améliorer les performances des OLEDs, comme l'ont montré l'équipe de O'Brien en 1999, où ils ont amélioré l'efficacité d'une OLED par l'utilisation d'un bicouche pour transporter les électrons. Ils passent ainsi d'un rendement externe de 4,2% avec juste l' Alq_3 comme couche de transport à 5,6% avec l'utilisation du bicouche. [17] Ils ont en même temps annulé l'émission résiduelle et non-désirée de l' Alq_3 utilisé seul en couche de

transport, exhibant ainsi les propriétés de blocage de trous du BCP. Depuis lors, de nombreuses équipes ont utilisé cet empilement comme couche de transport des électrons. [15] Le BCP est donc un matériau adapté à son intégration dans un dispositif utilisant de l'Alq₃, il semble donc tout indiqué pour un usage comme HBL dans notre OLET.

Un fait intéressant est que Tao *et al.*, ont montré avec une OLED phosphorescente verte que le TPBi présenté précédemment semblait plus intéressant pour bloquer les excitons et les trous que l'empilement BCP/Alq₃, il sera alors pertinent de voir si nos conclusions suivent les précédentes études et si le TPBi sera une meilleure couche bloquante que le BCP. [18]

2.2 Intégration de la couche au dispositif et fabrication

2.2.1 Intégration à la structure

Les matériaux présentés précédemment sont des matériaux pour le transport des électrons et le blocage des trous. Si l'emplacement de telle couche dans un matériaux peut faire l'objet d'optimisation et d'étude [3], la place évident est entre la couche émissive et de l'électrode de drain, c'est à dire entre l'Alq₃ et l'empilement LiF/Aluminium. (Fig III.3)

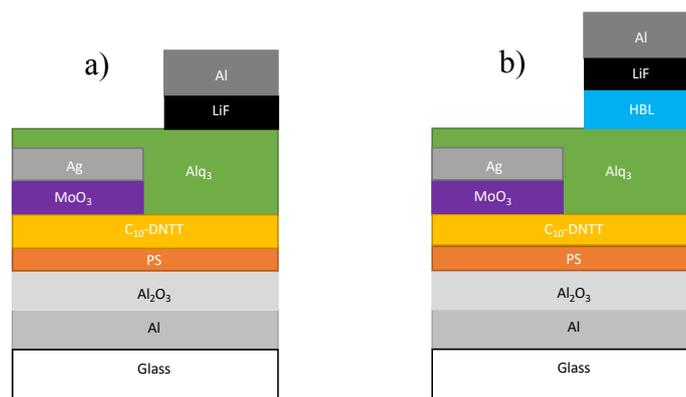


Fig III.3 : Architecture de : a) l'OLET référence et b) intégration de la HBL

Le parcours des charges dans la structure, associé à la cascade énergétique est présenté en figure III.4. Les niveaux énergétiques présentés sont ceux de la littérature, à part les travaux de sortie mesurés et connus du laboratoire pour les électrodes. [14-15-19] Ils sont donc donnés à titre indicatif et pour la compréhension des phénomènes plus que pour être quantitatif.

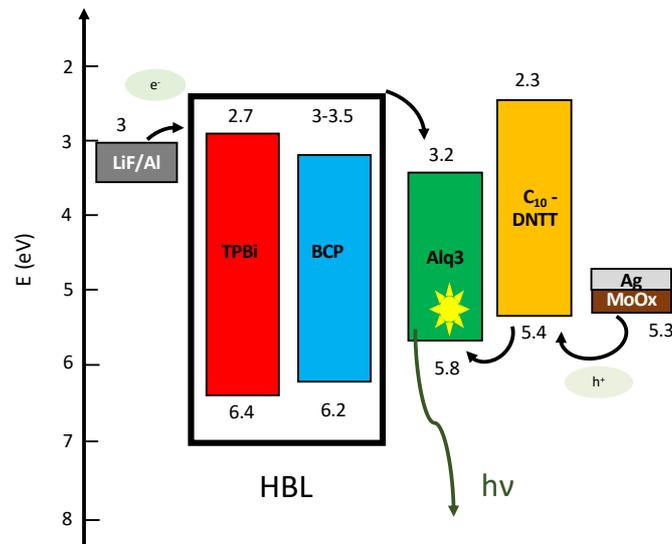


Figure III.4 : Diagramme énergétique de l'OLED avec les bloquants respectifs. Les niveaux énergétiques présentés sont ceux de la littérature, à part les travaux de sortie mesurés et connus du laboratoire pour les électrodes [14-15-19]

2.2.2 Étude sur l'épaisseur

L'épaisseur des couches des HBLs varie en fonction du matériau et de la structure. Elle est typiquement de l'ordre de 40 nm pour le TPBi, et autour de 10 nm pour le BCP. Pour l'intégration à l'OLED, une étude d'optimisation est menée. Pour une même couche bloquante, les performances des dispositifs sont comparées pour 10 nm, 20 nm et 30 nm d'épaisseur de HBL. Dans les deux cas, les luminances sont meilleures avec **10 nm de HBL**. On peut alors comparer les effets des couches à la même épaisseur en s'assurant que c'est à cette épaisseur que les dispositifs sont les meilleurs, ce qui garantit une étude comparée stricte et claire.

2.2.3 Fabrication

Le TPBi comme le BCP sont des petites molécules qui peuvent être évaporées, ce qui est conforme à la direction souhaitée pour le dispositif. Le TPBi vient d'Ossila, et le BCP vient de chez Sigma-Aldrich. Les deux sont évaporés via une cellule d'évaporation organique dans l'évaporateur. La vitesse de dépôt semble être un point moins critique que pour les couche actives de transport et d'émission, elle est donc fixée autour de 1 \AA.s^{-1} . Pour le reste du dispositif, le procédé est le même que celui décrit dans le chapitre précédent.

2.3 Présentation et comparaison des résultats

2.3.1 À des tensions inférieures à 20V

Pour l'étude des OLEDs avec les différentes couches bloquantes, des OLEDs sans HBL servent de référence. Les OLEDs sont caractérisés suivant la même méthode que celle explicitée au chapitre précédent. Les résultats sont présentés dans la figure III.5 avec les

comparaisons des courbes de transfert en régime de saturation, en **faible mode d'opération** ($V_{ds} = -5V$ et $V_{gs} = -5V$) et en **fort mode d'opération** ($V_{ds} = -15V$ et $V_{gs} = -15V$).

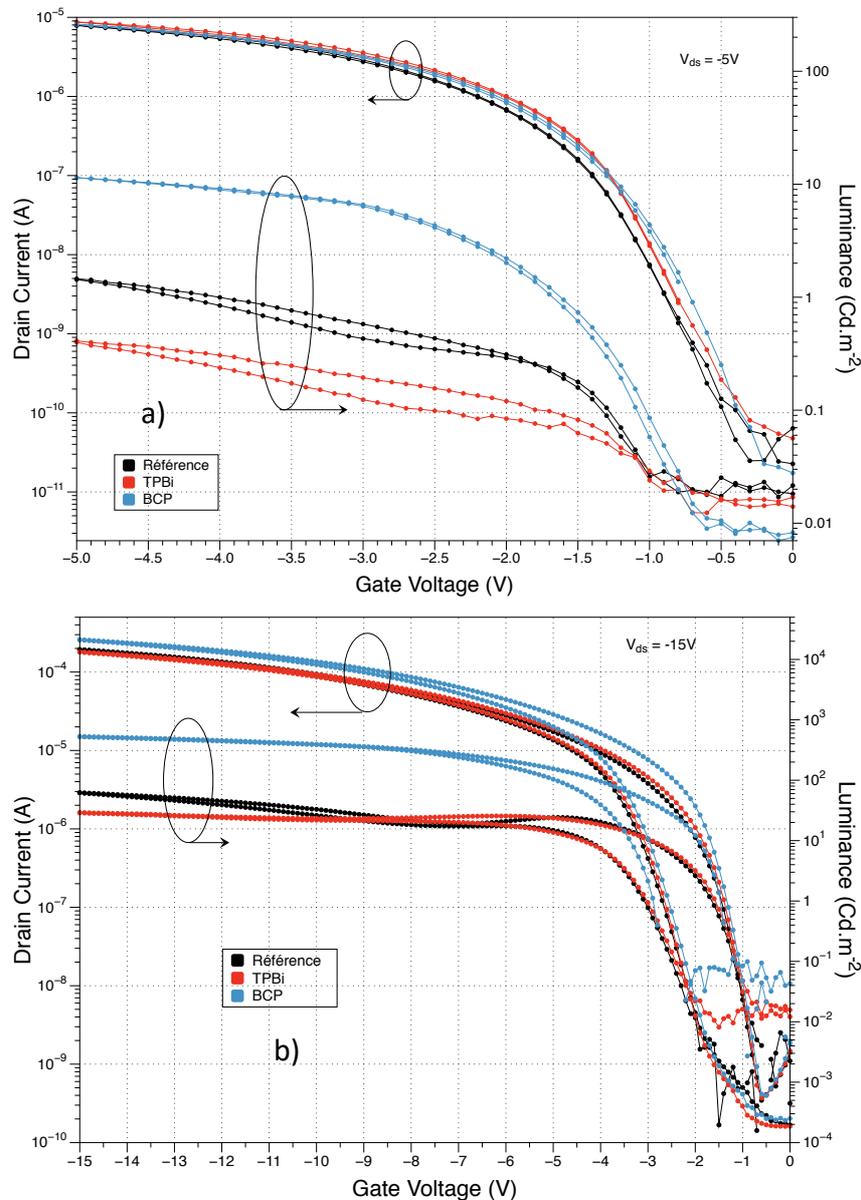


Figure III.5 : Comparaison des courbes de transfert à a) faible et b) fort mode d'opération

Toutes les valeurs discutées dans ce paragraphe sont regroupées dans le tableau III.1, avec les valeurs sans parenthèses pour le fonctionnement en saturation à **faible mode d'opération** ($V_{ds} = -5V$ et $V_{gs} = -5V$) et entre parenthèses pour le **fort mode d'opération** ($V_{ds} = -15V$ et $V_{gs} = -15V$). Il est possible d'observer que les comportements électriques des trois dispositifs semblent assez similaires, peu de différences que ce soit pour les tensions de seuil, toutes autour de 1V en fort mode d'opération, ou pour les courants maximums, compris entre 0,2 et 0,3 mA dans ce même régime. On note aussi une légère hystérèse lors du fonctionnement à hautes tensions. S'il n'apparaît pas sur les courbes de transfert, le courant de fuite est faible, de l'ordre de quelque nano-ampères dans tous les cas. Les mobilités quant à elles sont assez similaires à faible mode d'opération. À plus hautes tensions la mobilité moyenne de l'OLET

avec BCP est plus grande que celle des deux autres, ce qui est cohérent avec les observations sur la luminance.

En effet pour la luminance la différence est claire, avec en moyenne une luminance dix fois plus grande de l'OLET BCP par rapport à l'OLET référence, et vingt fois plus grande par rapport à l'OLET TPBi. On retrouve cette tendance dans les deux modes d'opération. Le fait étonnant est que, contre nos attentes, malgré le caractère transporteur d'électrons et bloqueur de trous du TPBi, la luminance de l'OLET avec TPBi est moins bonne que celle de l'OLET référence. L'origine de cette différence repose sur une double cause, l'injection des électrons et leur transport jusqu'à la couche émissive. Ces phénomènes seront étudiés dans la partie dédiée.

Tableau III.1 : Comparaison des différents paramètres des OLET référence, avec une couche de TPBi et avec une couche de BCP. Les valeurs entre parenthèses correspondent au fonctionnement en fort mode ($V_{ds} = -15V$ et $V_{gs} = -15V$). Les valeurs présentées dans ce tableau sont des moyennes sur une quinzaine d'échantillons.

	Mob. Max. ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	On/Off Ratio (* 10^5)	Tension de seuil (V)	Tension d'allumage $V_{ON(I)}$ (V)	Tension d'allumage optique $V_{ON,OPT}$ (V)	Luminance max. ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	Efficacité en courant ($\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$)
Référence	$2,5 \pm 0,8$ ($3,3 \pm 0,9$)	4 (5)	$-1,2 \pm 0,1$ ($-1,2 \pm 0,1$)	$-0,5 \pm 0,1$ ($-0,6 \pm 0,05$)	$-0,8 \pm 0,1$ ($-0,7 \pm 0,06$)	$1,6 \pm 1$ (50 ± 10)	$0,06 \pm 0,01$ ($0,07 \pm 0,02$)
TPBi	$2,2 \pm 0,7$ ($3,4 \pm 1$)	4 (5)	$-0,9 \pm 0,07$ ($-1 \pm 0,1$)	$-0,3 \pm 0,1$ ($-0,5 \pm 0,1$)	$-0,5 \pm 0,2$ $-0,6 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,09$ (30 ± 7)	$0,01 \pm 0,002$ ($0,03 \pm 0,009$)
BCP	$2,2 \pm 0,3$ ($4 \pm 0,5$)	4 (20)	$-1 \pm 0,1$ ($-1,2 \pm 0,2$)	$-0,4 \pm 0,1$ ($-0,6 \pm 0,1$)	$-0,7 \pm 0,1$ ($-0,7 \pm 0,1$)	10 ± 4 633 ± 113	$0,36 \pm 0,15$ ($0,76 \pm 0,15$)

On peut aussi constater que les seuils d'émission suivent bien les seuils électriques, comme c'était le cas déjà pour la référence présentée au chapitre précédent. Cela contraste encore avec les difficultés que présentaient certains OLETs fabriquées par voie liquide [20-21], confirmant la qualité des procédés de fabrication par évaporation. Les différences d'efficacité sont très prononcées et suivent évidemment l'évolution de la luminance. Ces différences sont logiques avec le courant maximum qui ne diffère pas radicalement entre les différents OLETs, mais une luminance elle qui passe du simple au décuple. Ces valeurs d'efficacité traduisent donc clairement que l'ajout de BCP permet un meilleur rendement en courant. Comme pour le rapport des luminances, chaque ampère produit dix fois plus de lumière dans le dispositif avec BCP qu'avec TPBi ou que la référence.

On remarque enfin pour les OLETs référence et, à moindre mesure, les OLETs TPBi un palier dans la luminance autour de 2,5V en faible mode d'opération, et plus marqué de 7,5V en fort mode d'opération. Ce palier précède une nouvelle augmentation de la luminance pour la référence et le TPBi. Ce comportement ne se retrouve pas dans l'évolution de la luminance de l'OLET BCP. La première hypothèse sur l'origine de ce phénomène était que deux régimes de dominations de charges opposées existaient. Aux faibles tensions de grille, la différence entre la grille et le drain, V_{dg} , est grande, on injecte donc facilement des électrons (aidé par la différence V_{ds} qui reste constante). Les trous par contre ne sont pas présents en quantité car la différence V_{gs} n'est pas grande. On aurait donc une domination des électrons. En augmentant la tension de grille, on diminue la différence V_{dg} et donc la facilité d'injection des

électrons, et on augmente V_{gs} donc l'injection des trous. On aurait alors une inversion de la domination de charge dans la structure à la moitié de la tension V_{gs} . Or si un tel mécanisme avait lieu, ce point de changement qui correspondrait à l'équilibre entre régime dominé par les trous et régime dominé par les électrons marquerait un maximum dans la luminance. Ce n'est cependant pas le cas, la luminance continuant d'augmenter après ce point palier.

Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer le phénomène. Nous pouvons cependant présenter une hypothèse grâce à l'observation de l'émission de l'OLET.

Dans un dispositif émetteur, l'émission est contrôlée par les porteurs minoritaires. Si les trous apparaissent dans le dispositif comme les porteurs majoritaires du fait de la couche de transport P, on peut les voir minoritaires aux abords de l'électrode dans l' Alq_3 . Cette hypothèse est justifiée par la différence de mobilité de trous et d'électrons dans l' Alq_3 , au moins deux ordres de grandeur de différence en défaveur des trous. [21] Les trous sont donc freinés jusqu'à l'électrode de drain.

À des tensions faibles (en dessous de $V_{gs} = 0,5 V_{ds}$ environ), peu de trous sont acheminés jusqu'à l'électrode où ils sont concentrés sur le bord à cause des effets de champ. Les trous présents ne rencontrent donc pas tous les électrons injectés par le drain. En augmentant les tensions, plus de trous arrivent à l'électrode, en se répartissant au-delà du bord de l'électrode. Cette observation est celle du chapitre II figure 27, où plus V_{gs} augmente, plus l'émission se répand sous l'électrode. Alors en se répartissant sous l'électrode, les trous arrivent à se recombiner avec plus d'électrons, malgré leur moins bonne injection à cause de la différence V_{dg} qui diminue. La zone de recombinaison potentielle grandit, ce qui permet d'augmenter la luminance malgré la plus faible injection des électrons à fortes tensions.

Pour prouver ces hypothèses, il est possible de faire des simulations 2D de la répartition des champs ainsi que du transport de charge dans notre structure. Nous n'avons cependant pas les équipements nécessaires au laboratoire pour effectuer une telle modélisation.

Ces différences de luminance entre les OLETs sont aussi observables directement lors du fonctionnement. Les photos des OLETs en fonctionnement sont présentées en figure III.6. Comme précédemment on note que l'émission est particulièrement en bords d'électrode.

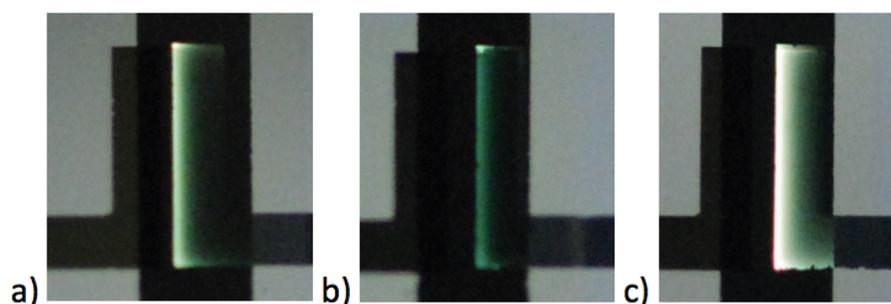


Figure III.6 : Photographie du fonctionnement à fort mode d'opération des OLETs a) référence, b) TPBi, c) BCP

Conformément aux mesures de luminance, le dispositif BCP est celui qui rend la plus forte impression visuelle d'émission. La référence est plus brillante que le dispositif avec TPBi. À l'œil nu cependant, des très légères différences de couleurs semblent exister entre les émissions. Pour s'assurer de cela, les spectres d'électroluminescences sont mesurés, comparés entre eux et à la photoluminescence de l' Alq_3 . Ils sont comparés en figure III.7. On

observe pour les trois dispositifs un maximum d'émission à 520 nm, ce qui est conforme à la photoluminescence de l'Alq₃.

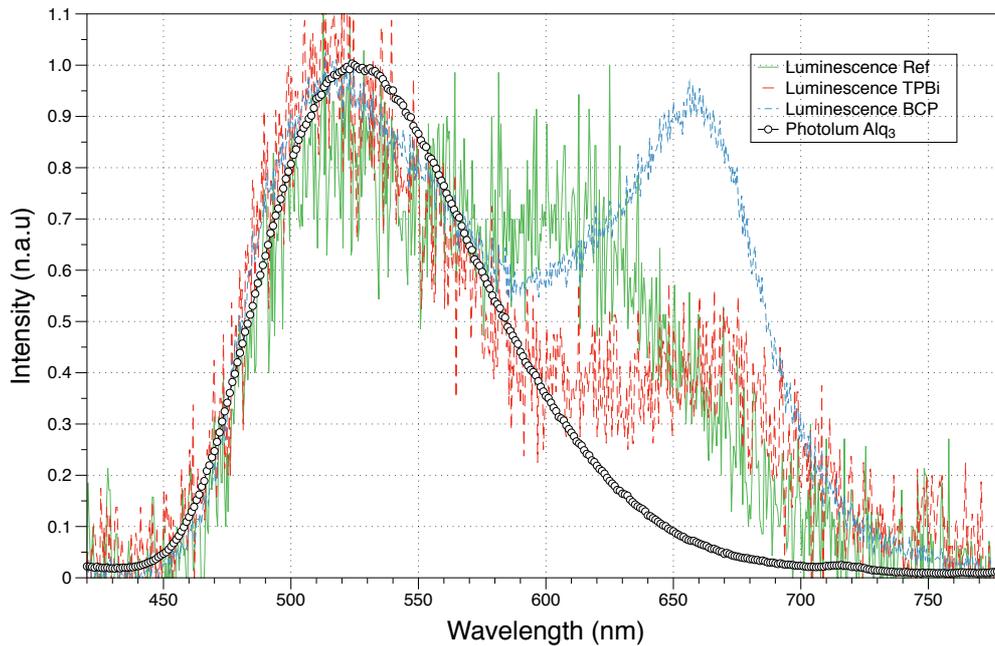


Fig III.7 : Comparaison des spectres d'électroluminescence des OLETs et de la photoluminescence de l'Alq₃

Cependant, en plus de ce pic principal à 520 nm, chaque dispositif présente un pic supplémentaire décalé dans le rouge. Ce pic est à 610 nm pour la référence, il se décale à 650 nm pour les deux autres structures. Notons que pour les OLETs TPBi et BCP, il y a 10 nm supplémentaires dans l'épaisseur de la structure dus à l'ajout de la HBL. La présence de ce pic et sa position qui varie avec l'épaisseur de sa structure indiquent que son origine est très probablement dû à un effet de cavité. Ce point sera discuté dans le prochain chapitre. Les spectres EL confirment donc les impressions visuelles de changement de couleur des OLETs. Les OLETs ayant un spectre différent de la PL de l'Alq₃ et un spectre pas exactement similaire entre eux, il convient de vérifier les résultats présentés en luminance avec des comparaisons en puissance optique. On constate cependant que la contribution majoritaire du spectre est corrélée à la PL de l'Alq₃. On considère donc que les caractérisations et comparaisons en luminance, si elles ne sont pas exactes absolument, restent des approximations correctes et exploitables.

En comparant les émissions en puissance optique lorsque les OLETs fonctionnent avec $V_{gs} = -15V$ et $V_{ds} = -15V$, les tendances sont confirmées. En effet, les dispositifs référence présentent une puissance moyenne de $(6 \pm 1,5) \mu W.cm^{-2}$, contre $(3 \pm 1,5) \mu W.cm^{-2}$ pour les dispositifs avec TPBi et $(34 \pm 4) \mu W.cm^{-2}$ pour les OLETs avec BCP. Les écarts relatifs sont tout de même moins importants en puissance optique qu'en luminance, presque deux fois moins grands. L'influence du changement de spectre n'est donc pas négligeable.

Les HBL ont un réel effet sur le comportement des OLETs, effet négatif ou positif en fonction des propriétés des couches. Dans la suite de l'étude, avant de revenir sur les hypothèses et origines de cette différence de comportement, il paraît intéressant d'étudier l'effet des HBL

à hautes tensions pour constater si elles permettent toujours de bloquer les trous aussi bien en subissant des champs électriques plus importants.

2.3.2 À des tensions supérieures à 20V

Maintenant que l'on a défini le BCP comme notre HBL de référence, on peut étudier l'influence de la tension sur ses propriétés. Pour pouvoir étudier l'effet des HBL à hautes tensions, i.e. supérieures aux 15V précédents, il faut changer de structure et fabriquer l'OLET sur un wafer de Si/SiO₂. En effet, l'épaisseur de l'alumine, 30 nm, est trop faible et rend le diélectrique sujet à des claquages à hautes tensions. Pour cela, l'OLET est fabriqué directement sur des wafers (OLET Si), suivant le même procédé que pour les OLETs sur verre, sans la partie diélectrique. Les transistors sont ensuite caractérisés de la même manière, mais en balayant en tension cette fois **jusqu'à -80V** pour certains dispositifs.

Les résultats des courants maximums avec les luminances maximums sont présentés dans le tableau III.2. Pour un même mode de tension et une même grandeur mesurée, **la case de gauche compte pour la référence silicium, et celle de droite compte pour l'OLET Si avec BCP.**

Tableau III.2 : Présentation des résultats de la caractérisation des OLETs à haute tension sur deux échantillons avec dans les colonnes de gauche les valeurs liées à l'OLET référence, et dans la colonne de droite les valeurs liées à l'OLET avec BCP

Tension d'opération	$V_{ds} = -30V$ $V_{gs} = -30V$		$V_{ds} = -40V$ $V_{gs} = -40V$		$V_{ds} = -50V$ $V_{gs} = -50V$		$V_{ds} = -60V$ $V_{gs} = -60V$		$V_{ds} = -70V$ $V_{gs} = -70V$		$V_{ds} = -80V$ $V_{gs} = -80V$	
$I_{ds,Max}$ (mA)	0,10	0,09	0,20	0,19	0,33	0,3	0,51	0,46	0,72	0,65	0,96	0,88
EL_{Max} (Cd.m ⁻²)	157	166	245	390	372	616	491	904	585	1225	661	1558

On constate, comme pour l'expérience précédente, que les dispositifs avec BCP émettent plus de lumière. Évidemment une corrélation forte existe entre hausse de la tension, hausse du courant et hausse de la luminance pour les deux types d'OLET. Cette amélioration de la luminance s'accroît lorsque la tension augmente. Il est intéressant de noter aussi que pour atteindre la luminance moyenne des OLETs BCP avec alumine à $V_{gs} = -15V$ et $V_{ds} = -15V$, il faut appliquer -50V pour ceux avec l'oxyde de silicium comme diélectrique. **L'intérêt des OLETs basse tension est donc vérifié.**

En ce qui concerne l'hypothèse émise en début de chapitre sur l'effet des couches bloquantes à hautes ou basses tensions, c'est un autre paramètre qui nous permet d'en discuter : le seuil optique. La différence de potentiel entre la grille et le drain est maximale au début du balayage, quand la grille est à 0V. Le maximum du champ électrique ressenti par la HBL est donc à ce moment-là. Ce moment correspond aux premières recombinaisons, caractérisées par la première lumière donc le seuil optique. Si une différence d'influence de la HBL peut être visualisée, nous faisons l'hypothèse que c'est en observant le seuil optique. Les valeurs de seuils optiques sont répertoriées dans le tableau III.3. suivant :

Tableau III.3 : Comparaison des seuils optiques des dispositifs Si avec et sans BCP à différentes tensions d'opération

Tensions d'opération	$V_{ds} = -30V$ $V_{gs} = -30V$	$V_{ds} = -40V$ $V_{gs} = -40V$	$V_{ds} = -50V$ $V_{gs} = -50V$	$V_{ds} = -60V$ $V_{gs} = -60V$	$V_{ds} = -70V$ $V_{gs} = -70V$	$V_{ds} = -80V$ $V_{gs} = -80V$
$V_{ON,OPT,Ref}$ (V)	0	-1	-3	-3	-3,5	-5
$V_{ON,OPT,BCP}$ (V)	0	-1,5	-2	-2,5	-3	-5

Ces seuils optiques sont assez similaires à -30V et -40V. Ils deviennent ensuite inférieurs pour le dispositif BCP, signe d'une influence positive sur le blocage et l'injection par rapport à la référence. Cependant, à -80V, on note que le seuil optique des deux dispositifs sont équivalents. À partir de cette tension, l'influence de la HBL diminue. Les 80V de différence de potentiels entre la grille et le drain assurent une diminution des barrières de potentiel d'injection des électrons, le facteur limitant pouvant expliquer ce résultat peut être alors le blocage des trous qui s'en trouve réduit. Cette tendance reste cependant à vérifier sur un plus grand nombre d'échantillon pour en sortir des statistiques pouvant vérifier l'hypothèse, notamment la valeur du seuil optique à -40V, qui va contre la tendance.

Une dernière information concernant ce dispositif OLET BCP Si concerne son spectre d'électroluminescence. Il est présenté en figure III.8 accompagné d'une photographie de l'OLET en fonctionnement. Le spectre est à nouveau comparé à celui de photoluminescence de l'Alq₃.

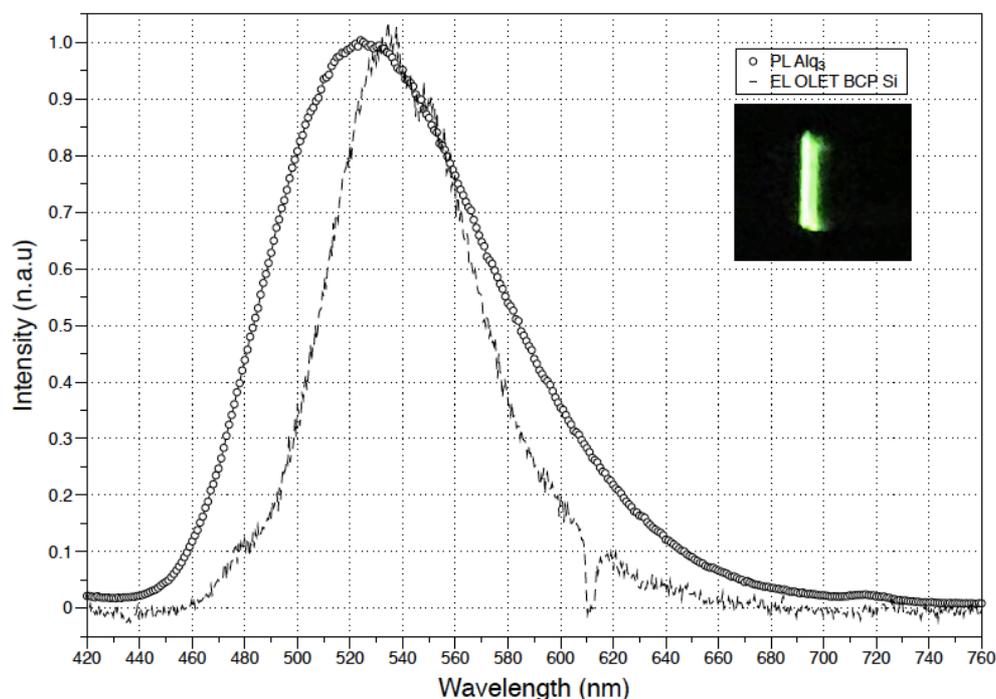


Figure III.8 : Spectre EL de l'OLET BCP Si, encart : photographie de l'OLET

Ce spectre, dont le maximum est proche de celui de l'Alq₃, est plus serré que la photoluminescence de l'émetteur. Ce resserrement peut également résulter d'un effet de

cavité ayant lieu même si nous n’observons pas de deuxième pic lié à la résonance comme dans les OLETs fonctionnant à basse tension.

2.4 Origines des différences d’influence entre HBL

Le TPBi et le BCP ont tous les deux été choisis en raison de leurs propriétés de transport d’électrons, mais surtout de bloqueur de trous. Que l’un des matériaux soit plus efficace que l’autre est prévisible, mais pas forcément dans ces proportions. La surprise porte sur l’effet du TPBi. Il aurait pu être moins bon que le BCP, mais en tant que couche bloquante l’attente était qu’il améliore tout de même les performances par rapport à la référence. Ce n’est pas le cas car les dispositifs avec TPBi sont même moins bons que la référence sans HBL. Les HOMO des deux matériaux bloquants n’étant pas si éloignées, le blocage de trous ne semble pas être le facteur différenciant. Il s’agit alors certainement d’un double effet de l’injection et du transport des électrons depuis l’électrode. Deux grandes hypothèses peuvent être formulées sur l’origine de ces différences. La première concerne le **facteur énergétique** de l’injection de charge. La seconde concerne le **transport** de ces dernières.

2.4.1 Facteur énergétique, corrélation des niveaux d’énergie

La bonne corrélation des niveaux d’énergie dans une structure est un facteur fondamental des bonnes performances du dispositif photonique. Des niveaux HOMO ou LUMO mal ajustés par rapport à une électrode ou une autre couche peuvent entraîner des barrières de potentiels qui freinent les charges. C’est le but de l’ingénierie de couche d’adapter les niveaux d’une structure. Dans notre cas, on rappelle le schéma d’énergie général de l’OLET en figure III.4.

Dans notre OLET, le BCP et le TPBi n’ont pas de grandes différences sur leur HOMO, mais cela importe peu car ce n’est pas un paramètre prépondérant en ce qui concerne l’injection. Par contre, il existe une réelle différence entre les niveaux LUMO de ces deux molécules. **La LUMO du TPBi**, située autour de **2,7 eV**, est plus haute que **celle du BCP**, située autour de **3,2 eV**. Ainsi, depuis le travail de sortie du drain de notre OLET (**autour de 3eV**) jusqu’au 3,5 eV de la LUMO de l’Alq₃, les 2,7 eV du TPBi représente une barrière énergétique importante. On comprend que cette barrière énergétique défavorise par rapport au BCP, mais cela le défavorise même par rapport à la référence. Le passage du drain jusque l’Alq₃ est rendu énergétiquement difficile avec le TPBi alors que sans les charges passaient sans trop de difficultés. Ces hypothèses sont cohérentes avec les travaux d’une autre équipe, qui a montré qu’entre plusieurs HBL avec des HOMO de niveaux similaires, la HBL permettant le plus de recombinaison était celle avec le niveau LUMO le plus adapté à la couche émissive. [22]

2.4.2 Facteur de mobilité, question de transport

Les couches bloquantes de trous sont souvent aussi utilisées comme couche de transport d’électrons. Un paramètre important dans ce contexte est la mobilité de charge dans la HBL. La littérature fait état d’une différence de mobilité d’électrons entre le BCP et le TPBi, avec des mobilités, mesurées par Electron Only Device en Space Charges Limited Current (SCLC).

La mesure SCLC est une méthode de mesure de la mobilité de couches minces semi-conductrices. Elle se sert du fait qu’en régime SCLC, à hautes tensions, le courant est contrôlé

par les charges injectées des électrodes, et non plus par la densité de charge libre dans le semi-conducteur comme dans le régime ohmique. Ainsi, dans le régime SCLC on peut extraire la mobilité de simples mesures de courant.

Ces mobilités sont de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le TPBi contre $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le BCP. [23] Cette mobilité peut varier suivant les lots et la pureté des molécules, des mesures de mobilités d'électrons de nos matériaux ont été effectuées.

Pour mesurer cette mobilité, des OFETs N avec les deux molécules ont été fabriqués. Les mobilités sont si faibles qu'on ne peut les extraire des mesures transistors, la technique de Space Charged Limited Current (SCLC) en configuration diode a donc été choisie. On s'est servi du modèle sans défauts et sans pièges pour utiliser la loi de Mott-Gurney.

Grace à cette méthode, on trouve pour le TPBi une mobilité de $\mu_{n,TPBi} = 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et pour le BCP $\mu_{n,BCP} = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces mesures sont cohérentes avec la littérature. Les mesures nous donnent donc la confirmation que le TPBi présente une mobilité d'électrons quatre fois moins grande que celle du BCP. Le BCP, avec une mobilité plus importante, transporte plus facilement les électrons jusqu'à la couche émissive. Les trous bloqués ont donc plus de chances de se recombiner, et le taux de recombinaison est plus important. Ce sont des observations en accord avec d'autres travaux montrant l'importance de la mobilité de charges dans les couches bloquantes. [22]

Les meilleures performances des OLETs avec BCP ont donc pu être expliquée par l'étude des niveaux énergétiques des orbitales dans la structure, mais aussi en quantifiant la différence de mobilité entre les deux HBL. **Ce travail a fait l'objet d'une publication.** [24]

3. Une structure de référence pour le projet, observations et optimisations

Suite à cette étude sur l'intégration d'une HBL et en constatant les résultats, l'utilisation du BCP comme intercouche s'impose. Alors à partir de ce paragraphe l'OLET nommé référence, sur lequel les travaux concernant les lasers sont menés, fait donc référence à celui intégrant 10 nm de BCP comme HBL. (Fig III.3, b) Sur cette architecture fixée, des optimisations ont été effectuées pour en améliorer les performances et des propriétés de l'OLETs ont été observées.

3.1 Travail sur les électrodes, vitesse de dépôt de l'aluminium

Le laboratoire IMS dispose de deux évaporateurs thermiques permettant la fabrication entière des OLETs, appelés **Th.1** et **Th.2**. Pour assurer une homogénéité dans le procédé de fabrication, un seul des deux était entièrement utilisé pour tout le processus, le Th.2. La différence entre ces deux évaporateurs est que le Th.2 possède un plateau tournant pour l'évaporation, et pas le Th.1. C'est avec cet évaporateur que les premiers OLETs du chapitre 2 et ensuite ceux pour l'étude sur les HBL ont été faits. Suite aux bons résultats des OLETs avec BCP, d'autres lots d'OLETs ont été fabriqués pour confirmer les bons résultats, ou pour servir de base de comparaison pour des optimisations.

Une luminance moyenne de tous les OLETs de référence peut être calculée pour donner la performance moyenne en luminance de l'OLET de référence. Cette moyenne est de **518 ± 204**

cd.m^{-2} pour un courant moyen maximum de $0,24 \pm 0,12 \text{ mA}$. Cette valeur de luminance place l'OLET un peu en dessous mais dans le même ordre de grandeur de performance que la moyenne des OLETs multicouches de même génération. [25] Quant à l'efficacité en courant, elle se situe autour de $0,6 \text{ cd.A}^{-1}$. Cette efficacité est cohérente avec l'étude précédemment présentée, et surtout elle est plus importante que l'efficacité des références présentées au chapitre précédent.

À la suite de l'étude sur les HBL, des expérimentations de coévaporation, dont les raisons et résultats sont présentés dans le chapitre V, étaient prévues. Le Th.2 n'étant pas équipé pour la coévaporation, **le procédé de fabrication a été déplacé sur le Th.1** qui permet la coévaporation.

Des références sont donc fabriquées sur le Th.1 pour observer si des différences apparaissent par rapport au Th.2. Les résultats de références liées à plusieurs études sont réunis dans la figure suivante (Fig III.9) :

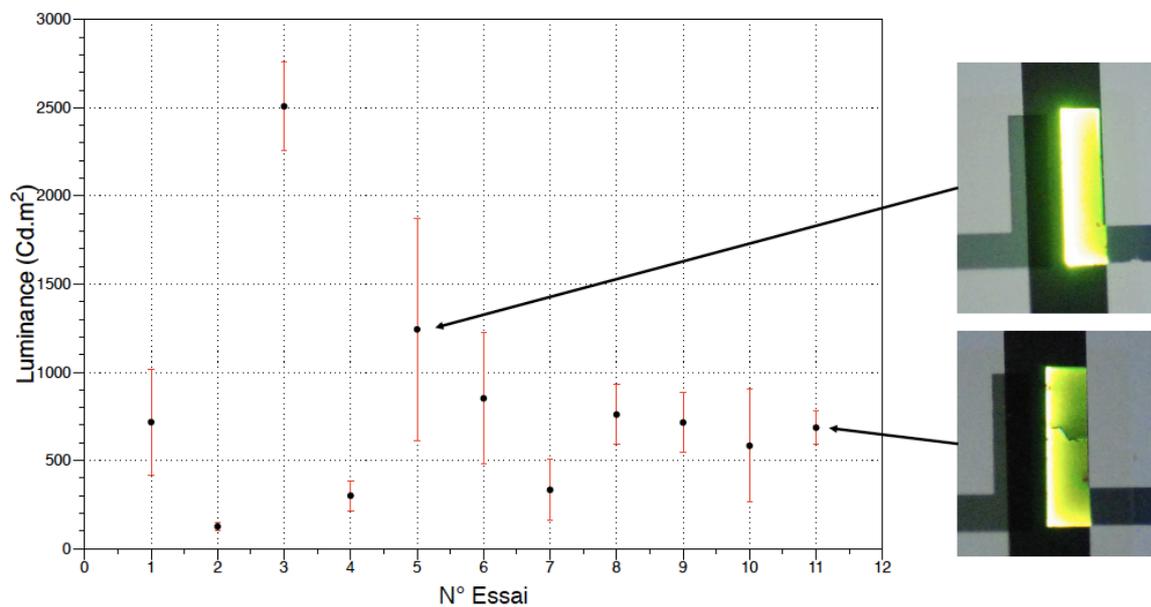


Figure III.9 : Luminance moyenne calculée sur une quinzaine de transistors de 11 essais de référence sur l'évaporateur Th.1 avec leur écart-type

La première constatation est que si l'on prend la moyenne de la luminance de tous ces essais, elle est de $802 \pm 641 \text{ cd.m}^{-2}$. Cette moyenne est bien supérieure à celle des références du Th.2. Cependant elle est caractérisée par un écart type extrêmement grand, ce qui est visible par la dispersion des valeurs sur la figure. On observe donc une moins bonne répétabilité des résultats qu'avec le Th.2. **Cela peut être cohérent avec le fait que l'on n'a pas de plateau tournant dans le Th.1.** La surface d'émission sous l'électrode semble avoir changé. On passe des bords de l'électrode uniquement à une diffusion sous toute l'électrode. Ce changement de surface entraîne aussi un changement d'efficacité. Les OLETs présentent un rendement en courant bien supérieur à l'unité, s'approchant des 2 cd.A^{-1} . Cela fait de ces OLETs des dispositifs efficaces en comparaison de la littérature. Nous nous sommes alors posé la question de l'origine de cette différence de comportement entre les OLETs fabriqués sur le Th.1 et le Th.2.

L'origine se trouve forcément dans les couches évaporées car c'est elles qui sont impactées par le changement d'évaporateur. Les propriétés des couches déposées en évaporation dépendent de beaucoup de paramètres. Parmi ceux-là on trouve la vitesse d'évaporation, la température de substrat, le niveau de vide... Sauf contre-indication, il faut considérer ces paramètres comme constants d'une fabrication à l'autre dans l'étude qui suit.

Deux hypothèses sont émises sur ce qui peut modifier les performances de l'OLET, les **couches liées au comportement électronique** (électrode source et couche de transport), ou les **couches liées au comportement optique** (couche émissive et électrode de drain car la recombinaison a lieu en dessous) :

- **Couches liées au comportement électronique** : Si ces couches avaient été modifiées d'une quelconque manière, le comportement électronique des OLETs auraient dû montrer une différence. Il aurait été possible de voir une différence dans les courants maximums, dans les mobilités... Ce n'est pas le cas, ces paramètres étant relativement stables d'un OLET à l'autre, toujours autour de 0,2 mA.

- **Couches liées au comportement optique** : Parmi ces deux couches, le cas de la couche émissive est évidemment critique. Un changement d'épaisseur ou de morphologie peut entraîner des différences de rendement de conversion. Toutes les épaisseurs de couche étant contrôlées par la même balance à quartz et le même tooling factor, l'épaisseur a peu de raison de changer d'un jeu à l'autre. Au sein d'un même jeu, l'épaisseur peut varier en fonction de la distance au creuset d'évaporation, d'une différence que l'on estime à $\pm 10\%$ maximum. Mais les statistiques sur un jeu permettent normalement de comparer les moyennes. Ce n'est donc pas la couche émissive, a priori, qui est remise en question.

Il reste alors l'électrode de drain. Elle joue un rôle dans l'injection, nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre. Mais elle joue aussi un rôle optique. Les recombinaisons ayant lieu sous l'électrode de drain, le quenching par l'électrode métallique influence grandement la luminance du dispositif.

En comparant les paramètres d'évaporation de l'électrode entre les différents évaporateurs, il apparaît une différence. **La vitesse de dépôt de l'aluminium varie grandement entre les deux évaporateurs.**

- **Sur le Th.2**, la vitesse de dépôt de l'aluminium se contrôle difficilement, l'évaporation est dite flash. Elle consiste à augmenter radicalement la température du creuset quand l'aluminium commence à fondre. Les vitesses sont donc très importantes, généralement comprises **entre 20 et 50 A.s⁻¹**.
- **Sur le Th.1** le contrôle est beaucoup plus aisé. On arrive à un contrôle assez fin de la vitesse, qui oscille **autour de 5 A.s⁻¹**. Cette différence peut venir des creusets d'évaporation de l'aluminium qui ne sont pas les mêmes entre les deux évaporateurs.

Il y a donc un rapport d'un ordre de grandeur entre les deux vitesses de dépôt. Nous nous sommes posé la question de savoir si la vitesse d'évaporation pouvait avoir une influence sur les propriétés optiques de l'aluminium. Dans la littérature, des études constatent une évolution de l'indice optique de l'aluminium en fonction de la manière et de la vitesse à laquelle il est déposé. On a donc bien un effet des paramètres de dépôt sur les propriétés optiques du matériau. [26] Nous avons voulu cependant vérifier ces constatations dans notre

contexte, et notamment vérifier la transmittance de l'aluminium. Pour cela, nous avons comparé la transmittance de l'aluminium évaporé lentement et rapidement par l'évaporateur Th.1 (le Th.2 ne permet pas d'évaporer l'aluminium à des vitesses suffisamment lentes pour l'étude).

Les comparaisons sont données en figure III.10 a). Ce n'est pas la transmittance d'une couche mince d'aluminium qui est mesurée, mais directement celle de l'empilement correspondant à l'électrode de l'OLET. **Cela correspond à l'empilement BCP (10nm) / LiF (1nm) / Aluminium (15nm).**

Pour l'étude la transmittance de deux électrodes sont comparées. La différence entre ces électrodes porte sur la vitesse de dépôt de l'aluminium, avec une couche évaporée en moyenne à 5 A.s^{-1} et une autre rapide avec de l'aluminium évaporé autour de 30 A.s^{-1} .

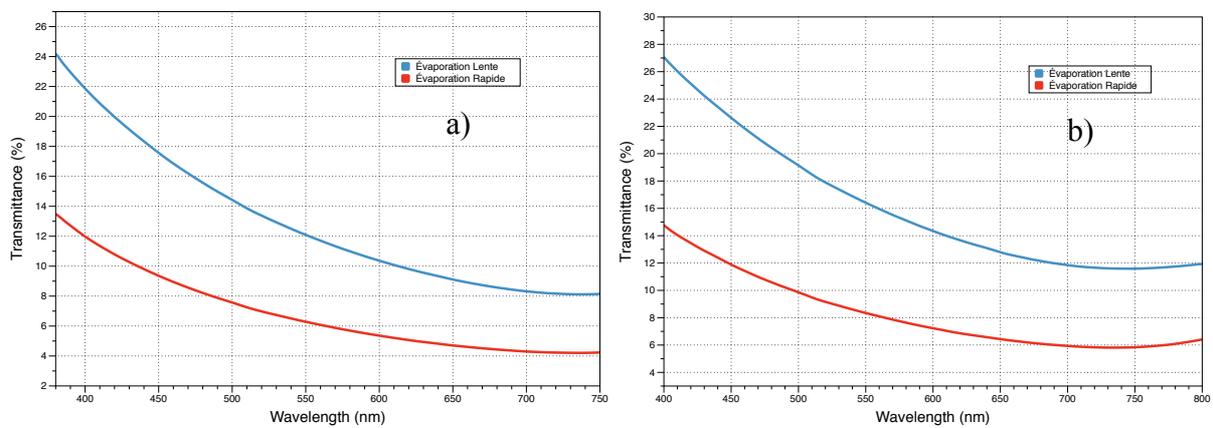


Figure III.10 : a) Comparaison des transmittances de l'électrode avec l'aluminium évaporé lentement et rapidement sur le Th.1, b) Comparaison de la transmittance de deux couches d'aluminium évaporées à deux vitesses différentes par l'évaporateur E-beam automatisé pour observer l'influence de l'expérimentateur

Les résultats sont clairs quant au fait que l'électrode évaporée lentement a une transmittance plus élevée que celle avec l'aluminium évaporé rapidement. En moyenne, cette transmittance peut être estimée à deux fois plus élevée sur la gamme du visible pour l'électrode « lente ». Connaissant les gaps du BCP et du LiF ainsi que leur faible épaisseur, la faible transmittance de l'électrode est considérée majoritairement le fait du métal. On a donc un effet fort de la vitesse de dépôt de l'aluminium sur les propriétés optiques de l'électrode. Plusieurs hypothèses peuvent être faites sur l'origine de ce résultat.

La première est qu'en évaporant plus lentement, on réduit l'incertitude sur l'épaisseur de la couche. En évaporant rapidement, la fermeture du cache qui protège les échantillons se faisant manuellement, il n'est pas toujours évident de s'arrêter à 15 nm pile. Il y a à prendre en compte la latence de l'expérimentateur. Pour vérifier cette question d'incertitude liée à l'expérimentateur, la même expérience est réitérée sur l'évaporateur E-beam. Cet évaporateur étant automatisé, l'expérimentateur n'a pas à intervenir. Bien sûr la latence liée à la machine existe aussi, mais on la considère bien inférieure à celle de l'homme. Cela nous permettra de discriminer les effets du matériau de ceux de l'expérience. Deux couches d'aluminium sont donc évaporées sur l'évaporateur E-beam. Une rapide à 15 A.s^{-1} et l'autre lente à 1 A.s^{-1} . Les résultats sont présentés dans la figure suivante (figure III.10, b))

Les valeurs absolues de transmittance ne sont pas si différentes pour ces couches d'aluminium que pour celles des empilements électrode présentés précédemment. Cela peut prouver que le facteur limitant dans la transmittance de l'électrode est le métal. Enfin, sur la tendance, on note à nouveau un facteur à peu près égal à 2 entre la transmittance de l'aluminium évaporé lentement et rapidement. Cela nous permet d'affirmer que s'il y a certainement un effet du réflexe de l'expérimentateur proportionnel à la vitesse d'évaporation, il n'est pas prépondérant dans la différence entre les propriétés de l'aluminium évaporé lentement et rapidement.

Il y a donc un effet, propre au matériau, qui est influencé par la manière dont il est déposé. Le dépôt est un facteur déterminant dans la morphologie de la couche déposée. La morphologie de la couche d'aluminium est donc explorée.

Des images AFM de la surface de l'empilement de l'électrode sont donc faites. Les images sont présentées en figure III.11. Les surfaces des deux types d'électrode, avec aluminium lent et aluminium rapide, sont observées.

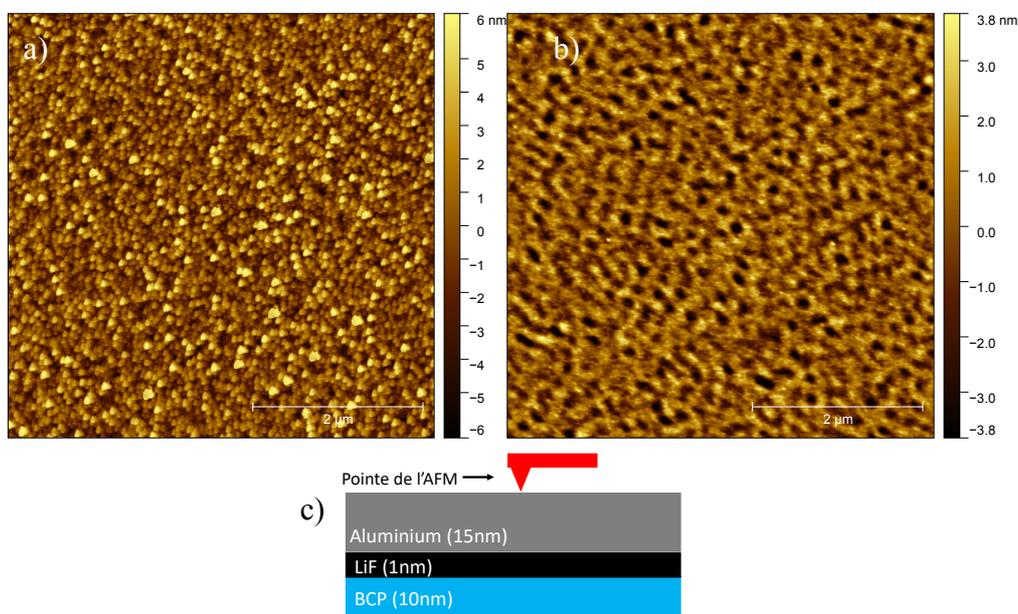


Figure III.11 : Image AFM de la surface de l'électrode de l'OLET fabriquée avec le Th.1 avec a) aluminium évaporé lentement, b) aluminium évaporé rapidement et c) schéma simplifié du montage

La première remarque qui peut être faite concerne la rugosité. La RMS qui est de 2 nm pour l'électrode « lente » contre 1,2 nm pour l'électrode « rapide » ne donne pas de différence significative entre les deux rugosités. Sur l'électrode « lente », on observe encore les grains des couches organiques du dessous. Pour l'électrode « rapide », on ne distingue plus ces grains. Surtout, l'électrode « rapide » semble moins homogène en termes de structure. On observe beaucoup de zones foncées qui sont des trous dans la couche d'aluminium.

On peut penser que l'aluminium évaporé rapidement se dépose en formant des îlots ou de manière non homogène quoi qu'il arrive. Nous faisons alors l'hypothèse que cette différence de morphologie entre les deux électrodes est le point clé de changement des performances. La qualité de l'aluminium joue donc sur les propriétés optiques, mais aussi électroniques. On peut se dire qu'avec une couche si peu homogène dans le cas de l'électrode « rapide », l'injection ne doit pas être facilitée. Ce qui peut aussi expliquer en partie la grande distribution

des performances autour de la moyenne d'un jeu à l'autre. En effet, si la vitesse de dépôt est si critique, son contrôle est une nécessité absolue. Or, dans la pratique il est difficile d'avoir une vitesse de dépôt exactement la même d'une évaporation à l'autre avec un matériau aussi réactif que l'aluminium. Sans oublier que le Th.1 ne dispose pas de plateau tournant. On se retrouve donc avec un écart-type important sur les résultats.

Cette étude a donc montré que la transmittance de l'aluminium dépendait de la vitesse de dépôt, indépendamment de l'expérimentateur. Cela a permis d'établir une manière optimale de fabriquer l'électrode pour obtenir des bons résultats, **en évaporant l'aluminium assez lentement, autour de 5 A.s⁻¹**. Cette méthode a donc si possible été appliquée à chaque fabrication.

3.2 Travail sur la couche de transport – Vitesse de dépôt du C₁₀-DNTT

Une étude sur la vitesse de dépôt de la couche de transport est aussi réalisée. Il a été dit dans le chapitre II que la vitesse devait être faible, elle était fixée jusque-là à 0,2 A.s⁻¹. Une étude de comparaison des luminances des dispositifs est menée pour vérifier l'influence de cette vitesse sur la morphologie et donc les performances.

Des OLETs références sont fabriqués avec la couche de transport évaporée à la vitesse de référence. (0,2 A.s⁻¹) D'autres OLETs sont fabriqués avec une vitesse d'évaporation pour leur couche de transport 5 fois plus élevée, soit 1 A.s⁻¹. Leurs luminances et leurs courants de fonctionnement maximums sont comparés dans le tableau III.4. La comparaison est faite ici en luminance compte tenu du fait que les spectres des deux dispositifs sont identiques et assez proche de la PL de l'Alq₃.

Tableau III.4 : Comparaison des performances des OLETs référence et avec une couche de transport évaporée rapidement, à plusieurs modes de tension d'opération

Type de dispositif/Paramètre	I _{ds,Max} (μA) à V _{ds} = -5V et V _{gs} = -5V	EL _{Max} (cd.m ⁻²) à V _{ds} = -5V et V _{gs} = -5V	I _{ds,Max} (mA) à V _{ds} = -15V et V _{gs} = -15V	EL _{Max} (cd.m ⁻²) à V _{ds} = -15V et V _{gs} = -15V
Référence	7,8 ± 1	32 ± 11	0,3 ± 0,08	715 ± 433
Évaporation Rapide	4,5 ± 0,2	27 ± 7	0,2 ± 0,03	753 ± 242

La couche modifiée étant celle de transport, le paramètre principal susceptible de changer est le courant. On constate là que les courants sont un peu plus faibles pour les OLETs modifiés. Cette différence n'est pas non plus significative, les courants restent dans le même ordre de grandeur. La luminance elle-aussi ne s'en trouve pas vraiment changée entre les deux versions de l'OLET.

Du point de vue des performances il n'est donc pas possible de noter que l'augmentation de la vitesse d'évaporation du C₁₀-DNTT est négative. Elle est même plutôt positive sur l'efficacité en courant, avec une luminance juste supérieure pour une courant inférieur en moyenne. Pour confirmer ce résultat, des études de morphologie sont effectuées. L'étude AFM donne une RMS de 6,4 nm pour la couche de référence est trouvée contre 5 nm pour la couche déposée rapidement, et ne révèle pas de différence notable dans la taille des grains.

L'augmentation de la vitesse d'évaporation du C₁₀-DNTT n'entraîne pas de changement de morphologie sur la couche et ne change pas significativement les émissions de l'OLET. Il est alors possible d'évaporer plus rapidement le C₁₀-DNTT (dans la gamme étudiée) sans changer les performances du dispositif. Cette étude permet de gagner du temps lors de la fabrication des transistors.

3.3 Fonctionnement hors de la boîte-à-gants (BAG), encapsulation des transistors

Toutes les caractérisations des transistors sont réalisées dans les boîtes-à-gants. En effet, la molécule de O₂ est connue pour perturber fortement la recombinaison radiative des molécules fluorescentes et phosphorescentes. [27] Pour éviter ce problème, on caractérise donc tous les OLETs en atmosphère inerte. De plus, la détérioration des OLEDs contenant de l'Alq₃ lors de l'exposition à l'air est un phénomène connu. De nombreux mécanismes expliquant la détérioration ont été avancés. On trouve parmi eux la dégradation chimique de l'Alq₃, par une hydrolyse en présence d'eau. [28] Cette dégradation peut altérer le matériau, produisant une chute de photoluminescence. Mais cela peut aussi altérer les interfaces et donc entraîner des problèmes d'injection dans des dispositifs, en créant notamment des bulles aux interfaces avec la cathode (le drain pour nous). Ces bulles proviendraient de l'effet Joule. En chauffant le matériau organique a tendance à dégazer, notamment l'humidité absorbée, ce qui est prépondérant et critique à l'extérieur. [29]

Pour s'assurer que le comportement à l'exposition à l'air est le même pour les OLETs, l'expérience a tout de même été faite de caractériser les dispositifs en atmosphère extérieure. Les résultats, présentés en figure III.12, sont conformes aux attentes, le comportement électronique n'est pas radicalement changé. On note une hystérèse qui apparaît avec le passage à l'extérieur (figure III.12 a). Cette hystérèse semble se résorber lorsque l'on caractérise à nouveau l'OLET en BAG (figure III.12 b). Le courant est quand même réduit avec le passage extérieur. Ce courant ne remonte pas avec le retour en atmosphère inerte. Le seuil électrique semble aussi être impacté par l'exposition à l'atmosphère ambiante. On note un décalage de la tension de seuil entre la caractérisation en BAG avant et après exposition à l'air. La luminance est bien réduite avec la sortie de l'atmosphère inerte. Cette luminance augmente légèrement avec le retour en BAG mais elle n'atteint plus les niveaux d'avant-sortie. Le retour partiel en BAG de la luminance est peut-être dû à une dégradation de l'électrode de drain. Cela vient peut-être de ce problème de bulle déjà mentionné, ou encore des problèmes de résistance électrique. L'aluminium étant hautement réactif, il a pu s'oxyder à son passage hors de la BAG, et cette couche d'oxyde natif peut entraîner une hausse des barrières d'injection.

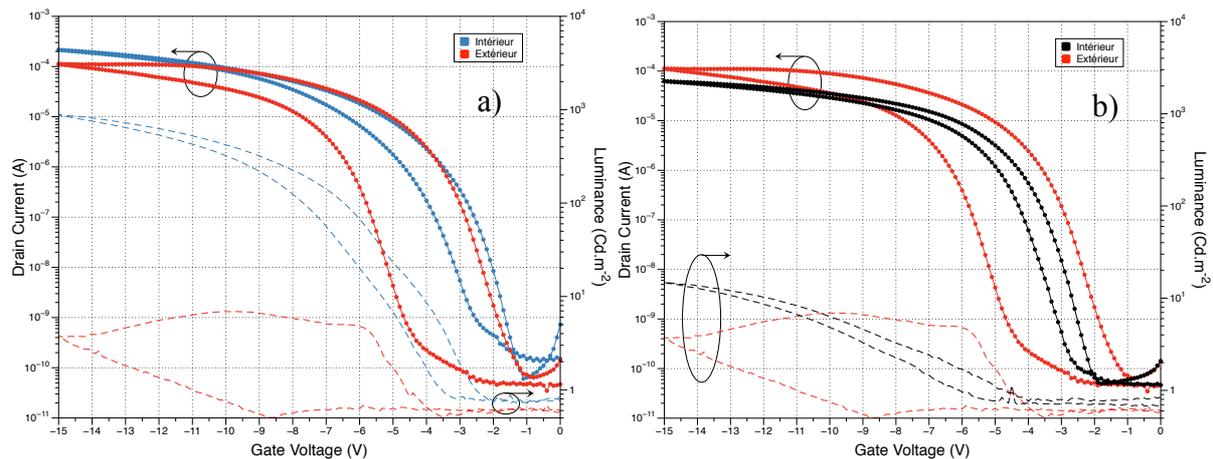


Figure III.12 : Comparaison des caractéristiques de transfert et de la luminance du même OLET a) entre l'intérieur de la BAG et l'extérieur, b) l'extérieur et le retour en BAG

Pour permettre une utilisation des transistors en dehors des BAGs, une technique d'encapsulation est employée. Elle consiste à sceller les transistors avec une lamelle de verre que l'on va coller à l'aide d'une colle réticulant sous UV. Les transistors sont donc protégés de l'exposition à l'atmosphère extérieure. Ils peuvent alors être caractérisés et utilisés sans se soucier du contrôle de l'atmosphère expérimental. Cependant, cette technique est peu évidente à mettre en place car la colle est déposée à la main, et les transistors sensibles à tous contacts avec un matériau extérieur. Il faut donc répartir le polymère autour des transistors, ce qui n'est pas évident. Cette manipulation, loin d'être triviale, est donc possible si le dispositif doit être utilisé en dehors de la BAG. Mais **elle n'est pas systématisée**, si les OLETs peuvent être caractérisés en BAG, ils ne sont pas encapsulés.

Avec toutes ces optimisations faites sur notre structure les luminances dépassent en moyenne largement les **650 cd.m⁻²** ce qui se situe dans l'ordre de grandeur des luminances moyennes des OLETs de ce type. Ce comportement prometteur de l'OLET nous a encouragé à obtenir une propriété relativement peu étudiée dans le domaine des OLETs, la flexibilité. Maintenant que le procédé de fabrication est optimisé, nous allons pouvoir le transférer sur substrat flexible plastique.

4. OLET flexible

Lorsque les technologies OFET ou OLED ont semblé assez matures, son passage sur substrat flexible s'est avéré assez naturel. En effet, une des grandes différences entre l'électronique inorganique et organique repose sur la faculté des molécules semi-conductrices organiques à pouvoir se déposer sur substrats souples car les procédés de dépôt se font à basse température. Les mécanismes de transport de charge, comme présentés dans le premier chapitre, reposent sur des extensions de conjugaison et des sauts entre sites moléculaires. Il n'est plus question de réseaux covalents qui font la réussite des dispositifs inorganiques. Cette différence permet aux couches organiques de montrer des propriétés toujours aussi intéressantes même sous flexion. Cette particularité ouvre alors le champ à des applications propres à l'électronique plastique. Parmi ces applications on trouve par exemple les écrans flexibles, dont la première démonstration remonte à 2004 avec les groupes de Street [30] ou de Gelinck [31]. On trouve aussi notamment le champ des capteurs, qui peut

profiter des propriétés de souplesse, pour être appliqués là où l'inorganique ne le peut pas. On trouve alors tout ce qui est lié au corps humain, et notamment le concept de peau électronique ou artificielle. [32-34]

La technologie OLET est étudiée depuis une quinzaine d'années au commencement de ces travaux de thèse. Durant cette période, les performances, en termes de luminance ou d'efficacité, se sont radicalement améliorées. [35] Beaucoup d'approches ont été essayées autant sur l'architecture que sur le travail des molécules utilisées dans les dispositifs. Cependant, à notre connaissance de l'état de l'art sur les OLETs, peu d'études sur le transfert de la technologie OLET sur substrat flexible ont été menées. La première étude de ce genre est celle de l'équipe de Kudo de l'université de Chiba au Japon, qui a fabriqué un OLET à base d'Alq₃ sur substrat de polyethersulfone. [36] On trouve ensuite quelques autres études qui font appel des substrats plastiques pour déposer leur OLET. [37-38] Cela représente peu de recherche, surtout avec le potentiel qu'ont les OLETs en termes d'applications. En simplifiant l'ingénierie de circuit dans les écrans, avoir des OLETs efficaces sur substrats plastiques ouvriraient leur utilisation dans les écrans flexibles. De plus, tous ces OLETs présentés fonctionnent à une tension de grille de 20V ou plus. Nous nous sommes donc penchés sur le transfert de notre technologie OLETs fonctionnant à faibles tensions ($\leq 15V$).

4.1 Transfert de la technologie sur substrat plastique

Le procédé de fabrication de notre OLET présente un avantage indispensable pour son application à l'électronique plastique, il ne nécessite aucun recuit et aucun traitement à très haute température. Les plastiques ont pour la plupart des températures de transitions de phase comprises entre 100 et 200 °C. Cela pose un vrai défi technique quand beaucoup d'OLETs utilisent des couches d'oxydes métalliques qui nécessitent un recuit à plusieurs centaines de degrés Celsius. Nous ne rencontrons pas cette difficulté dans notre fabrication, tout se passant à température ambiante ou autour. Il est donc possible de copier notre procédé de fabrication directement sur plastique. (Figure III.13)

Les substrats plastiques sont découpés dans une feuille de polynaphtalate d'éthylène (PEN) fournies par GoodFellow de 50 micromètres d'épaisseur. Les substrats sont à nouveau des carrés de 1,5 cm de côté. Les substrats sont lavés dans un bain d'isopropylalcool pendant 10 minutes. Ils sont ensuite prêts pour être utilisés, la suite de la fabrication reprend exactement le protocole des OLETs sur verre.

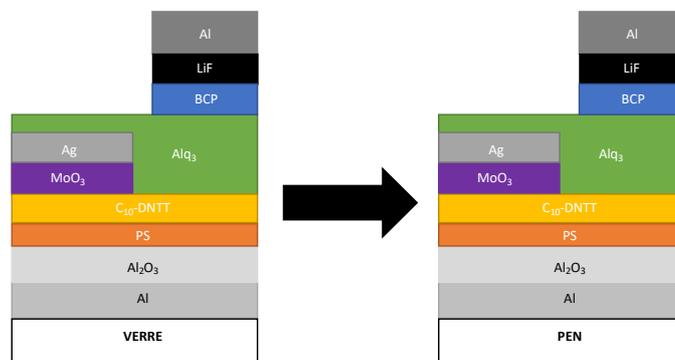


Figure III.13 : Transfert sur plastique de la technologie OLET

4.2 Résultats

Le spectre d'EL des dispositifs (figure III.17) montre une émission dont le profil est différent de la PL de l'émetteur. L'émission est donc caractérisée en puissance optique, avec une valeur moyenne de $(32 \pm 15) \mu\text{W.cm}^{-2}$ avec $V_{ds} = -15\text{V}$ et $V_{gs} = -15\text{V}$. Cette émission est dans les ordres de grandeur de nos références précédentes. Les courants maximums en fonctionnement sont de $0,1 (\pm 0,04) \text{mA}$. Il semble donc que le passage de notre empilement sur plastique n'ait pas eu d'influence sur le comportement de notre OLET. Ces chiffres sont ceux de l'OLET lorsque le substrat n'est pas fléchi. (Figure III.14 a)) L'OLET fonctionne encore lorsque le substrat est plié. On distingue la lumière émise. (Figure III.14 b)) Cependant, pour des raisons pratiques du montage expérimental, il n'était pas possible de caractériser quantitativement l'émission de l'OLET en le pliant.

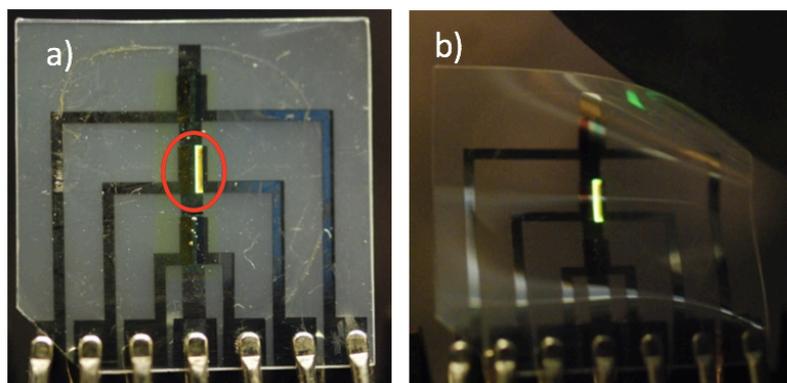


Figure III.14 : Photographie de l'OLET en fonctionnement à fort mode d'opération avec a) le substrat au repos, b) le pliage du substrat

On constate tout de même que la lumière semble visuellement encore importante. Suffisamment importante pour permettre de prendre des spectres d'électroluminescence des dispositifs. Des mesures du spectre d'EL sont donc faites sur le dispositif plat, et sur le dispositif quand le substrat est plié. Les résultats, montrés en figure III.15 sont assez intéressants car ils montrent doublement l'effet de cavité en place dans le dispositif. D'abord, le spectre de l'OLET à plat est décalé par rapport au spectre de PL de l'Alq₃. C'est un phénomène que nous avons déjà observé sur des dispositifs précédents. Il a un maximum décalé vers les plus grandes longueurs d'onde, autour de 580 nm contre 520 nm pour la PL. L'idée est venue de comparer ce spectre à celui du même dispositif exactement, mais avec le substrat plié. En pliant le plastique, on change légèrement l'angle de mesure de l'émission du dispositif. Or dans une cavité, le spectre d'émission est aussi dépendant de l'angle de mesure. C'est ce que l'on constate avec un maximum d'émission en sortie d'OLET encore décalé par rapport à celui sur substrat plat et un spectre plus large.

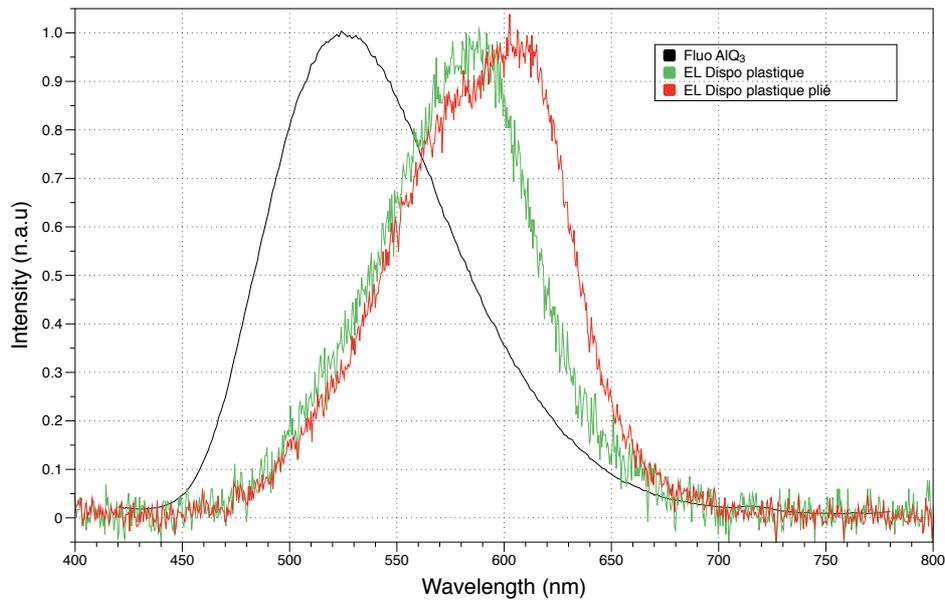


Figure III. 15 : Comparaison de la PL de l'Alq₃ avec l'EL d'un dispositif sur plastique et du même dispositif avec le substrat de plastique plié

Le changement de géométrie de l'empilement de l'OLET est mis en corrélation avec un changement dans le spectre de la lumière émise par le dispositif. C'est une autre preuve de la présence d'une cavité optique au sein du transistor. Ces effets optiques seront discutés en détails dans le chapitre consacré.

Pour terminer ce transfert de technologie, la fabrication d'un OLET flexible pouvant fonctionner en extérieur est entreprise. Les raisons sont similaires à celles évoquées en 3.3, les couches actives étant les mêmes. La différence avec la discussion précédente concernant l'encapsulation réside dans les propriétés de flexibilité de l'OLET dans ce cas. Ainsi, en encapsulant avec lamelle de verre, on perdrait toutes les propriétés mécaniques induite par un substrat flexible. Il a donc fallu encapsuler avec un autre substrat de plastique, toujours du PEN, ayant subi les mêmes traitements que ceux utilisés pour fabriquer les OLETs. La même technique est utilisant le polymère réticulant est employée. Comme pour les OLETs sur verre, les OLETs flexibles encapsulés fonctionnent en extérieur. Ils ne sont donc plus sensibles à l'exposition à l'air. Une image du transistor encapsulé en fonctionnement en extérieur est montrée dans la figure suivante (Figure III.16) :

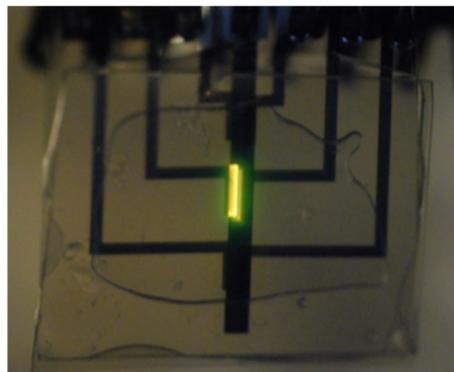


Figure III.16 : Photographie d'un OLET encapsulé en fonctionnement à fort mode d'opération hors de la BAG

Dans cette partie a donc été présentée l'étude qui nous a permis de passer notre OLET d'un substrat de verre solide à un substrat plastique, flexible. Cet OLET présente des propriétés de transport et d'émission similaires à celles présentées par les OLETs références sur verre. **Il est donc possible de considérer que ce transfert de technologie est réussi.** Enfin, en encapsulant nos OLETs plastiques avec une feuille de PEN, il a été possible de fabriquer des OLETs pouvant fonctionner en dehors des BAG, tout en gardant leurs propriétés de flexibilité.

5. CONCLUSION

Ce chapitre a d'abord fait l'objet d'une longue étude d'optimisation des intercouches dans l'OLET. Différentes HBL ont été étudiées pour observer si leur influence était, comme attendu, bénéfique pour le comportement de l'OLET. Ce fut le cas pour le BCP, mais de manière surprenante pas pour le TPBi. Les facteurs liés aux propriétés énergétiques et de transport ont ensuite été discutés pour tenter d'apporter une réponse à cette différence. Le BCP, car il présente une meilleure corrélation énergétique et une meilleure mobilité d'électrons que le TPBi, semble donc présenter une meilleure injection. Cette étude a permis de rendre compte de la prévalence des propriétés d'injection des électrons des HBL sur les propriétés de blocage de trous.

Une fois l'efficacité de la HBL établie, elle est définitivement intégrée à la structure de l'OLET, qui devient celle de référence. Cette structure a fait ensuite l'objet de quelques études sur ses électrodes ou ses couches actives pour arriver à la structure la plus optimale possible.

Cette architecture a ensuite été transférée sur substrat plastique pour fabriquer un OLET flexible et performant.

Le prochain chapitre s'attardera particulièrement sur les effets de changement de couleur que l'on a pu mettre en évidence dans ce chapitre avec une approche qualitative des phénomènes avant de s'intéresser particulièrement au traitement théorique dans le cadre de modélisations optiques.

Références :

[1] Wantz, G., et al. "Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes." *Thin Solid Films* 485.1-2 (2005): 247-251

[2] Bhatnagar, P. K. "Organic Light-Emitting Diodes—A Review." *Nanomaterials and Their Applications* (2018): 261-287.

[3] Ullah, Mujeeb, et al. "UV–deep blue–visible light-emitting organic field effect transistors with high charge carrier mobilities." *Advanced Optical Materials* 5.8 (2017): 1600973.

[4] Chen, Hongming, et al. "Highly Efficient Flexible Organic Light Emitting Transistor Based on High-k Polymer Gate Dielectric." *Advanced Optical Materials* 8.6 (2020): 1901651.

[5] Hu, Yongsheng, et al. "Improving the Efficiency of Multilayer Organic Light-Emitting Transistors by Exploring the Hole Blocking Effect." *Advanced Materials Interfaces* 7.17 (2020): 2000657.

- [6] Sobus, Jan, et al. "High Performance p-and n-Type Light-Emitting Field-Effect Transistors Employing Thermally Activated Delayed Fluorescence." *Advanced Functional Materials* 28.28 (2018): 1800340.
- [7] Adachi, Chihaya, Kazukiyo Nagai, and Nozomu Tamoto. "Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes." *Applied Physics Letters* 66.20 (1995): 2679-2681.
- [8] Friend, Richard H., et al. "Electroluminescence in conjugated polymers." *Nature* 397.6715 (1999): 121-128.
- [9] Heeger, Alan J. "Light emission from semiconducting polymers: light-emitting diodes, light-emitting electrochemical cells, lasers and white light for the future." *Solid State Communications* 107.11 (1998): 673-679.
- [10] Kulkarni, Abhishek P., et al. "Electron transport materials for organic light-emitting diodes." *Chemistry of materials* 16.23 (2004): 4556-4573.
- [11] J. Shi, C. W. Tang, and C. H. Chen, U.S. Patent No. 5,646,948 (1997)
- [12] Gao, Zhiqiang, et al. "Bright-blue electroluminescence from a silyl-substituted ter-(phenylene-vinylene) derivative." *Applied physics letters* 74.6 (1999): 865-867.
- [13] Wang, Xu, et al. "Comparison of electron transporting layer in white OLED with a double emissive layer structure." *Displays* 33.4-5 (2012): 191-194.
- [14] Murat, Y. (2017). "Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux
- [15] Adamovich, Vadim I., et al. "New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs." *Organic electronics* 4.2-3 (2003): 77-87.
- [16] Adachi, Chihaya, et al. "High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris (2-phenylpyridine) iridium doped into electron-transporting materials." *Applied Physics Letters* 77.6 (2000): 904-906.
- [17] O'Brien, D. F., et al. "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices." *Applied Physics Letters* 74.3 (1999): 442-444.
- [18] Tao, Youtian, et al. "Multifunctional triphenylamine/oxadiazole hybrid as host and exciton-blocking material: high efficiency green phosphorescent OLEDs using easily available and common materials." *Advanced Functional Materials* 20.17 (2010): 2923-2929.
- [19] Kang, Myeong Jin, et al. "Alkylated dinaphtho [2, 3-b: 2', 3'-f] thieno [3, 2-b] thiophenes (Cn-DNTTs): organic semiconductors for high-performance thin-film transistors." *Advanced Materials* 23.10 (2011): 1222-1225.

- [20] Ullah, Mujeeb, et al. "Hybrid Light-Emitting Transistors Based on Low-Temperature Solution-Processed Metal Oxides and a Charge-Injecting Interlayer." *Advanced Optical Materials* 4.2 (2016): 231-237.
- [21] Ablat, Abduleziz, et al. "Low optical turn-on voltage in solution processed hybrid light emitting transistor." *Applied Physics Letters* 115.2 (2019): 023301.
- [21] Fong, H. H., and S. K. So. "Hole transporting properties of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Al q 3)." *Journal of applied physics* 100.9 (2006): 094502.
- [22] Yadav, Rohit Ashok Kumar, et al. "Role of molecular orbital energy levels in OLED performance." *Scientific reports* 10.1 (2020): 1-15.
- [23] Liu, L., et al. "High-current stressing of organic light-emitting diodes with different electron-transport materials." *Microelectronics Reliability* 71 (2017): 106-110
- [24] Bachelet, Alexandre, et al. "Low voltage operating organic light emitting transistors with efficient charge blocking layer." *Organic Electronics* 88 (2021): 106024.
- [25] Chen, Hongming, et al. "Recent Advances in Multi-Layer Light-Emitting Heterostructure Transistors." *Small* 17.13 (2021): 2007661.
- [26] McPeak, Kevin M., et al. "Plasmonic films can easily be better: rules and recipes." *ACS photonics* 2.3 (2015): 326-333.
- [27] Schweitzer, Claude, and Reinhard Schmidt. "Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen." *Chemical reviews* 103.5 (2003): 1685-1758.
- [28] Papadimitrakopoulos, F., et al. "A chemical failure mechanism for aluminum (III) 8-hydroxyquinoline light-emitting devices." *Chemistry of Materials* 8.7 (1996): 1363-1365.
- [29] Liao, L. S., et al. "Bubble formation in organic light-emitting diodes." *Journal of Applied Physics* 88.5 (2000): 2386-2390.
- [30] Arias, A. C., et al. "All jet-printed polymer thin-film transistor active-matrix backplanes." *Applied Physics Letters* 85.15 (2004): 3304-3306.
- [31] Gelinck, Gerwin H., et al. "Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors." *Nature materials* 3.2 (2004): 106-110.
- [32] Hammock, Mallory L., et al. "25th anniversary article: the evolution of electronic skin (e-skin): a brief history, design considerations, and recent progress." *Advanced materials* 25.42 (2013): 5997-6038.
- [33] Schwartz, Gregor, et al. "Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring." *Nature communications* 4.1 (2013): 1-8.

- [34] Khodagholy, Dion, et al. "In vivo recordings of brain activity using organic transistors." *Nature communications* 4.1 (2013): 1-7.
- [35] Qin, Zhengsheng, et al. "Organic Light-Emitting Transistors Entering a New Development Stage." *Advanced Materials* (2021): 2007149.
- [36] Nakamura, Kenji, et al. "Metal-insulator-semiconductor-type organic light-emitting transistor on plastic substrate." *Applied physics letters* 89.10 (2006): 103525.
- [37] Hiraoka, Koichi, et al. "Properties of polymer light-emitting transistors with Ag-nanowire source/drain electrodes fabricated on polymer substrate." *Thin Solid Films* 554 (2014): 184-188.
- [38] Chen, Hongming, et al. "Highly Efficient Flexible Organic Light Emitting Transistor Based on High-k Polymer Gate Dielectric." *Advanced Optical Materials* 8.6 (2020): 1901651.

CHAPITRE IV : PHÉNOMÈNES DE CAVITÉ RÉSONANTE DANS L'OLET

Les dispositifs optoélectroniques, par définition, combinent des propriétés électroniques et optiques. Le chapitre précédent établissait un lien entre le comportement électronique, mais aussi les propriétés de morphologie et d'interface des OLETs et leurs performances optiques. Dans ce chapitre, l'emphase est faite sur l'aspect optique de nos dispositifs et notamment sur les phénomènes qui entraînent des perturbations sur les spectres d'électroluminescence. Les premières observations de ces phénomènes seront d'abord exposées dans ce chapitre, ainsi que les facteurs qui nous ont permis d'influencer et de qualifier ces effets.

La seconde partie permettra d'aborder les cavités résonnantes dans l'électronique organique ainsi que les bases théoriques permettant leur compréhension. La dernière partie présentera le travail issu de la collaboration avec le Laboratoire Onde-Matière d'Aquitaine (LOMA). Ce travail de modélisation théorique sera abordé pour permettre de comprendre les effets en jeu dans notre structure en particulier.

1. Changement de couleur de l'émission, Origine de l'observation des effets de résonance et limitations induites

Les effets principaux de la cavité résonnante mis en valeur dans ce travail concernent le décalage de la longueur d'onde maximale d'émission par rapport à la PL de l'émetteur et la modification du spectre d'EL. Ces effets sont visibles sur les spectres d'EL, comme déjà montré dans les chapitres précédents, mais aussi à l'œil nu si la modification est suffisante. Cette première partie va donc aborder la découverte de ce décalage du spectre dans le cas de nos OLETs et l'abordera de manière chronologique avec les travaux de la thèse.

On ne s'intéresse particulièrement qu'aux conséquences phénoménologiques de la cavité sur nos OLETs, alors cette partie sera majoritairement qualitative.

1.1 Premières observations du phénomène – Ajout d'une intercouche

L'étude exposée au chapitre précédent montrait l'effet des HBL sur l'OLET. L'influence positive du BCP, et celle négative du TPBi, sur la luminance et l'efficacité ont ainsi été démontrées et expliquées. Dans cette étude ont été mesurés les spectres d'EL des OLETs contrôle, TPBi et BCP. Ils ont été comparés à la PL de l'Alq₃ qui est la molécule émettrice de l'OLET. Cette comparaison normalisée est montrée dans la figure suivante (figure IV.1) :

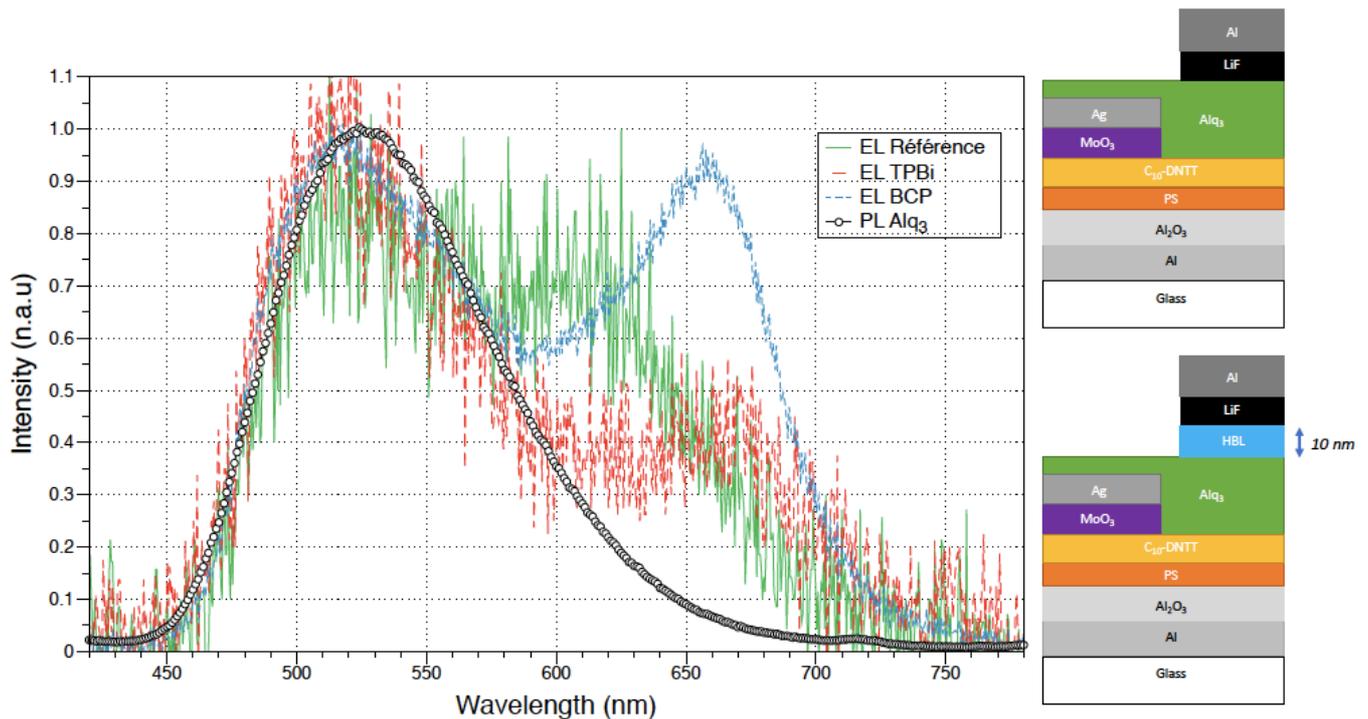


Figure IV. 1 : Mise en évidence de l'influence de la HBL sur l'EL avec a) Comparaison des spectres normalisés d'EL des dispositifs référence, avec TPBi et avec BCP et de la PL de l'Alq₃ et mise en évidence des résonances, b) structure de l'OLET référence, c) structure de l'OLET avec les 10 nm supplémentaires de HBL

Le spectre d'EL de la structure référence (figure IV.1 b) possède un pic principal d'émission centré sur celui du maximum de PL de l'Alq₃, soit autour de 520 nm. Il ne suit plus la PL, qui diminue, après ce maximum. Il présente au contraire un pic secondaire, autour de 610 nm. On a donc pour la référence une EL plus large que la PL de son émetteur.

Pour les deux autres dispositifs étudiés, on leur a ajouté une couche de 10 nm de HBL sous l'électrode comme présenté au chapitre précédent (figure IV.1 c).

Les deux spectres d'EL de l'OLET BCP et TPBi sont assez similaires dans leur forme. Ils présentent tous les deux, comme pour la référence, deux pics. Un principal, dans le vert centré sur la PL de l'Alq₃ comme pour la référence. On voit ensuite un second pic dans les deux cas, centré pour les deux dispositifs à la même longueur d'onde, autour de 660 nm, dans le rouge. On observe donc un spectre à deux pics dans les trois dispositifs. On distingue le spectre de la référence des spectres des OLETs avec HBL par la place de ce deuxième maximum d'émission, séparés de 50 nm environ. La différence entre les spectres d'EL TPBi et BCP se trouve sur la hauteur relative de ce deuxième pic, bien plus prononcée dans le cas du BCP.

A priori, la seule différence physique existante entre l'OLET référence et les deux autres se trouve dans les **10 nm supplémentaires** dus à la couche d'HBL (figure IV.1 b et c). **Un premier lien est donc fait entre paramètres géométriques de la structure et propriétés de l'émission.**

Les OLETs étudiés dans cette sous-partie ont été fabriqués avec le Th.2.

1.2 Variation de l'épaisseur du diélectrique

Pour que notre OLET fonctionne à de faibles tensions, un diélectrique à haute permittivité est intégré : l'alumine. Cet oxyde d'aluminium est fabriqué en le faisant croître directement depuis la grille en aluminium suivant un procédé d'anodisation en courant continu exposé dans le chapitre II. L'épaisseur de l'oxyde est liée à la tension maximale autorisée sur l'aluminium. Cette tension est prise en référence et pour tous nos dispositifs à 30V. Cela nous donne une épaisseur d'oxyde d'environ 35 nm d'après des caractérisation élémentaires RBS déjà faites dans le laboratoire. [1]

Une étude comparative des performances des OLETs à des épaisseurs de diélectrique inférieures est menée. Elle est motivée par le fait que la capacité du diélectrique est inversement proportionnelle à son épaisseur. Ainsi, en diminuant l'épaisseur d'oxyde on espère améliorer les paramètres de fonctionnement comme la tension de seuil ou encore même pourquoi pas les propriétés optiques comme la luminance.

En plus de l'épaisseur à 35 nm (qui correspond à une tension limite d'anodisation de 30V), des dispositifs avec une épaisseur d'oxyde de 25 nm et de 15 nm (correspondant respectivement à des tensions d'anodisation de 20V et 10V) ont été fabriqués et caractérisés.

Les résultats de l'étude ne seront pas détaillés car ils n'ont pas mené à un changement systématique de l'épaisseur d'oxyde pour notre référence. Les résultats étaient pourtant intéressants en termes de performances et d'amélioration des figures de mérite. Cependant, avec la diminution de l'épaisseur apparaissent les limites inhérentes aux diélectriques de faibles épaisseurs. Les OLETs avec une épaisseur moindre d'oxyde claquaient bien trop souvent pour être intéressants sur le long terme.

Cette étude nous a tout de même permis d'observer l'apparition d'un changement de couleur dans l'émission (photographies en encart dans la figure IV.2). Ce changement de couleur, visible à l'œil nu, est particulièrement prononcé pour le dispositif avec 15 nm d'alumine. Le dispositif de référence avec 35 nm d'oxyde semble présenter une couleur classique pour une émission d' Alq_3 . Celui avec 25 nm d'oxyde présente une émission verte, la différence avec la référence n'est pas évidente à l'œil nu mais elle semble moins monochrome. Pour confirmer les impressions visuelles, les spectres d'EL de chaque OLET sont mesurés. La comparaison des spectres entre eux et avec la PL de l' Alq_3 est montrée dans la figure suivante (figure IV.2 a) :

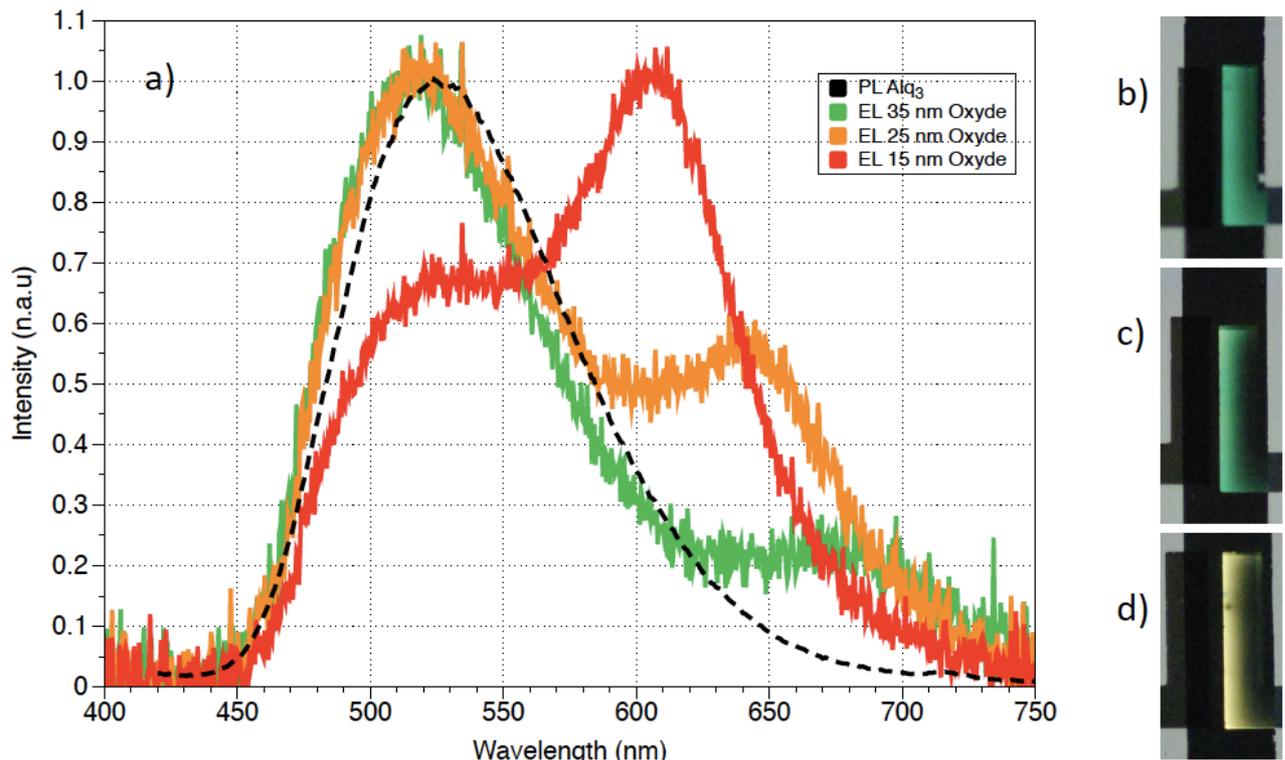


Figure IV.2 : Mise en évidence de l'influence de l'épaisseur d'oxyde sur l'EL avec a) Comparaison des spectres d'EL et de la PL et photographie des OLETs avec b) 35 nm d'oxyde, c) 25 nm d'oxyde et d) 15 nm d'oxyde

- **Le spectre de la référence** présente un pic principal, dont le maximum d'émission est centré sur 510 nm environ, ce qui est cohérent avec la PL de l'Alq₃. Il semble ensuite présenter un pic secondaire, avec un maximum autour de 680 nm. On retrouve alors cette forme de pic principal et pic secondaire de l'étude précédente. Cette fois cependant, ce pic secondaire ne semble plus aussi important en intensité relativement au pic principal.
- **Le spectre de l'OLET avec 25 nm d'oxyde** a, comme la référence, un pic principal centré autour de 510 nm. Il possède un second maximum d'émission, mais décalé par rapport à celui de la référence, à 640 nm environ. L'intensité relative de ce second pic est plus importante que dans le cas de la référence. On a donc une contribution rouge en plus de la verte, à la moitié de l'intensité relative, cela peut expliquer l'impression visuelle moins verte de cette émission.
- **Pour le dispositif avec 15 nm d'oxyde**, la prépondérance des deux contributions est même opposée. On note toujours ce pic centré dans le vert, autour de 520 nm, mais il n'est plus principal. En effet, en intensité il est plus faible relativement à la deuxième contribution qui voit son maximum autour de 600 nm. Ce pic dans le rouge devient majoritaire dans l'apport au spectre. C'est clairement visible à l'œil nu, avec cette teinte jaune orange émise par l'OLET.

En changeant simplement l'épaisseur de la couche de diélectrique, on observe donc une modulation du spectre d'émission des OLETs. On note deux contributions du spectre, une liée à la PL de l'Alq₃, et une secondaire décalée dans le rouge. Cette contribution secondaire semble gagner en intensité relativement à la contribution de la PL avec l'épaisseur d'oxyde qui diminue. De plus, ce pic secondaire semble se décaler vers le bleu en longueur d'onde avec la réduction de l'épaisseur d'oxyde. Il commence à 680 nm pour la référence, pour se décaler

vers 640 nm avec les 25 nm d'oxyde, pour terminer autour de 600 nm avec 15 nm d'alumine. Cette différence d'épaisseur est le seul changement dans les différents OLETs. **Il semble alors logique de lier cette différence de comportement optique à ce changement d'épaisseur.** C'est donc un lien fort entre géométrie de l'architecture et propriétés optiques qui est établi, et qui nous incite à poser l'hypothèse d'une cavité résonnante dans notre structure. Mais avant d'essayer de vérifier nos hypothèses, d'autres preuves de ce lien entre géométrie et optique sont établies.

1.3 Variations de l'épaisseur de la couche émissive

L'épaisseur d' Alq_3 a été choisie égale à 50 nm au début du projet. Cette épaisseur a été choisie car elle semblait adaptée à notre structure. Suffisamment épaisse pour éviter que trop de charges ne la traversent sans se recombiner. Suffisamment fine pour que les électrodes ne soient pas trop éloignées. En effet, compte tenu des faibles mobilités de trous et d'électrons dans l' Alq_3 il est nécessaire de ne pas avoir de couches trop épaisses pour favoriser les recombinaisons. Cependant, cette épaisseur reste à justifier, une étude des performances des OLETs avec différentes épaisseurs de couche émettrice est donc réalisée. Les résultats des performances OLETs ne seront pas détaillés car il ne rentre pas dans la problématique de ce chapitre. Il est juste pertinent de préciser que l'étude a confirmé l'épaisseur de 50 nm comme celle permettant la meilleure efficacité. Cette étude a été réalisée sur les deux évaporateurs thermiques disponibles au laboratoire. Ces deux études ont amené à des observations différentes, elles sont donc présentées et discutées distinctement dans les sous-parties suivantes.

1.3.1 Première étude, évaporateur thermique 2 (Th.2)

Les épaisseurs proposées pour cette première étude sont 30, 40, 50, 75, 95 et 115 nm. Dans un premier temps, c'est la réduction de l'épaisseur à 40 et 30 nm qui nous intéresse. Ces diminutions correspondent à des réductions similaires à celles effectuées pour l'oxyde, c'est-à-dire 10 nm et 20 nm en moins sur l'épaisseur totale du dispositif. Il est donc intéressant de pouvoir comparer les effets respectifs de ces différentes réductions. La comparaison des spectres est présentée dans la figure IV.3, les photographies des dispositifs en fonctionnement sont données dans la figure IV.4 lors de la comparaison générale.

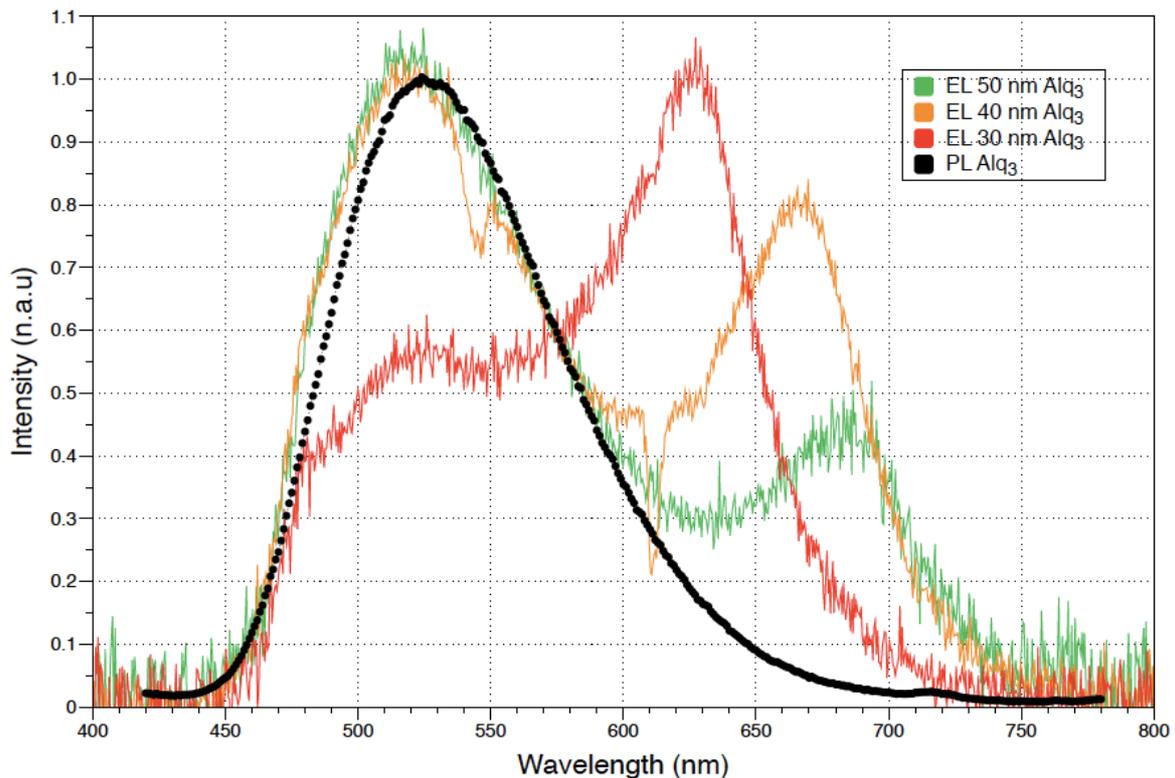


Figure IV. 3 : Mise ne évidence de l'influence de la diminution de l'épaisseur d'Alq₃ avec la comparaison des spectres d'EL des OLETs avec 30, 40 et 50 nm d'Alq₃ comme couche active émettrice et de la PL de l'Alq₃

On note immédiatement la tendance générale qui est similaire à celle de la réduction de l'épaisseur d'oxyde. Dans les trois spectres on observe deux contributions, une dans le vert correspondant à la PL de l'émetteur et une dans le rouge liée à une résonance. Pour la référence la contribution principale du spectre en intensité est celle liée à la PL. La contribution secondaire augmente relativement au pic principal pour l'OLET avec 40 nm et se décale dans le bleu par rapport à celle de la référence. Finalement cette contribution de résonance devient prépondérante sur celle liée à la PL dans le cas de l'OLET avec 30 nm d'Alq₃, et se décale encore dans le bleu.

Les maxima des pics liés à la PL ne varient pas et sont centrés sur le maximum de la PL, autour de 520 nm. Les maxima de la résonance sont environ à 690 nm pour la référence, 660 nm pour l'OLET avec 40 nm d'Alq₃ et 640 nm pour l'OLET avec 30 nm d'Alq₃.

On s'intéresse maintenant à l'augmentation des épaisseurs d'Alq₃, augmentation jusque 75, 95 et 115 nm. Ces valeurs sont choisies pour être suffisamment loin de 50 nm et garder un écart régulier entre elles.

La première remarque qui peut être faite sur l'émission concerne la forme des spectres. Aucun des spectres à hautes épaisseurs ne semble présenter de double contribution comme lors de la réduction de l'épaisseur (figure IV.4, a)). Un seul maximum est observable pour les trois dispositifs. Ce maximum d'émission se situe autour de 490 nm environ pour le dispositif avec 75 et 95 nm. La différence entre ces deux émissions vient de la largeur de spectre. Il semble assez large dans le cas des 75 nm d'Alq₃ et se resserrer en passant à 95 nm d'Alq₃. En augmentant l'épaisseur on semble avoir une sélection plus fine des longueurs d'onde émises par l'OLET.

Cela se vérifie en passant à 115 nm d'Alq₃. On a ici un maximum d'émission qui se décale vers le rouge, en se situant autour de 520 nm. Le spectre reste plus fin que la référence et que la PL de l'Alq₃.

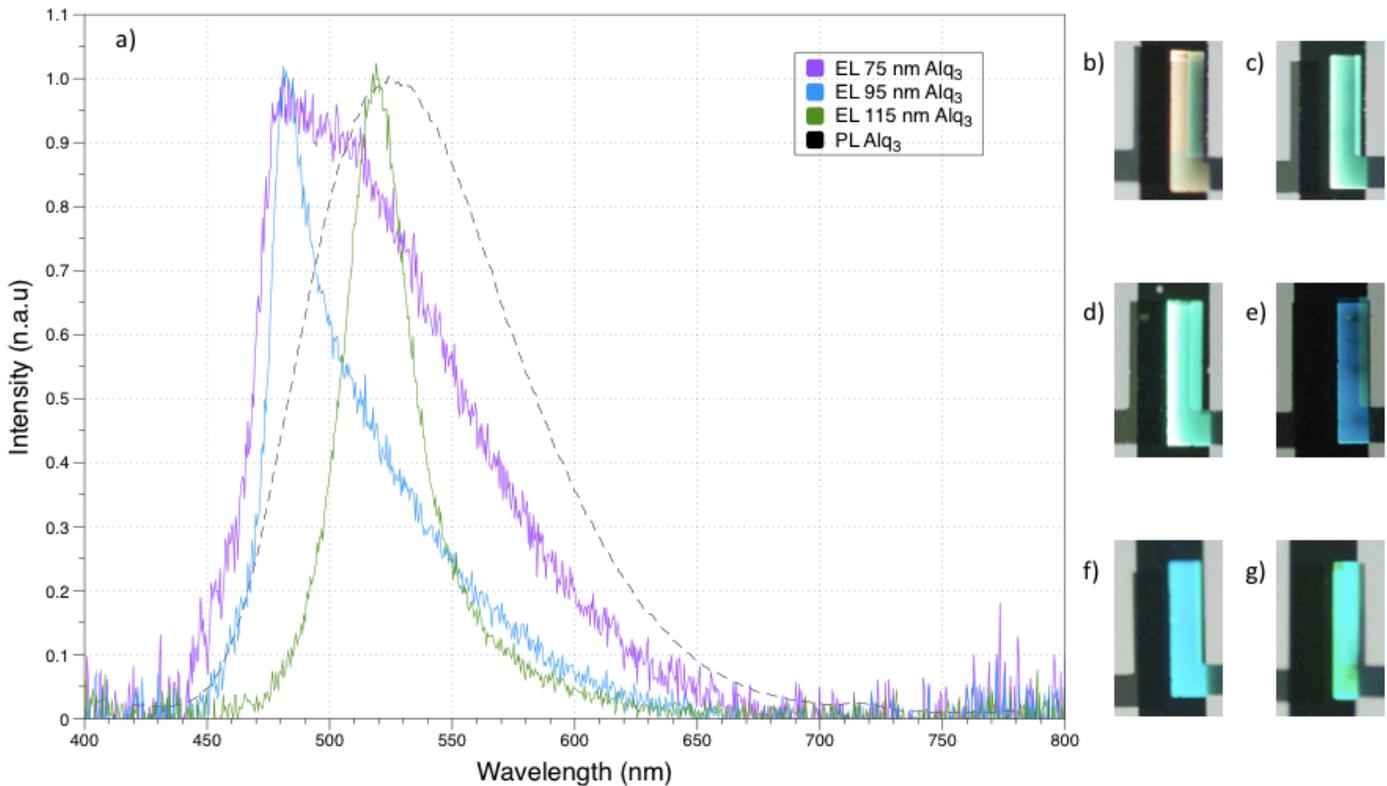


Figure IV.4 : Mise en évidence de l'influence de l'augmentation de l'épaisseur d'Alq₃ avec a) Comparaison des spectres EL des OLETs avec 75, 95 et 115 nm d'Alq₃, représentation des spectres d'EL réf. A 40 et 30 nm en filigrane et photographies des OLETs en fonctionnement b) 30 nm, c) 40 nm, d) 50 nm, e) 75 nm, f) 95 nm et g) 115 nm

Ces impressions sont confirmées par les photographies en figure IV.4. L'évolution des couleurs d'émission des OLETs semble suivre l'évolution spectrale de l'émission. La lumière se décale du rouge au bleu entre 30 nm et 95 nm d'Alq₃ en passant par le vert de l'Alq₃ autour de 50 nm. Elle revient ensuite dans le vert en passant à 115 nm. Ce comportement d'évolution du maximum d'émission, cyclique passant du bleu au rouge, est assez typique des cycles d'amplification des longueurs d'onde dans une cavité. La comparaison claire avec les faibles épaisseurs est donnée en annexe 1.

Un dernier examen a permis de confirmer cette hypothèse, c'est l'étude de la lumière perdue par guide d'onde. Elle s'avère être d'une couleur différente que celle émise au travers de l'électrode. On semble donc bien avoir une cavité donc l'un des miroirs serait l'électrode de drain.

Cependant, une dernière étude des spectres est réalisée. Il s'agit de faire varier à nouveau l'épaisseur d'Alq₃ mais sur l'autre évaporateur. En effet, il a été observé et étudié dans le chapitre III que le changement d'évaporateur a entraîné des changements de performances. L'origine de ces changements a pu entraîner des différences dans le comportement de la cavité. Nous nous proposons de le vérifier.

1.3.2 Seconde étude, évaporateur thermique 1 (Th.1)

L'étude est la même que précédemment mais en partant de la référence avec une épaisseur de 50 nm d'Alq₃ et en allant vers des épaisseur d'Alq₃ croissantes. Ainsi des dispositifs avec des épaisseurs de 50 nm, 75 nm, 100 nm, 125 nm, 150 nm et 175 nm d'Alq₃ sont fabriqués. À nouveau les dispositifs sont fabriqués dans le même lot, seule l'épaisseur de la couche émettrice change. Les spectres EL sont mesurés et présentés en figure IV.5, accompagnés des photographies des dispositifs en fonctionnement. Le spectre associé à l'émission du dispositif avec 100 nm d'Alq₃ n'est pas comparé aux autres car il est très bruité, il rend la compréhension de la comparaison délicate. La comparaison globale est tout de même présentée en annexe 2.

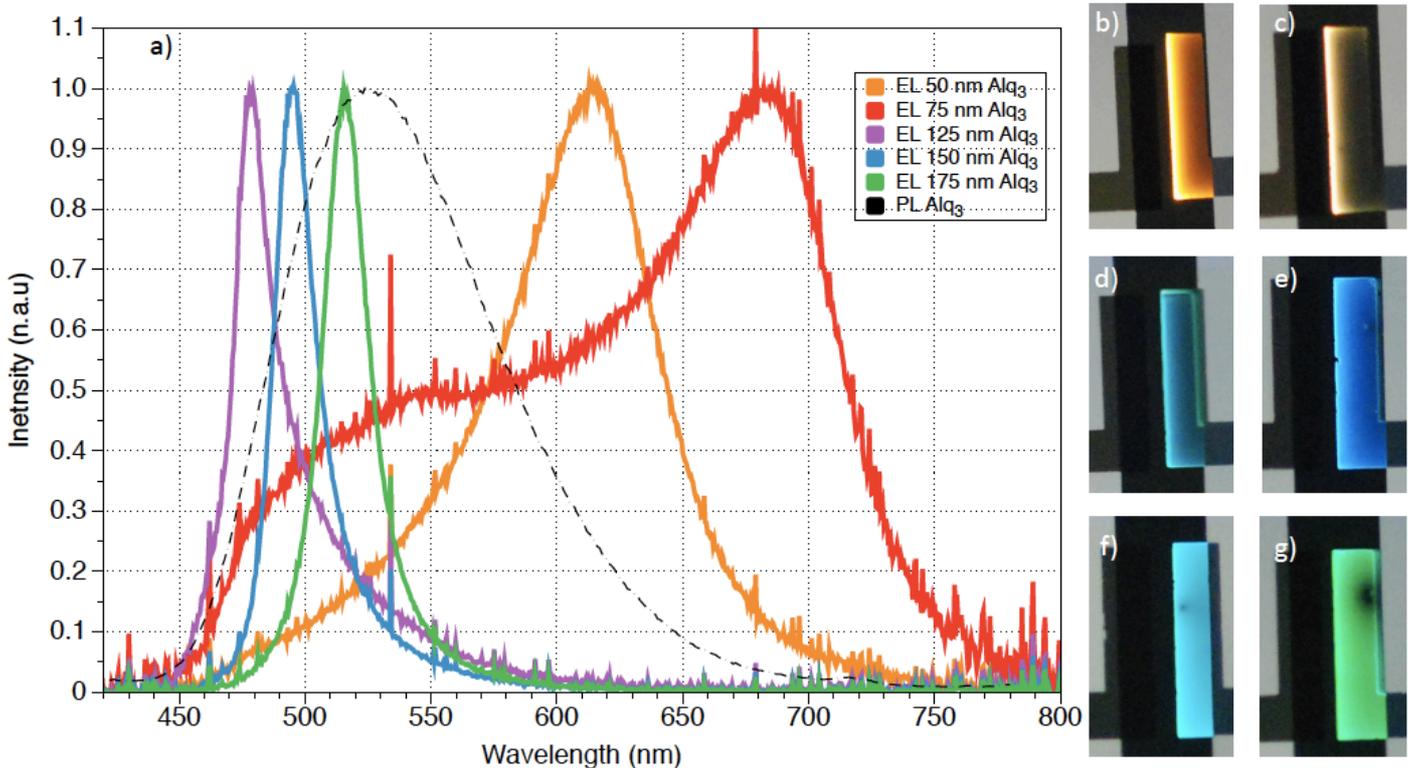


Figure IV.5 : a) Comparaison des spectres d'EL des OLETs fabriqués avec le Th.1 avec différentes épaisseurs d'Alq₃ et photographies en du fonctionnement des OLETs avec une épaisseur d'Alq₃ de b) 50 nm, c) 75 nm, d) 100 nm, e) 125 nm, f) 150 nm, g) 175 nm

La première observation concerne la comparaison des épaisseurs d'Alq₃ communes aux deux études.

- **Les références, avec 50 nm d'Alq₃**, n'ont pas le même spectre en fonction de l'évaporateur. Dans la première, il est à double maxima et avec la contribution majoritaire du spectre à 520 nm, liée à la PL de l'émetteur. Dans la seconde étude ce double maxima a disparu pour laisser sa place à un pic seul. Ce pic ne se situe plus dans le vert, mais est décalé dans le rouge-orange, avec un maximum autour de 610 nm. L'explication peut être simple pour le décalage de maximum, l'épaisseur d'Alq₃, si elle est mesurée à 50 nm pour les deux évaporateurs, n'est en réalité pas la même. Cette différence d'épaisseur entraîne un décalage dans la longueur d'onde amplifiée et donc

une différence de couleur émise. Concernant le double-pic, c'est sa présence, pour les dispositifs fabriqués avec le Th.2 qui n'est pas expliquée. Les modèles mis au point et présentés plus tard dans ce chapitre ne permettent pas de les expliquer.

- **Les deux OLETs avec 75 nm d'Alq₃** n'ont pas non plus le même comportement. Il y avait avant un seul pic, large, centré dans le bleu. Dans cette nouvelle étude, le spectre est large aussi, mais cette fois une résonance est clairement établie dans le rouge, autour de 680 nm.

On peut maintenant s'intéresser aux épaisseurs d'Alq₃ propres à cette étude.

- **L'OLET avec 100 nm d'Alq₃**, dont le spectre est en annexe 2, ressemble, autant par l'aspect visuel que par la forme et le maximum de spectre, à l'OLET avec 75 nm d'Alq₃ fait sur le Th.2. On observe un spectre large et un maximum autour de 480 nm.
- **L'OLET avec 125 nm d'émetteur** ressemble beaucoup à celui en contenant 95 nm dans l'étude avec le Th.2. On trouve ce pic resserré et décalé dans le bleu, vers 480 nm.

On observe que le spectre de l'OLET avec 75 nm d'Alq₃ fabriqué dans le Th.2 qui est similaire à celui de l'OLET avec 100 nm d'Alq₃ fabriqué sur le Th.1. Cette comparaison particulière est donnée en annexe 3. Cette comparaison indique clairement que les épaisseurs réelles ne sont pas les mêmes entre les évaporateurs malgré la mesure de la microbalance à quartz. Néanmoins, l'influence de l'augmentation de l'épaisseur est la même dans les deux études, mais décalée en épaisseur.

On trouve ici un aspect pratique des cavités qui permettent la vérification de l'épaisseur réelle des OLETs.

On a donc dans cette sous-partie établi un lien entre la variation de l'épaisseur dans l'empilement de l'OLET et des phénomènes optiques comme des décalages de longueur d'onde maximum d'émission ou une évolution de la forme des spectres. On observe un cycle, avec un décalage vers le rouge quand les épaisseurs augmentent, pour subitement passer au bleu au-delà de 125 nm d'Alq₃. On note aussi que les spectres s'affinent. Ces phénomènes ressemblent bien à un effet de résonance avec un décalage de la longueur d'onde en sortie en lien avec la géométrie de la cavité et un affinement du spectre avec l'amplification et la sélection des longueurs d'onde. De plus, une comparaison a montré que les effets optiques liés à l'épaisseur de l'OLET n'étaient pas des artefacts de l'évaporateur en retrouvant ces effets avec un autre équipement de fabrication. Cette comparaison nous a aussi permis de mettre en évidence la différence de mesure de l'épaisseur entre un évaporateur et l'autre.

Le phénomène à l'origine des observations qui ont été faites est donc un phénomène de cavité. Il est possible de s'intéresser rapidement à l'origine de cet effet de cavité dans notre architecture en particulier. Comme il a été montré dans les chapitres précédents, la recombinaison des excitons prend place sous l'électrode de drain. Ainsi la lumière doit être extraite au travers de cette électrode (figure IV.6, a). L'électrode de drain est cependant composée d'aluminium présentant une transmittance de 10% à 520 nm. Ainsi la majorité de la lumière n'est pas extraite, mais réfléchiée dans la structure. Elle sera alors emprisonnée entre

l'électrode de drain en aluminium et l'électrode grille faite d'aluminium aussi (voir encadré rouge figure IV.6, a). Or de cette zone comprise entre le drain et la grille on reconnaît une structure de cavité planaire, où le drain jouerait le rôle de miroir supérieur, présentant 10 % de transmittance, et la grille jouerait le rôle de miroir inférieur présentant 0% de transmittance (figure IV.6, b).

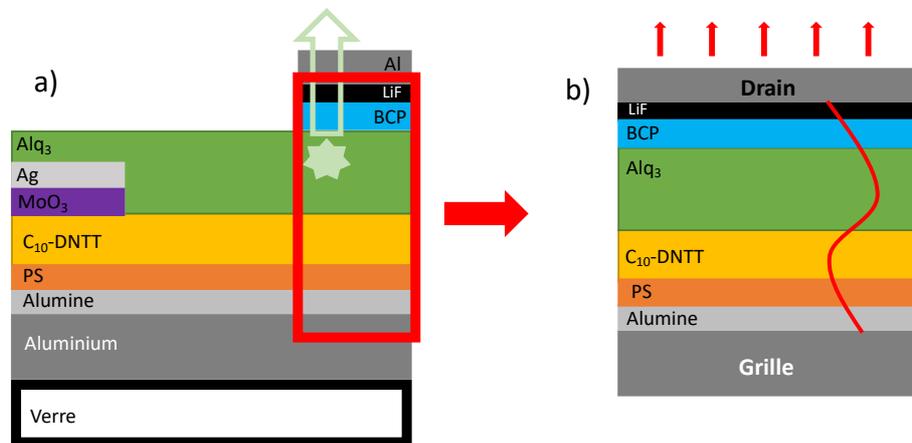


Figure IV.6 : a) Architecture de l'OLET avec encadrée en rouge la zone de « confinement » de la lumière entre les deux électrodes et b) la structure de cavité équivalente de cette zone de confinement

On comprend alors facilement avec cette comparaison que lorsque l'on change une épaisseur dans notre dispositif, on change les paramètres géométriques de la cavité, et donc l'émission de l'OLET.

Avec toutes ces observations nous pouvons maintenant aborder le traitement théorique des effets prenant place dans l'OLET. Dans un premier temps un rapide état de la littérature sur l'intégration de cavité optique va être effectué, puis un bref tour d'horizon des équations qui permettent de décrire le comportement de la lumière dans la cavité va être présenté. Enfin le traitement des simulations et les hypothèses quant aux effets de notre système en particulier seront abordés.

2. Intégration d'une cavité dans un dispositif optronique, discussion générale et traitement particulier du cas de l'OLET

2.1 La cavité résonante, une technique déjà connue

Les cavités optiques utilisées pour provoquer la sélection ou l'amplification d'une partie du spectre lumineux fonctionnent sur le principe de l'interférométrie. Des interféromètres sont des dispositifs qui utilisent la superposition des ondes électromagnétiques pour provoquer des interférences entre eux. Plusieurs générations d'interféromètre ont vu le jour, mais celle qui nous intéresse en particulier, car la plus utilisée, est celle de Fabry-Pérot. En 1897, les chercheurs Charles Fabry et Alfred Pérot ont mis au point

un interféromètre utilisant deux miroirs plans et parallèles semi-réfléchissants et dans lesquels la lumière va faire des aller-retours en subissant les interférences à la sortie. [2]

Ainsi, un grand nombre de dispositifs utilisent maintenant des cavités optiques basées sur le modèle de Fabry-Pérot de nos jours, et cela dans tous les domaines.

En photonique en particulier, c'est un système souvent utilisé dans les dispositifs utilisant l'interaction lumière-matière.

On trouve ainsi des dispositifs d'absorption qui vont modifier le signal absorbé par le biais d'une cavité. C'est le cas des photodétecteurs, qui se servent des phénomènes d'interférométrie pour amplifier les signaux d'entrer pour la détection, ou surtout les modifier. En effet, en optimisant la cavité, on peut amplifier des gammes du spectres qui sont hors des transitions optiques des matériaux utilisés dans le photodétecteur. [3-4]

Les cavités sont aussi des dispositifs adaptés à l'émission de lumière. La première OLED faisant mention de l'utilisation d'un effet de cavité est celle fabriquée par Soda et al., qui consistait en une diode de GaInAsP/InP en 1979. L'effet de cavité était maîtrisé à cette époque pour l'émission de lumière, laser notamment. Cependant la lumière sortait parallèlement au substrat plan des deux miroirs, conduite par guide d'onde. L'OLED présentée par Soda était la première à proposer une émission par l'une des faces du dispositif. [5] C'est le premier Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VCSEL). Après cela de nombreuses études ont vu le jour sur ce sujet, améliorant la qualité des VCSEL jusqu'à nos jours encore. [6-8] L'intérêt principal des OLEDs contenant une microcavité est double. Le premier réside dans la possibilité de contrôler l'émission spontanée de ces dispositifs en ajustant la cavité, et donc de pouvoir décaler le maximum d'émission. [9-11] Cet effet intéressant pour obtenir des couleurs particulières pour lesquelles synthétiser des émetteurs s'avère être une mission délicate. L'autre intérêt est d'augmenter significativement les performances, en augmentant les intensités d'EL ainsi que la luminance des OLEDs. [12-13]

Des OLEDs intégrant des cavités et utilisant l'Alq₃ comme émetteur ont déjà été étudiées. [14-16] L'Alq₃ est donc un émetteur dont les propriétés sont a priori compatible avec son intégration dans une cavité.

Dans le domaine des OLETs, la modulation des comportements par des cavités optiques a déjà été observée mais n'est vraiment pas courante. Dans le cas des OLETs ambipolaire on n'en trouve pas beaucoup mention car l'équilibre des charges entraîne une recombinaison dans le canal, donc la lumière n'est pas coincée entre deux électrodes. Certains cas spécifiques existent quand la lumière passe au travers du substrat, créant une cavité entre le substrat et l'électrode supérieur, comme pour une OLED. [17] On trouve par exemple l'équipe de Siringhaus qui a mis au point un OLET ambipolaire à base de poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT). Le F8BT émet dans le vert mais l'EL du dispositif se trouve changée en fonction de l'épaisseur de PMMA utilisé comme diélectrique de grille du transistor. [18]. On trouve d'autres OLETs particuliers, qui font appel à des résonateur dans des monocristaux pour affiner un spectre ou s'approcher de propriétés lasers. [19-21] Pour les OLETs unipolaires, notamment multicouches, la probabilité de rencontrer des effets de cavité est plus probable car le déséquilibre des charges entraîne une recombinaison sous l'électrode. En pratique cependant, on ne note pas d'étude parlant en profondeur d'effet de cavité dans les OLETs multicouches. Cela est certainement dû à la course à la transparence de l'électrode

drain sous laquelle se recombine les excitons. En effet, les équipes cherchent à tout prix à avoir l'électrode la plus transparente pour laisser passer le plus de lumière. Ce faisant, ils empêchent tout phénomène d'interférométrie de prendre place dans le dispositif.

Nous avons pris le chemin opposé en préférant aux propriétés optiques de certains métaux comme l'or ou l'argent les propriétés électroniques de l'aluminium. Nous avons ainsi incorporé une électrode à haut coefficient de réflexion. Ce choix, en plus de nous permettre d'améliorer les performances électroniques de l'OLET, nous a permis de faire intervenir des phénomènes de cavités dans la structure.

Le traitement théorique des phénomènes en cours dans une cavité résonante va maintenant être abordé, les équations principales vont être présentées et ensuite l'application des modèles à notre OLET sera faite.

2.2 Traitement théorique des sources de lumières dans une cavité

Un émetteur est défini par son spectre de photoluminescence. Ce spectre correspond à l'émission de lumière de l'émetteur uniquement provoqué par ses propriétés intrinsèques. Dans un **environnement sans contraintes**, cette émission ne dépendra donc que des **caractéristiques intrinsèques** de l'émetteur tant que la conservation de l'énergie est assurée. [22]

L'émission spontanée peut être définie par un taux de transition entre un état au repos et un état excité. Ce taux de transition appelé $\Gamma_0(\omega)$ est dépendant de plusieurs paramètres dont le plus important dans notre cas est la **densité d'états des photons**.

Il existe cependant des systèmes qui vont exercer des contraintes sur l'émetteur. Ces contraintes vont entraîner une modification de l'émission. Parmi ces systèmes, on trouve la **cavité résonante**.

Les parties suivantes permettront donc d'introduire de manière succincte et non experte les propriétés principales de ces systèmes pour comprendre les phénomènes physiques ayant lieu dans notre dispositif.

On se basera sur le cas de la cavité idéale pour présenter les contraintes qui ont lieu dans la cavité, et l'on abordera ensuite succinctement les effets dans une cavité réelle.

2.2.1 Résonateur ouvert idéal, mode de résonance

Prenons dans un premier temps l'exemple d'une cavité planaire idéale pour aborder simplement les limites dues aux conditions aux limites. Pour qu'il puisse y avoir amplification dans un résonateur, il faut avoir cohérence des modes d'oscillation. Cela implique deux choses. Premièrement que les modes soient en phase, c'est à dire peu dispersés. Deuxièmement que les pertes soient faibles. Ces deux implications sont respectées dans la cadre d'une cavité planaire idéale. En effet cette cavité planaire est composée de deux miroirs parallèles totalement réfléchissants, donc non passants et non absorbants, donc sans pertes (figure IV.7). Ensuite ces miroirs étant parfaits, ils imposent le champ nul et perpendiculaire, on sélectionne les modes pouvant osciller que selon l'axe de l'épaisseur, c'est à dire l'axe z. On réduit donc la dispersion des modes oscillants permis pour favoriser la même phase. [23]

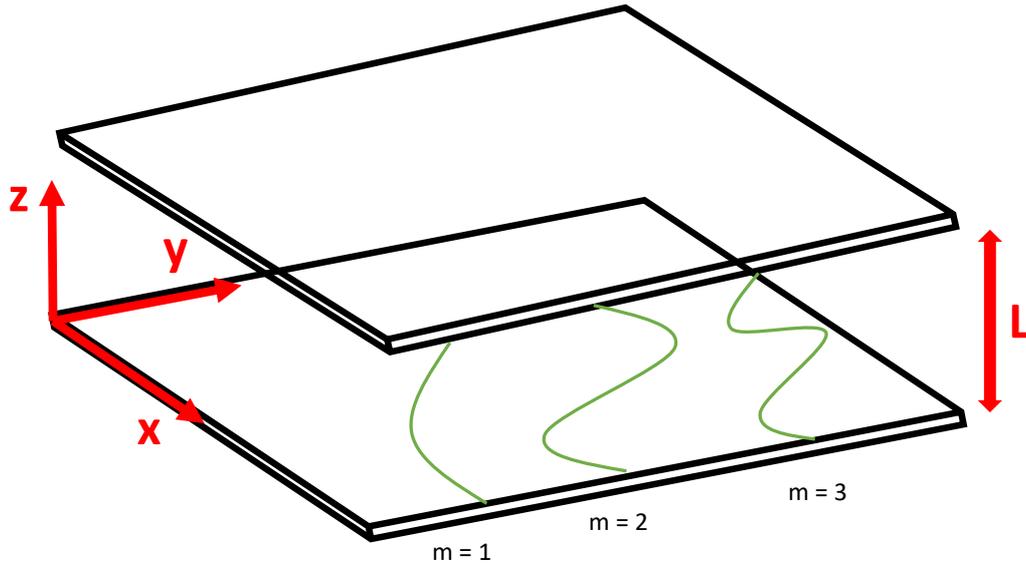


Figure IV.7 : Schéma simplifié de la cavité idéale et présentation des différents modes d'oscillation

On a dans la cavité des ondes stationnaires, c'est à dire desquelles on a pu découpler contribution de temps et d'espace dans la fonction d'onde. On a donc une onde de la forme $\vec{E} = f(z) e^{-i\omega t} \vec{e}_z$ dans le repère de notre système, avec E le champ électrique de l'onde, f la fonction d'espace de l'onde, ω la pulsation de cette onde et t le temps. On va donc chercher à résoudre l'équation d'onde spatiale dans la cavité.

$$\frac{d^2 f}{dz^2} + k^2 f = 0 \quad (1)$$

Avec $k = \omega/c$ le vecteur d'onde, ω la pulsation de l'onde et c la vitesse de la lumière. La solution de cette équation différentielle donne une fonction f de la forme :

$$f(z) = A \cos(kz) + B \sin(kz). \quad (2)$$

Les conditions aux limites nous imposent que la composante du champ parallèle aux parois soit nulle aux extrémités à tout temps. On a donc géométriquement :

- $E = 0$ à $z = 0$, donc $f(z = 0) = 0$ ce qui nous impose sur la fonction d'espace $A = 0$
- $E = 0$ à $z = L$, donc $f(z = L) = 0$ ce qui nous impose $B \sin(kL) = 0$ donc $kL = m\pi$ avec m un entier

Cette dernière condition, qui revient à dire que l'onde doit être à un nœud lorsqu'elle arrive à un miroir, nous donne la relation fondamentale entre l'épaisseur de la cavité et la longueur d'onde que l'on doit respecter pour avoir des modes oscillants :

$$kL = m\pi \Leftrightarrow L = m \frac{\lambda}{2n} \quad (3)$$

Avec n l'indice optique du milieu de la cavité. Ainsi, si l'on veut avoir la sélection d'une certaine longueur d'onde dans notre cavité, on doit s'assurer que son épaisseur soit de l'ordre de la moitié de cette longueur d'onde ou d'un multiple associé pour trouver les modes de résonances. On trouve alors logiquement la fréquence associée au mode décrit plus haut comme :

$$f_n = m \frac{c}{2L} = mf_1 \quad (4)$$

Avec donc f_1 la fréquence du mode fondamental.

Cependant le traitement qui vient d'être fait est celui d'une **cavité idéale**, c'est à dire avec 100% de réflexion des miroirs, **sans pertes**. Dans les **cavités réelles**, on trouve une influence des matériaux qui constituent la cavité, notamment par le biais de leur indice optique. Mais surtout les systèmes présentent toujours de défauts **provoquant des pertes** du champs EM dans la cavité. Ces pertes sont d'une importance capitale dans le traitement réel des émetteurs en cavité. Une autre différence majeure concerne le fait que l'émetteur se trouve, dans notre cas, **dans la cavité**. La grande conséquence de ces constats est que la sélection des modes dans un cavité n'est plus le seul fait des paramètres géométriques de cavité (équation 3). D'autres problématiques vont entrer en jeu comme le filtrage ou le couplage. Ces deux phénomènes vont être abordés succinctement dans les prochaines sous partie pour éclairer la mise au point du modèle théorique.

2.2.2 Cas réel des cavités planaires avec pertes

2.2.2.1 Problématique d'interférence et propriétés de filtrage

Ce problème étant très compliqué pour une source de lumière présente dans la cavité, nous essayerons de l'aborder simplement avec une source de lumière extérieure, une onde plane monochromatique incidente sur la cavité, avant de décrire succinctement les problèmes liés à notre structure.

Dans l'application réelle des cavités planaires, il est impossible d'avoir des miroirs idéaux, c'est à dire ne provoquant pas de pertes. Ces pertes ont des sources multiples, par exemple l'absorption ou la diffraction de la lumière par le miroir ce qui représente des pertes sèches pour le système et l'utilisateur. On trouve un autre type de perte qui est lui intéressant pour l'expérimentateur, le passage de la lumière au travers du miroir car il présente une légère transmittance, autrement dit perte par radiation.

La cavité se présente alors comme deux miroirs plans de coefficients de réflexion r_1 et r_2 qui sont inférieur à 1, toujours séparés d'une distance L , épaisseur de cavité. La lumière, lorsqu'elle atteint le miroir 1, va donc en partie être réfléchi, et en partie être transmise par le miroir. Le rayon réfléchi va se réfléchir à son tour sur le miroir 2 (et être en partie transmise aussi) et revenir au miroir 1 (figure IV. 8). La lumière aura alors fait un aller-retour dans la cavité avant de ressortir par le miroir 1. Cet aller-retour à des effets considérables sur le rayonnement.

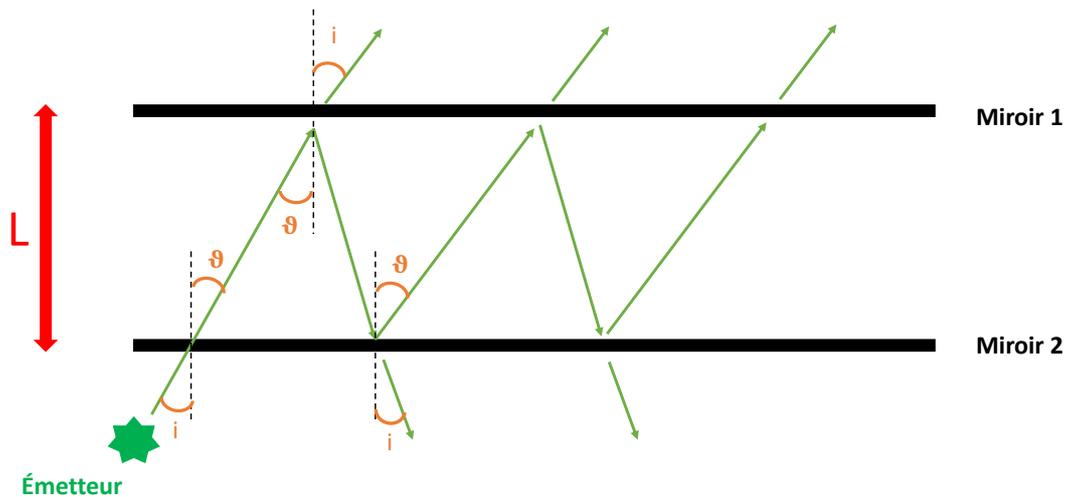


Figure IV.8 : Schéma simplifié d'une cavité réelle et de son effet sur une onde incidente

En effet, les ondes font des aller-retours en perdant en amplitude à chaque réflexion sur les miroirs. De plus, à chaque aller-retour, une partie de la lumière sort du système par les miroirs. Ainsi, entre la lumière sortant au premier aller-retour et celle sortant au n-ième aller-retour, on note un décalage de phase proportionnel au chemin parcouru dans la cavité $\Delta\phi = (2\pi/\lambda).2nL \cos(\theta)$, avec L l'épaisseur de la cavité, λ la longueur d'onde de l'onde plane incidente. Ces différences de phase entraînent des phénomènes d'interférence et de filtrage sur la lumière. En effet, en fonction de l'angle θ on observera une modification des propriétés de transmittance du système. **Ainsi, en fonction de l'angle d'émission et des valeurs de réflectivité des miroirs, l'onde sera transmise ou non.**

Dans le cas d'un émetteur présent dans la cavité réelle, le problème est beaucoup plus complexe. L'émetteur a tout **un spectre angulaire d'émission**. Les valeurs d'intensité du champ mais aussi la direction de ses vecteurs, vont dépendre de l'angle d'émission. On doit ainsi introduire d'autres angles dans les calculs pour déterminer les sélections sur la transmission. De plus un émetteur moléculaire ne rayonne jamais une seule longueur d'onde mais tout un spectre. Or la transmittance de la cavité est aussi dépendante de cette longueur d'onde. Les calculs sont donc encore un peu plus complexifiés.

L'idée n'est pas ici de rentrer dans le détail des calculs, ils ne sont pas l'objet de la thèse, mais de présenter phénoménologiquement le comportement des photons dans l'OLET.

Il se passe, en parallèle, un autre phénomène qui peut éloigner le comportement de la cavité du comportement idéale, c'est le couplage.

2.2.2.2 Propriétés d'amplifications des cavités, régime de couplage faible

2.2.2.2.1 Le facteur de qualité

Le cas d'une cavité réelle implique des miroirs non-idéaux, c'est-à-dire provoquant des pertes. Ces pertes peuvent être de plusieurs nature, celle qui nous intéresse concerne la transmittance des miroirs.

Si les miroirs possèdent une transmittance inférieure à 100%, cela revient à dire que la lumière sort de la structure. On a un temps de vie du photon dans la cavité qui n'est plus infini comme dans une cavité idéale. Or la présence des photons dans la cavité est liée à l'énergie accumulée dans celle-ci. On en déduit donc qu'à chaque aller-retour, la densité de photons n'est plus la même. Ainsi l'énergie accumulée dans la cavité évolue à chaque cycle d'oscillation. On observe un comportement de résonateur pour lequel il est possible de définir un **facteur de qualité Q** [24]:

$$Q = \frac{2\pi \cdot E_{\text{accumulée dans le système}}}{E_{\text{fuitee après un cycle d'oscillation}}} = \frac{2\pi \cdot E_{\text{accumulée}}}{\frac{2\pi}{\omega_0} \Delta\omega \cdot E_{\text{accumulée}}} = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (5)$$

Où l'on a particulièrement $1/\Delta\omega = \tau_p$ qui est le temps de résidence des photons dans la cavité. Il est donc possible de déduire que pour une cavité parfaite, c'est à dire avec un temps de résidence infini des photons, on a un élargissement fréquentiel de l'émission qui tend vers zéro. On retrouve bien le fait que dans une cavité idéale l'émission est monochromatique. Vient alors une autre propriété des cavités réelles, les modes oscillants dans celle-ci possèdent une largeur spectrale directement liée aux pertes. C'est à dire que plus les miroirs sont réfléchissants, plus les pertes seront faibles, meilleur sera le facteur de qualité et plus monochromatique seront les raies de cavité. C'est donc une figure de mérite qui a son importance dans le traitement des cavités, et notamment sur les aspects énergétique et spectral.

2.2.2.2 Introduction au couplage

Dans une cavité idéale, le champ ne peut pas sortir de la cavité. Les seules interactions possibles résultent du couplage entre les modes du champs confinés et l'émetteur se trouvant la cavité. Quand la cavité n'est plus idéale, les miroirs présentent une certaine transmittance qui laisse s'échapper la lumière. Le système change alors, et comprend, en plus de l'émetteur et de la cavité comme précédemment, un continuum de modes accessibles qui correspond au milieu extérieur sans contraintes. On voit apparaître alors une interaction supplémentaire qui va lier les modes de la cavité au continuum extérieur. On a donc, dans le cas d'un émetteur dans la cavité, potentiellement couplage entre les modes de l'émetteur et de la cavité, et entre les modes de la cavité et l'extérieur (figure IV.9). Il se dégage alors deux cas limite dans le comportement électrodynamique de la cavité.

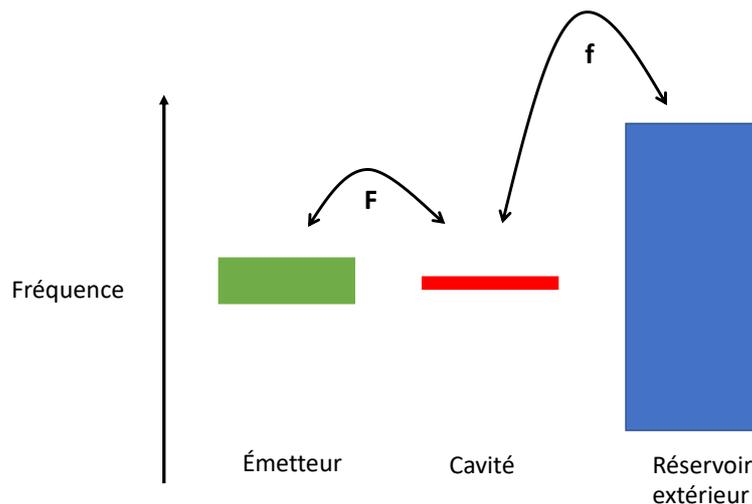


Figure IV.9 : Représentation des modes de l'émetteur, des modes de cavités et du continuum de modes extérieurs, et les couplages fort (F) ou faible (f) qui ont lieu entre eux

Un premier comportement, se rapprochant du cas idéal, où l'interaction entre l'émetteur et les modes de la cavité est prépondérante, c'est à dire $F \gg f$ (figure IV.9). On s'intéresse dans ce cas uniquement au système émetteur-cavité. Ce cas est appelé **Couplage Fort**. Ce couplage nécessite des miroirs présentant des réflectivités très élevées, un facteur de qualité très élevé. Ce n'est pas le cas de notre OLET, ce couplage ne sera donc pas traité.

Un deuxième comportement dans lequel l'interaction entre les modes de cavité et le continuum de modes extérieurs est prépondérante, c'est-à-dire $f \gg F$ (figure IV.9). Ce cas est appelé **Couplage Faible**, ou régime de Purcell et c'est celui qui décrit le phénomène optique de notre OLET.

2.2.2.2.3 Le facteur de Purcell, cas particulier du maximum d'exaltation

Dans un milieu sans contraintes, l'émission d'une molécule ne sera, a priori, décidée que par ses propriétés intrinsèques. Cependant, dans une cavité, l'émetteur subira des contraintes. Ces contraintes vont avoir un effet sur le taux de transition, donc sur l'émission spontanée. Ces contraintes peuvent être négative, en supprimant certaines fréquences. Elles peuvent aussi être positive à certaines gammes fréquentielles en exaltant le taux de transition. Cette modification du spectre, exaltation ou abaissement, par les conditions de cavité est appelé **régime de Purcell**. Pour aborder cette notion, nous nous intéresserons au cas particulier où le régime de Purcell exalte au maximum une fréquence. La notion sera ensuite élargie au spectre entier.

Dans le cas spécifique où l'on s'intéresse à la maximisation de l'émission spontanée dans la cavité, il faut chercher le couplage optimal entre l'émetteur et le champ de la cavité. Pour réaliser cela, il faut être en mesure d'assurer trois conditions ou hypothèses particulières [25] :

- Il faut que qu'il y ait un ajustement des fréquences de l'émetteur et de la résonance de la cavité. Il faut pour cela chercher la valeur de la densité d'état des photons $\rho_{\text{cavité}}$

à la fréquence de résonance des modes de cavité. Dans le cas de l'exaltation maximum, cette densité sera maximale.

- Comme discuté précédemment, la place de l'émetteur a son importance par rapport à l'oscillation du champ. Le couplage est optimal quand l'émetteur se trouve à un maximum du champ électrique. C'est à dire que l'émetteur doit se trouver à un ventre de l'extension spatiale de l'onde.
- Dernière hypothèse pour avoir un couplage optimal, il faut que les vecteurs champ et dipôle soient colinéaires. Il faut donc l'hypothèse du dipôle et du mode alignés.

En prenant en compte ces conditions, on peut trouver le taux de transition correspondant au maximum d'exaltation de la lumière.

Nous disposons maintenant du taux de transition entre un état excité et un état fondamental dans un espace sans contrainte et ce même taux dans un environnement présentant un couplage entre la cavité et l'extérieur. Il est donc possible de définir un facteur d'exaltation de l'émission spontanée provoquée par la cavité en faisant le rapport du taux d'émission du même émetteur dans la cavité et dans le vide :

$$\frac{\Gamma_{Cav}^{Max}}{\Gamma_0} = F_{P,max} \quad (6)$$

Où $F_{P,max}$ est appelé le facteur de Purcell maximum. Ce facteur traduit l'effet de la cavité sur l'émission spontanée de l'émetteur, et dans ce cas particulier l'amplification maximale possible.

On s'est servi de l'exemple du facteur de Purcell maximum pour faciliter son introduction. Cependant, ce facteur max n'est qu'un cas particulier. **Dans la réalité, l'émission spontanée est bien modulée par un facteur de Purcell, mais qui n'est pas forcément maximum.**

2.2.2.2.4 Écart à l'idéalité, Facteur de Purcell effectif

Le facteur de Purcell précédemment présenté a pu être obtenu sous conditions de trois hypothèses assez fortes sur le comportement du système.

L'hypothèse de placement de l'émetteur à un ventre du champ est justifiée dans le cas de nanoparticules ou de boîtes quantiques dans la mesure où leur taille est suffisamment petite au regard de la longueur d'onde. Dans le cas des couches minces, **qui ne sont pas si minces au regard de la longueur d'onde**, cette hypothèse est plus dure à soutenir.

Celle concernant l'alignement des dipôles est aussi délicate à justifier dans un système où les émetteurs sont en couches minces. En effet, les molécules organiques se déposent en cristallisant sur la surface. Ces grains présentent des directions particulières de croissance différentes les uns des autres, ce qui peut entraîner une anisotropie dans l'interaction avec le champ. **On aurait alors une direction privilégiée de polarisation qui ne serait pas nécessairement alignée avec le mode de la cavité.**

Enfin, l'hypothèse concernant l'accord entre fréquence d'émission de l'émetteur et fréquence du mode résonant est trop limitante pour des applications à des molécules organiques. En effet cette condition est valable dans le cas de la quasi-monochromaticité de l'émetteur, c'est à dire un état d'excitation discret couplé au champ. **Or les semi-conducteurs organiques ont des spectres d'émission plus larges que les gammes spectrales de la cavité.**

Toutes ces considérations font qu'aux longueurs d'onde autres que celle de résonance, on se retrouve avec un facteur d'exaltation modifié.

Ces écarts aux hypothèses permettant l'exaltation la plus forte influent sur la densité d'état des photons de la cavité. En modifiant cette densité pour prendre en compte les écarts, on modifie le taux de transition d'émission de cavité. On peut donc calculer un nouveau facteur de Purcell, qui prend en compte les constatations du paragraphe précédent.

Ce facteur de Purcell effectif permet d'obtenir l'intensité d'émission en fonction de la fréquence en prenant en compte les effets de cavité, et donc de retrouver les émissions de l'OLET modifiées par les changements de dimensions du dispositif.

On a donc dans notre dispositif des conditions aux limites qui imposent une sélection sur les fréquences de résonance. Cette sélection de mode est donnée dans le cas idéal par l'équation 3. Seulement cette équation est valable dans le cas d'un résonateur idéal.

Dans notre cas, l'OLET est une cavité réelle, avec des pertes, et l'émetteur est présent dans la cavité. Cela a pour effet de modifier la sélection des modes. Deux effets particulièrement sont à l'œuvre, l'effet de filtrage et l'effet de couplage électrodynamique. Ces deux effets présents dans l'OLET ajoutent donc des contraintes supplémentaires à la seule contrainte géométrique de la cavité.

Ces bases théoriques sont donc celles qui ont permis notamment à Sophie Fasquel et Mathias Perrin, chercheurs de l'IMS et du LOMA de mettre au point les équations et simulations adaptées au cas particulier de notre OLET.

3. Application au système particulier de notre OLET et modélisation du comportement optique

3.1 Paramètres de l'OLET influençant l'effet de cavité

Comme vu dans la partie précédente, un certain nombre de paramètres ont un effet sur les phénomènes de cavité. On trouve notamment l'épaisseur optique de cette cavité sur la sélection du mode de résonance. Deux grands paramètres sont donc à discuter, l'indice optique des matériaux utilisés et l'épaisseur des couches minces formant l'OLET.

Les indices optiques des matériaux influencent la manière dont va se propager la lumière au travers des couches minces de nos matériaux actifs. Ils vont avoir pour effet d'augmenter virtuellement l'épaisseur des matériaux que voient les ondes incidentes. L'épaisseur d'une couche mince vue par la lumière incidente sera alors $L_{opt} = n \times L_{couche}$. La recherche des indices optiques des matériaux devient alors critique pour estimer l'épaisseur que verra l'onde traversant la cavité. La recherche de cet indice est d'autant plus capitale que c'est un

paramètre qui n'est pas constant pour le matériau mais qui varie en fonction de la longueur d'onde, voire aussi des conditions de dépôt. Alors pour avoir un traitement assez quantitatif du comportement de la cavité, il faut connaître l'évolution des indices optiques sur la gamme de travail, c'est à dire le visible.

Les matériaux de notre OLET sont pour beaucoup suffisamment étudiés, on peut donc trouver une estimation de l'indice optique des matériaux dans la littérature à l'exception de certains qui seront discutés ci-après. **Le choix est fait de se fier aux valeurs trouvées en littérature pour ces matériaux très étudiés.** [26–30]

Ainsi une présentation rapide de la technique de mesure de ces indices ainsi que des valeurs obtenues pour certains matériaux critiques sera faite dans les prochaines sous-parties.

3.1.1 Mesure de l'indice optique par ellipsométrie

Il existe plusieurs manières de retrouver l'indice optique d'un matériau. Celle que nous avons choisi dans le cadre de ce travail de thèse est l'ellipsométrie.

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation des paramètres d'une couche mince. Elle permet de remonter à plusieurs paramètres différents tels que l'indice complexe de réfraction ou encore l'épaisseur. Cette technique se base sur le fait qu'un changement de polarisation de la lumière est observé lorsque celle-ci est réfléchi par une surface. Soit une onde plane monochromatique incidente sur la couche mince (figure IV.10). Le champ électrique de cette onde incidente E_i peut être décrit suivant un axe parallèle au plan d'incidence $E_{p,i}$ et suivant un axe perpendiculaire au plan d'incidence $E_{s,i}$. La réflexion du champ électrique sur la couche mince va entraîner une modification de ce champ devenu E_r .

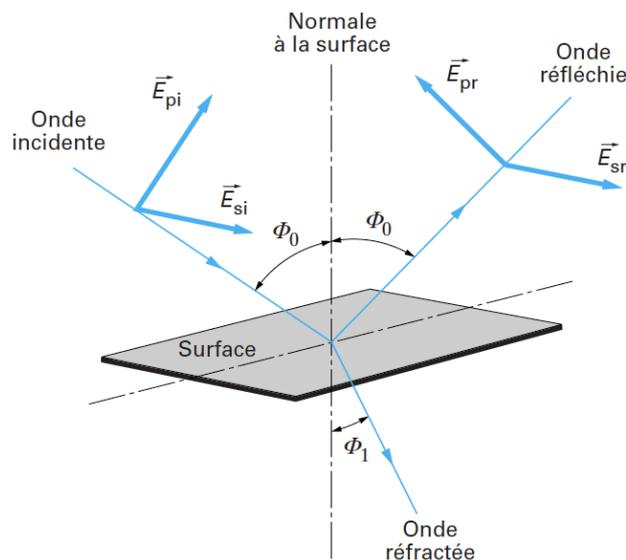


Figure IV.10 : Représentation du phénomène de réflexion du champ électrique à la surface d'une couche mince [31]

Cette modification peut être traduite par deux coefficients de réflexion pour les polarisations perpendiculaire et parallèle :

$$r_p = \frac{E_{p,r}}{E_{p,i}} = |r_p| \cdot e^{j\delta_p} \quad (7)$$

$$r_s = \frac{E_{s,r}}{E_{s,i}} = |r_s| \cdot e^{j\delta_s} \quad (8)$$

On reconnaît une forme complexe avec les modules qui donne la variation d'amplitude du champ après réflexion et δ qui correspond au déphasage du au retard accumulé en réflexion. De manière pratique, la grandeur qui est étudiée en ellipsométrie est le rapport de ces deux coefficients :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi \cdot \exp(j\Delta) \quad (9)$$

On a alors deux paramètres qui traduisent l'effet de la réflexion et du changement de polarisation. $\tan(\Psi)$ qui représente le rapport des modules et Δ qui traduit le déphasage induit par la réflexion. Ces grandeurs sont appelées angles ellipsométriques et correspondent aux grandeurs que l'on obtient de la mesure. Il existe plusieurs méthodes pour remonter à ces grandeurs, mais toutes utilisent l'évolution de la polarisation de l'onde. Ensuite, à partir de ces paramètres, en utilisant les équations de Fresnel ou d'autres modèles et en faisant une mesure à longueur d'onde et angle d'incidence donnée, on pourra calculer des jeux de paramètres en faisant des hypothèses. Ainsi, avec une couche dont l'épaisseur L est connue, on trouvera les indices optiques n et coefficient d'extinction k , ou avec une couche dont le k est connu, on trouvera n et L .

Les mesures d'ellipsométrie ont pu être effectuées en collaboration avec le LOMA à nouveau, et particulièrement le Dr. Jean-Michel Rampoux qui s'est occupé des mesures.

3.1.2 Indice optique du C₁₀-DNTT

Le C₁₀-DNTT est une molécule plutôt récente, il n'existe donc pas des études relativement exhaustives sur ses propriétés et paramètres physiques et chimiques comme cela peut être le cas pour l'Alq₃ par exemple. Son indice optique n'est pas donc pas recherché et éprouvé comme cela peut être le cas pour les autres matériaux de l'empilement, je n'en ai trouvé qu'une seule étude à ce jour. [32] On se propose donc de faire la recherche de son indice nous-mêmes.

Le matériau présente cependant des bandes d'absorption qui influe beaucoup sur la mesure. Pour être capable de mesurer l'indice optique, il faudrait alors pouvoir trouver ces bandes pour les introduire dans le modèle de l'ellipsométrie. Cela demanderait beaucoup de travail supplémentaire. **Nous faisons alors le choix de prendre l'indice optique du C₁₀-DNTT comme étant celle de l'article mentionné plus haut.** Cette approximation est justifiée par notre équipe du fait de la faible importance de l'indice du C₁₀-DNTT dans les modélisations.

3.1.3 Indice optique de l'aluminium

L'indice le plus critique dans tout l'empilement qui fait l'OLET est celui de l'aluminium. Ce métal est celui des deux miroirs qui ferment la cavité résonante qu'est le transistor, par le bas avec l'électrode de grille, et par le haut avec l'électrode de drain. Dans le traitement théorique précédent, il a été vu que les propriétés des miroirs influent beaucoup sur le comportement de la cavité, sur son facteur de qualité ou encore son mode de couplage prépondérant. La connaissance précise de son indice optique s'avère donc nécessaire. Cet indice est évidemment tabulé et connu depuis longtemps, et l'étude qui nous intéresse particulièrement est celle de Rakíc qui fait référence dans les domaines de la plasmonique et de la photonique. [33] Cet indice a donc été choisi pour nos deux électrodes d'aluminium. Cependant les premières modélisations ne permirent pas de retrouver les résultats expérimentaux. La raison de l'écart entre la simulation et l'expérience a pour origine le phénomène mis en évidence dans le chapitre III. L'aluminium ne présente pas les mêmes propriétés optiques en fonction de la manière dont il est déposé, et particulièrement en fonction de la vitesse. Or l'électrode de grille, qui est le miroir du bas, est évaporée grâce à l'E-Beam avec une vitesse voisine de 1 A.s^{-1} . L'électrode de drain, qui est le miroir supérieur, est évaporée via les évaporateurs thermiques, le Th.1 comme le Th.2, avec des vitesses de dépôt allant de 5 A.s^{-1} pour le Th.1 à 30 A.s^{-1} pour le Th.2. Les vitesses d'évaporation de l'aluminium dans le cas de l'étude de Rakíc dépassaient largement les 100 A.s^{-1} . Ainsi il n'était premièrement pas correct de considérer les indices équivalents pour les deux électrodes alors que leur vitesse de dépôt n'était pas la même. Ensuite, la vitesse de dépôt de l'étude de Rakíc est trop différente pour se fier sans douter à la valeur de l'indice. Il est donc nécessaire de mesurer cet indice par ellipsométrie pour les deux aluminiums déposés. Alors un échantillon avec **une couche mince de 100 nm d'aluminium évaporée à l'évaporateur thermique**, un autre avec **une couche de 100 nm d'aluminium évaporée à l'E-Beam** et un dernier avec **une couche d'aluminium de 100 nm évaporée à l'E-Beam sur laquelle 35 nm d' Al_2O_3 ont été obtenus par anodisation** ont été fabriqués.

La technique d'optimisation utilisée particulièrement dans le cadre de la thèse est celle de la Zone Average (ZA) qui permet de réduire les erreurs liées aux imperfections des polariseurs et des analyseurs. [34] Les modèles sont ceux de **l'oscillateur classique avec Drude** pour l'aluminium et le modèle « **New Amorphous** » pour l'alumine. Ces modèles, optimisés par M. Rampnoux, ne seront pas commentés car au-delà du cadre de cette thèse. L'angle choisi pour les mesures est de **70°**.

Les résultats présentés dans la figure suivante (figure IV.11) sont pris sur la gamme du visible, ce qui correspond à la gamme d'émission de l'émetteur.

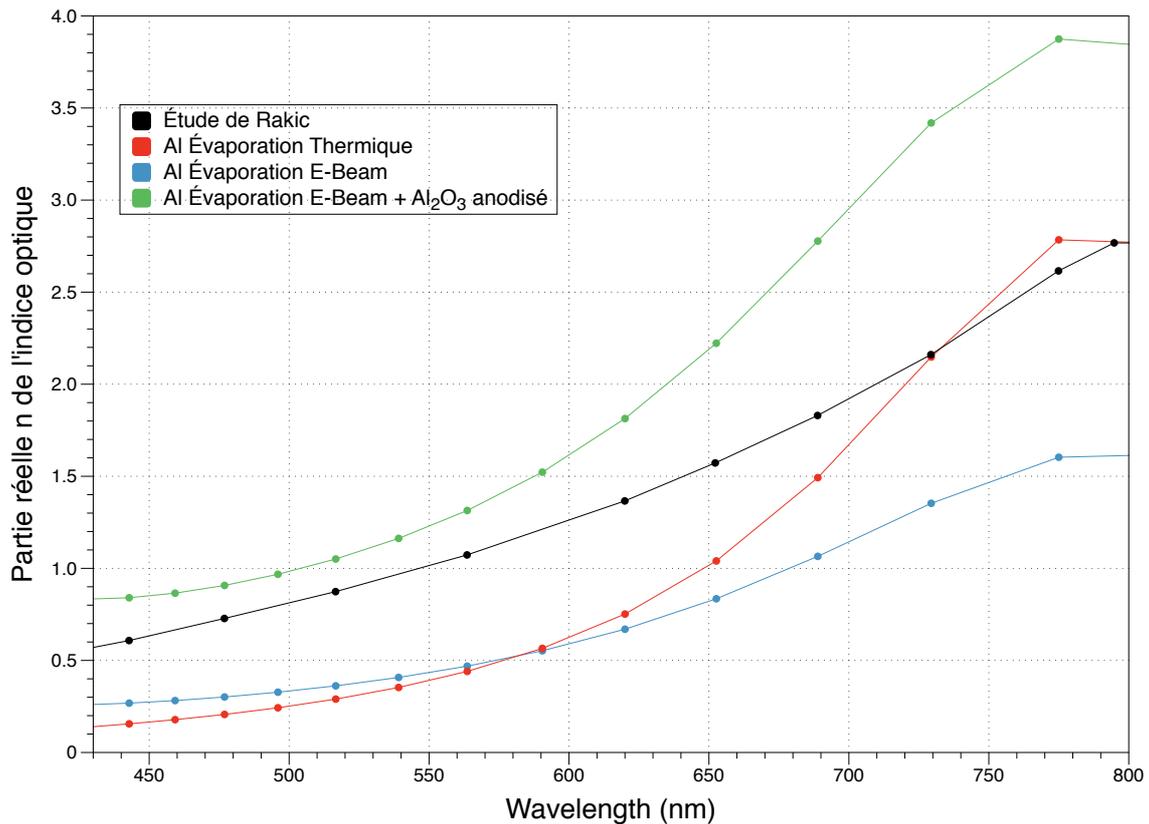


Figure IV.11 : Influence de la méthode de dépôt de l'aluminium sur son indice optique dans la gamme du visible avec la comparaison des indices de l'aluminium évaporé à l'E-Beam, évaporé à l'évaporateur thermique et évaporé à l'E-Beam avec dessus une couche d'alumine de 35 nm obtenue via anodisation et l'indice issu de l'étude référence de Rakic

Les informations qui peuvent être intéressantes dans le cadre de ce travail de thèse sont celles concernant les matériaux. On peut constater que les indices optiques des aluminiums, obtenu via l'E-Beam et le Thermique, diffèrent entre eux mais pas significativement jusque 650 nm environ, après cette longueur d'onde l'indice de l'aluminium issu du Thermique dépasse d'un facteur quasiment 1,5 celui de l'aluminium issu de l'E-Beam. C'est en comparaison de la référence de Rakic que la différence est plus significative, confirmant que l'utilisation de l'indice de la littérature peut poser problème pour les modèles. **On a donc bien une influence de la méthode de dépôt sur les propriétés optiques de l'aluminium.**

Le résultat de l'aluminium avec la couche d'alumine obtenue par anodisation, **ce qui correspond à notre empilement « grille-diélectrique » dans l'OLET**, est plus surprenant. Il diffère des indices des deux autres aluminiums expérimentaux d'un facteur ≈ 3 aux faibles épaisseurs jusqu'à un facteur $\approx 2,5$ avec l'aluminium E-Beam et $\approx 1,5$ avec l'aluminium thermique. La première hypothèse qui peut expliquer cette différence est que la prise en compte de l'alumine dans les modèles d'ellipsométrie n'est pas triviale et rend donc l'accord avec les mesures compliqué. La seconde concerne le matériau. L'anodisation de type barrière qui est faite pour obtenir l'oxyde peut modifier l'aluminium, au moins en surface. Il ne présente alors plus les mêmes propriétés optiques que l'aluminium massif. Cette hypothèse est soutenue par les images faites par le Dr. Rampoux lors de l'ellipsométrie et qui montre les différents échantillons sous lumières incidentes. On y voit l'échantillon avec l'aluminium anodisé pour donner l'alumine qui présente une grande diffusion de la lumière contrairement aux deux autres échantillons qui eux sont plus homogènes. **On constate donc qu'entre les**

deux aluminiums qui forment les deux miroirs, la différence d'indice est importante malgré le fait que leur matériau soit le même.

Il a donc été possible de trouver l'indice des deux couches d'aluminium qui forment les miroirs de la cavité. Par leur rôle, la connaissance de leurs propriétés était fondamentale, et cela a permis de développer et de rapprocher les modèles du comportement expérimentale des cavités. Les résultats de ces modèles sont présentés dans la partie suivante.

3.1.4 Résumé des indices optiques

Notre OLET est un empilement de nombreuses couches. Un résumé des indices optiques de chacune des couches jouant un rôle dans la cavité est donné dans le tableau IV.1. Les indices optiques varient sur la gamme du visible. Pour simplifier leur présentation et simplement permettre leur comparaison, **les valeurs données sont celles au maximum d'émission de l'Alq₃, c'est-à-dire 520 nm.**

Tableau IV.1 : Recensement des indices optiques des matériaux composant la cavité de résonance de l'OLET, ces indices sont pris à une longueur d'onde de 520 nm

Matériau	Aluminium _{Grille}	Alumine	PS	C ₁₀ -DNTT	Alq ₃	BCP	LiF	Aluminium _{Drain}
Indice n	1,05	1,77 [26]	1,6 [27]	1,6 [32]	1,8 [28]	1,7 [29]	1,4 [30]	0,2

3.2 Comparaison des modèles théoriques et des résultats expérimentaux

Les modèles qui ont servi aux courbes théoriques qui vont suivre se basent sur les propos théoriques évoqués dans le deuxième paragraphe de ce chapitre. Ces modèles ont donc intégré les conditions aux limites de la cavité, avec en plus les effets d'une cavité réelle. Ainsi ils prennent aussi en compte les effets de filtrage de la cavité ainsi que le régime de Purcell sur la gamme du visible. On se sert pour illustrer la pertinence des modèles de la modification du spectre d'EL en fonction de l'épaisseur d'Alq₃ comme présenté en 1.3.2.

La figure IV.11 donne la comparaison des spectres d'électroluminescence expérimentaux des dispositifs et des spectres d'électroluminescence modélisés dans le cas de l'OLET référence, c'est à dire avec la couche d'Alq₃ faisant 50 nm d'épaisseur (figure IV.12 a), et dans le cas de l'OLET avec une épaisseur d'Alq₃ de 125 nm (figure IV.12 b). La photoluminescence de l'émetteur est aussi ajoutée à la comparaison pour observer les décalages.

La première remarque que l'on peut faire est que le modèle de cavité utilisé permet bien de confirmer la modification du spectre. Ainsi dans les deux cas la simulation décale l'émission de manière cohérente avec l'expérimentale, vers le rouge pour la référence, et vers le bleu pour le dispositif avec 125 nm d'émetteur.

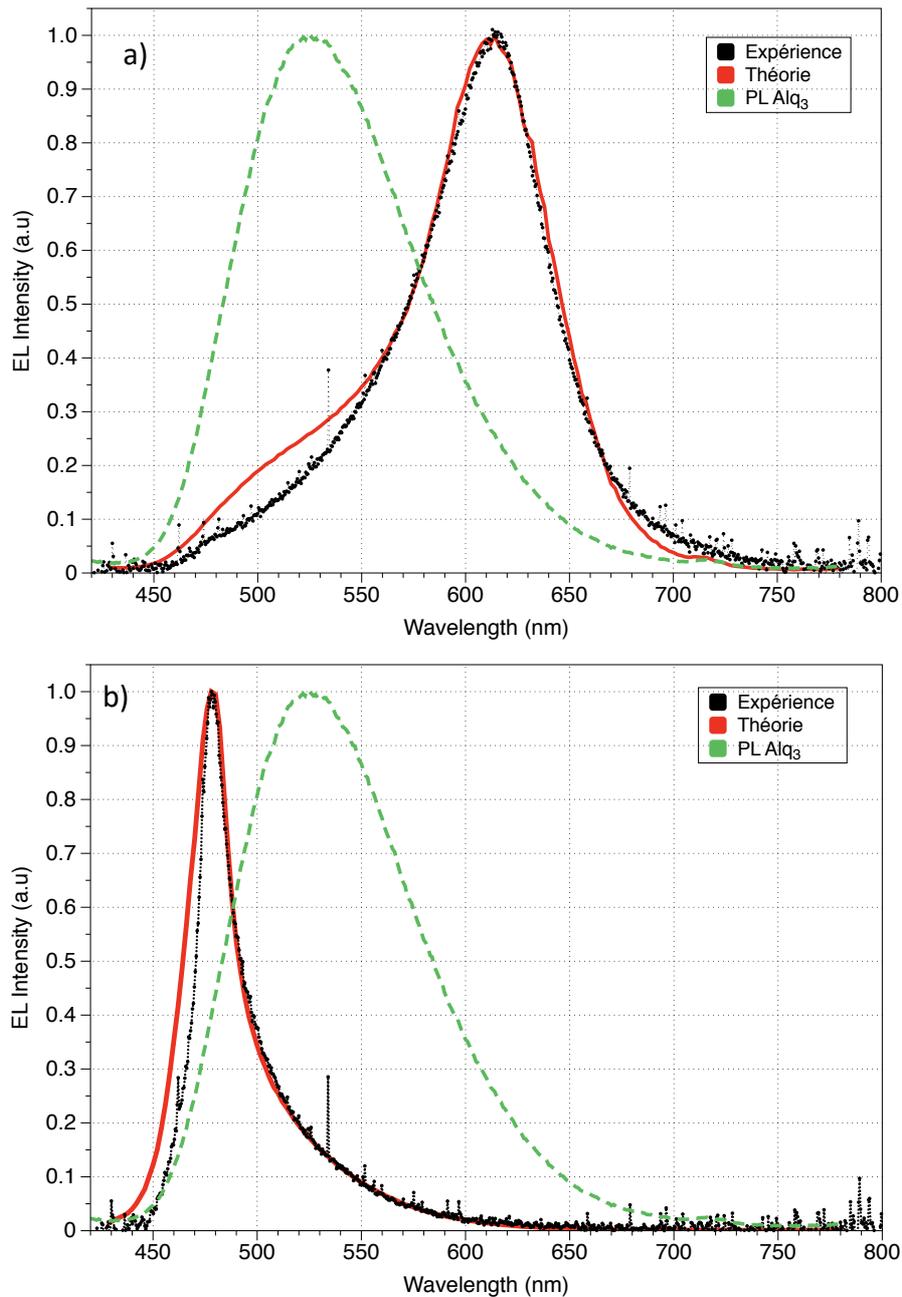


Figure IV. 12 : Illustration de la pertinence des modèles théoriques grâce à la comparaison de la photoluminescence de l'Alq₃, de l'électroluminescence expérimentale et simulée des OLETs dans le cas a) de la référence et b) de l'OLET avec une couche de 125 nm d'Alq₃

En ce qui concerne l'affinement du spectre, le modèle n'est pas parfaitement en accord avec l'expérimental, mais est cohérent avec les tendances. Dans le cas de de la référence comme pour l'OLET avec 125 nm d'Alq₃ le modèle est moins fin que l'expérimental. Cependant il décrit bien pour ce dernier l'affinement par rapport à la PL de l'émetteur. Cette question de la finesse du spectre dépend beaucoup des questions de densité d'états et d'exaltation d'émission.

Par rapport à la position du spectre, et notamment son maximum, là encore le modèle est plutôt en accord avec les valeurs expérimental. Ce comportement dépend beaucoup des paramètres liés à l'épaisseurs des couches et donc de la cavité. En prenant en compte le fait

que l'on a une incertitude sur l'épaisseur des couches déposées, estimée à 10%, ce décalage n'est pas aberrant. C'est confirmé par la simulation.

La figure suivante (figure IV. 13) présente deux comparaisons entre expérimental et modèle pour l'OLET fabriqués avec une couche d'Alq₃ de 125 nm. La différence réside dans l'épaisseur prise pour la cavité dans le modèle théorique.

Dans la **figure IV.12 a**, la cavité est prise avec **une épaisseur en Alq₃ égale à celle annoncée par la balance à quartz, c'est-à-dire 125nm**. Dans la **figure IV.12 b**, **10% d'épaisseur en plus est ajouté à l'émetteur, donnant une épaisseur de 137,5 nm**.

Dans les comparaisons suivantes, la courbe nommée « **Electrolum** » correspond à la **simulation**, la courbe « **Photolum** » correspond au **spectre expérimental de photoluminescence de la molécule d'Alq₃** et la courbe nommée « **data** » correspond à l'**électroluminescence expérimentale du dispositif**.

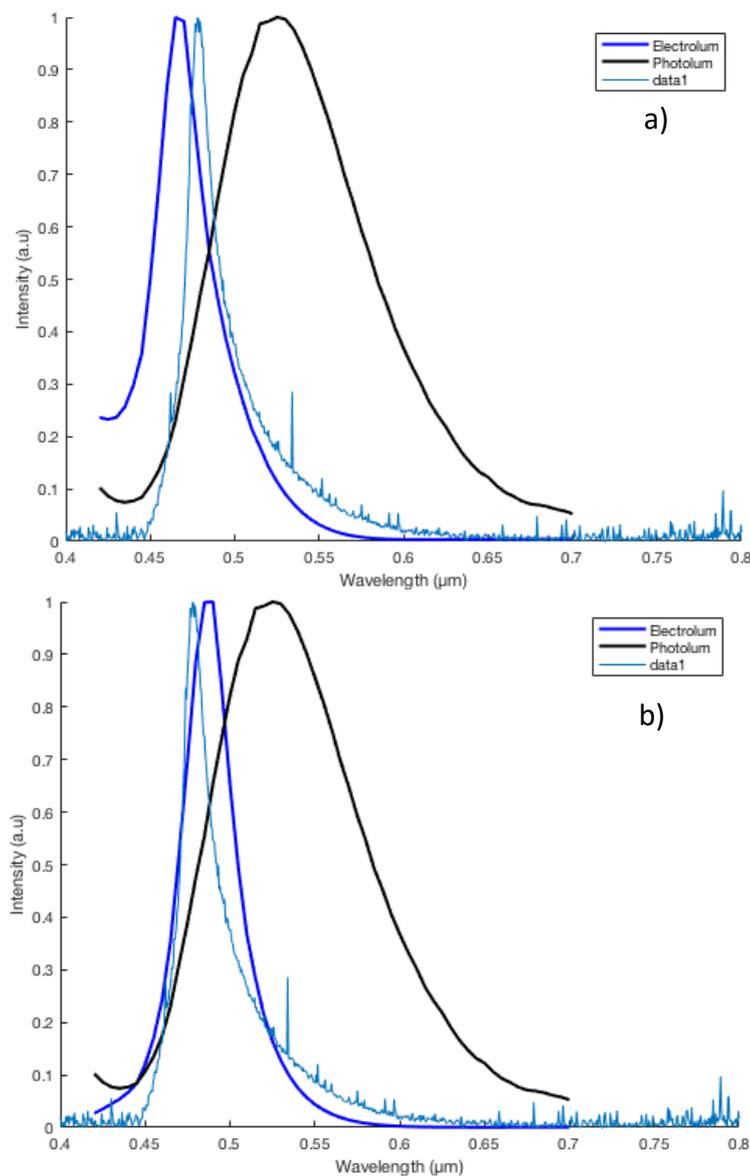


Figure IV.13 : Comparaison de l'effet de l'épaisseur de cavité sur la position de l'émission en comparant l'EL expérimentale d'un OLET avec 125 nm d'Alq₃ avec a) l'EL modélisée d'un OLET avec 125 nm d'Alq₃ contre b) l'EL modélisée d'un OLET avec 137,5 nm d'Alq₃

Pour le modèle avec la cavité ayant une épaisseur de 125 nm l'émission est légèrement décalée dans les faibles longueurs d'onde par rapport à l'EL expérimentale. Au contraire, en prenant une épaisseur de couche d'émetteur augmentée de 10% le spectre se décale vers les hautes longueurs d'onde et le maximum d'émission dépasse celui de l'EL expérimentale. Ainsi le modèle peut donner une estimation de l'épaisseur réelle de notre dispositif en faisant coller les positions d'émission théorique et expérimentale.

Les spectres d'EL obtenus à partir des modèles théoriques permettent donc de confirmer les phénomènes qui ont lieu dans notre dispositif. Ces modèles donnent des émissions assez proches de celles qui sont obtenues expérimentalement. Il ne s'agit cependant que de premières versions du modèle qui présentent encore des limites sur la description des phénomènes et qui peuvent être améliorées.

4. CONCLUSION

Des études d'optimisation de l'OLET ont porté sur la variation de l'épaisseur de certaines couches dans le dispositif. En caractérisant les dispositifs issus de ces différentes optimisations, des phénomènes optiques inattendus sont apparus. Avec la variation de l'épaisseur dans le transistor, le spectre d'émission du dispositif se modifiait. Un décalage en longueur d'onde de l'émission mais aussi un affinement du spectre d'émission ont pu être constatés. Ces observations sont très semblables à celles de l'intégration d'une cavité optique dans un dispositif émetteur. Pour confirmer cette théorie, une collaboration avec des théoriciens experts de l'interaction lumière-matière de l'IMS et du LOMA, Sophie Fasquel et Mathias Perrin, a été entamée. Un modèle a été mis en place pour essayer d'expliquer le comportement de l'OLET avec un mélange d'électrodynamique et d'optique.

Ce modèle a été confronté aux résultats expérimentaux avec succès. En effet la simulation retrouve assez fidèlement les modifications expérimentales du spectre. Il reste cependant encore du travail pour affiner le modèle et coller au plus près des résultats expérimentaux.

Les résultats encourageants de ce chapitre permettent aussi d'entrevoir l'intérêt de la simulation pour le travail expérimental. En effet, une fois qu'un modèle est établi comme représentant correctement le comportement de l'OLET, il suffit de changer les paramètres de simulation pour trouver le comportement souhaité pour l'étude. Une fois les paramètres arrêtés pour obtenir les bonnes performances, il suffit de fabriquer le dispositif. La simulation permettrait donc d'économiser beaucoup de temps et de ressources sur la partie expérimentale.

Le prochain chapitre discutera des recherches faites pour approcher notre OLET d'un dispositif pouvant présenter des propriétés laser. Ainsi l'optimisation de la couche de transport pour atteindre des courants importants ainsi que l'intégration d'émetteurs bons milieux à gains seront particulièrement discutées.

Références :

- [1] Houin, G. « Développement d'amplificateur sur substrat flexible à partir de transistors organiques à effet de champ », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2017)
- [2] Fabry, Charles, and Alfred Pérot. "Sur les franges des lames minces argentées et leur application à la mesure de petites épaisseurs d'air." *Ann. Chim. Phys* 12.459-501 (1897).
- [3] Koeppe, R., et al. "One- and two-photon photocurrents from tunable organic microcavity photodiodes." *Applied physics letters* 82.16 (2003): 2601-2603.
- [4] Yu, Gang, et al. "Large-area, full-color image sensors made with semiconducting polymers." *Advanced Materials* 10.17 (1998): 1431-1434.
- [5] Soda, Haruhisa, et al. "GaInAsP/InP surface emitting injection lasers." *Japanese Journal of Applied Physics* 18.12 (1979): 2329.
- [6] Jewell, J. L., et al. "Lasing characteristics of GaAs microresonators." *Applied physics letters* 54.15 (1989): 1400-1402.
- [7] Dodabalapur, Ananth, et al. "Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes." *Journal of applied physics* 80.12 (1996): 6954-6964.
- [8] Lin, Jie, Yongsheng Hu, and Xingyuan Liu. "Microcavity-Enhanced Blue Organic Light-Emitting Diode for High-Quality Monochromatic Light Source with Nonquarterwave Structural Design." *Advanced Optical Materials* 8.7 (2020): 1901421.
- [9] Yokoyama, H., et al. "Controlling spontaneous emission and threshold-less laser oscillation with optical microcavities." *Optical and Quantum Electronics* 24.2 (1992): S245-S272.
- [10] Takada, Noriyuki, Tetsuo Tsutsui, and Shogo Saito. "Control of emission characteristics in organic thin-film electroluminescent diodes using an optical-microcavity structure." *Applied physics letters* 63.15 (1993): 2032-2034.
- [11] Dodabalapur, A., L. J. Rothberg, and T. M. Miller. "Color variation with electroluminescent organic semiconductors in multimode resonant cavities." *Applied Physics Letters* 65.18 (1994): 2308-2310.
- [12] Hsu, Shih Feng, et al. "Fabrication of blue top-emitting organic light-emitting devices with highly saturated color." *Current Applied Physics* 4.6 (2004): 663-666.
- [13] Neyts, Kristiaan. "Microcavity effects and the outcoupling of light in displays and lighting applications based on thin emitting films." *Applied surface science* 244.1-4 (2005): 517-523.
- [14] Dodabalapur, A., et al. "Microcavity effects in organic semiconductors." *Applied physics letters* 64.19 (1994): 2486-2488.

- [15] Li, Y. Q., et al. "An efficient organic light-emitting diode with silver electrodes." *Chemical Physics Letters* 386.1-3 (2004): 128-131.
- [16] Lin, Chun-Liang, Hao-Wu Lin, and Chung-Chih Wu. "Examining microcavity organic light-emitting devices having two metal mirrors." *Applied Physics Letters* 87.2 (2005): 021101.
- [17] Xia, Fengnian, et al. "A microcavity-controlled, current-driven, on-chip nanotube emitter at infrared wavelengths." *Nature nanotechnology* 3.10 (2008): 609-613.
- [18] Gwinner, Michael C., et al. "Highly efficient single-layer polymer ambipolar light-emitting field-effect transistors." *Advanced Materials* 24.20 (2012): 2728-2734.
- [19] Bisri, Satria Zulkarnaen, et al. "Organic single-crystal light-emitting transistor coupling with optical feedback resonators." *Scientific reports* 2.1 (2012): 1-8.
- [20] Maruyama, Kenichi, et al. "Ambipolar light-emitting organic single-crystal transistors with a grating resonator." *Scientific reports* 5.1 (2015): 1-10.
- [21] Yomogida, Yohei, et al. "Multi-color light-emitting transistors composed of organic single crystals." *Organic Electronics* 14.11 (2013): 2737-2742.
- [22] Haroche, Serge, and Daniel Kleppner. "Cavity quantum electrodynamics." *Phys. Today* 42.1 (1989): 24-30.
- [23] Schawlow, Arthur L., and Charles H. Townes. "Infrared and optical masers." *Physical Review* 112.6 (1958): 1940.
- [24] Yoanna Nowicki, « Nouvelles geometries de confinement optique pour le controle de l'emission spontanee de Boites Quantiques semiconductrices ». Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, 2008.
- [25] Claudon, J. « Antennes optiques à base de fils photoniques : Concepts fondamentaux et application à l'optique quantique », Habilitation à diriger des recherches, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2014
- [26] Wang, Zi-Yi, et al. "The impact of thickness and thermal annealing on refractive index for aluminum oxide thin films deposited by atomic layer deposition." *Nanoscale research letters* 10.1 (2015): 1-6.
- [27] Speight, James G. *Lange's handbook of chemistry*. McGraw-Hill Education, 2017.
- [28] Chan, J., et al. "Device optimization of tris-aluminum (Alq₃) based bilayer organic light emitting diode structures." *Smart materials and structures* 15.1 (2005): S92.
- [29] Liu, Z. T., et al. "The characterization of the optical functions of BCP and CBP thin films by spectroscopic ellipsometry." *Synthetic metals* 150.2 (2005): 159-163.

- [30] Waxler, R. M., and C. E. Weir. "Effect of hydrostatic pressure on the refractive indices of some solids." *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry* 69.4 (1965): 325.
- [31] Bernoux, Frank, et al. "Ellipsométrie. Théorie." *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle* R6490 (2003): R6490-1.
- [32] Yada, H., et al. "Evaluating intrinsic mobility from transient terahertz conductivity spectra of microcrystal samples of organic molecular semiconductors." *Applied Physics Letters* 115.14 (2019): 143301.
- [33] Rakić, Aleksandar D. "Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum." *Applied optics* 34.22 (1995): 4755-4767.
- [34] You, Chun-Yeol, and Sung-Chul Shin. "Zone-averaged method to minimize polarizer and analyzer imperfections in a phase-modulated spectroscopic ellipsometer." *Review of scientific instruments* 68.9 (1997): 3519-3522.

CHAPITRE V : OPTIMISATION DE L'OLET DE RÉFÉRENCE POUR L'APPROCHER D'UNE STRUCTURE DE RÉFÉRENCE

Ce n'est qu'en 1960 que la première démonstration expérimentale d'un phénomène prédit 50 ans plus tôt par Einstein, l'émission stimulée, a pu être faite à partir d'un rubis. [1] Depuis lors, l'utilisation des lasers a révolutionné le monde aussi bien pour ses apports technologiques que dans la recherche fondamentale, et de fait a changé notre vie quotidienne. C'est à un type particulier de laser que s'intéresse ce travail de thèse, le **laser organique pompé électriquement**. C'est à dire que le milieu amplificateur est un semi-conducteur organique. Nous nous intéresserons de manière succincte dans cette partie à l'intégration des molécules organiques dans un laser, les possibilités théoriques et expérimentales, et en quoi cela présente un intérêt d'obtenir un laser dit organique. Pour la discussion sur les lasers, nous nous concentrerons volontairement dans tout le chapitre sur l'aspect matériau du laser. Il ne sera pas ou peu question de l'ingénierie liée notamment aux différentes structures laser.

1. Recherches sur le laser organique

1.1 Les molécules organiques, milieu amplificateur pertinent ?

1.1.1 Émission stimulée

Deux formes d'interaction lumière-matière ont été abordées jusque-là dans ce manuscrit, il s'agit de l'absorption de lumière par la matière ou de l'émission spontanée. Ces interactions sont contrôlées par la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques du matériau engagés dans l'interaction. Il existe une troisième interaction lumière-matière appelée **émission stimulée**. Elle consiste, comme l'émission spontanée, en la désexcitation d'un électron provoquant le rayonnement d'un photon. La différence fondamentale est que dans ce cas cette désexcitation n'est plus libre, mais provoquée par l'intervention d'un photon incident, comme schématisé en figure V.1. Un détail important de ce processus est que le photon émis de cette manière est jumeau du photon incident, **ils partagent les mêmes propriétés de direction, de polarisation et de fréquence**, soit dans notre schéma ν_{incident} vaut $\nu_{\text{stimulé}}$. Le rayonnement particulier passe donc quantitativement d'un photon incident à deux photons, un incident et un rayonné. La lumière est donc amplifiée.

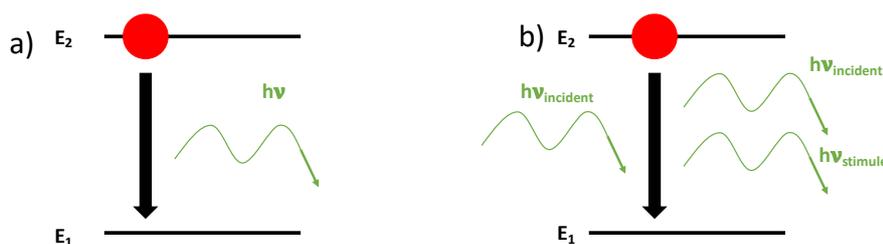


Figure V.1 : Schéma descriptif de l'émission a) spontanée et b) stimulée

Ce qui est ici présenté pour un système à deux niveaux d'énergie est absolument transposable à tous systèmes présentant des transitions possibles entre deux de leurs niveaux d'énergie, donc applicable aussi pour le cas des semi-conducteurs, qu'il soit inorganique avec ses bandes de valence et de conduction, ou organique avec sa HOMO et sa LUMO.

Le laser fonctionne sur ce principe de lumière cohérente et amplifiée. Cette cohérence entraîne comme conséquence pour le rayonnement d'être très défini en fréquence, et de présenter très peu de divergence, ce qui s'avère fondamental dans de nombreux domaines où le laser est maintenant indispensable comme les télécommunications, la spectroscopie ou encore la médecine.

1.1.2 Conditions à l'établissement d'un régime LASER

Le milieu amplificateur a ses états stables régis par la statistique de Boltzmann. Celle-ci donne évidemment une répartition prépondérante des états fondamentaux sur les états excités. Alors pour provoquer une émission stimulée, le milieu doit recevoir une énergie pour exciter l'électron, et ensuite rencontrer un photon incident pour rayonner. Il faut provoquer un renversement des distributions d'états fondamentaux et excités, cela est appelé **l'inversion de population**.

On a donc des conditions qui apparaissent pour être en mesure d'obtenir une lumière entretenue et présentant les propriétés laser.

1.1.2.1 L'inversion de population, le pompage

Le milieu doit d'abord être excité via un apport énergétique pour amener les électrons dans les couches d'énergie supérieures. Ces électrons vont ensuite pouvoir se relaxer en émettant spontanément des photons qui initieront l'émission stimulée. Cet apport énergétique est appelé **la pompe du laser**, qui a deux origines :

- La première est optique, on va exciter le milieu amplificateur en envoyant un rayonnement que le milieu amplificateur va pouvoir absorber, rayonnement venant généralement d'un autre laser.
- La deuxième est électrique. Dans notre cas le pompage se fait par l'injection de charges dans le milieu depuis des électrodes.

1.1.2.2 Le recyclage de la lumière, la cavité

Pour qu'un régime d'émission stimulée soit mis en place, il faut que les photons émis par désexcitation spontanée puissent participer à la désexcitation stimulée. Il faut donc pouvoir recycler les photons pour entraîner un **phénomène de cascade**. Le milieu amplificateur est donc compris dans une cavité résonante. Cette cavité peut revêtir plusieurs formes, la plus connue étant celle de FP comme présentée au chapitre précédent. On aura alors le milieu compris entre deux miroirs, un extrêmement réfléchissant et l'autre un peu plus transparent. On pourra récupérer la lumière en sortie en fonction des paramètres de

cavité et du milieu amplificateur. On a donc compétition entre la grandeur en sortie, qui induit des pertes et l'amplification dans le milieu à gain. La laser agit exactement comme un oscillateur. Pour que cet oscillateur soit stable, il doit répondre à quelques conditions.

Il en existe une sur la phase, qui est répondue par la résonance. Elle concerne l'aspect d'ingénierie de la cavité, on ne la développera pas dans ce chapitre.

Il existe une autre condition qui concerne la stabilité du champ, qui, là aussi, concerne la cavité mais aussi les propriétés intrinsèques du matériau, ce qui nous intéresse particulièrement. Cette condition permet d'introduire une figure de mérite importante des amplificateurs, quelle que soit leur nature, **le gain**.

1.1.2.3 Condition de stabilité, notion de phase, de gain et de seuil

Pour que l'oscillateur soit stable, il faut que les pertes du systèmes, liées à la sortie de la lumière (c'est à dire aux paramètres r_1 et r_2 les coefficients de réflexion des miroirs) mais aussi aux pertes intrinsèques (diffusion, diffraction) soit compensées. **En d'autres termes, il faut a minima que le gain occasionné par le système compense les pertes de celui-ci**, donc que l'onde oscillante soit au moins la même en amplitude et en phase après un aller-retour. Suivons le champ E_0 de l'onde qui oscille dans la cavité, la condition de stabilité énoncée plus haut s'exprime sur cette onde :

$$E_0 e^{-i\omega t} = E_0 e^{-i\omega t} e^{(\gamma-\alpha)L} r_1 r_2 e^{2ikL} \Leftrightarrow e^{(\gamma-\alpha)L} r_1 r_2 e^{2ikL} = 1 \quad (1)$$

On a dans cette équation γ qui correspond au gain optique, α qui correspond à l'absorption de tout le système à la longueur d'onde de résonance, r_1 et r_2 les coefficients complexes de réflexion des miroirs de la cavité et L la longueur de la cavité et k le vecteur d'onde. On voit alors apparaître deux conditions pour que la stabilité de l'onde soit assurée :

- Une condition sur la phase où l'on doit avoir son rebouclage après un aller-retour, soit :

$$e^{2ikL} = 1 \Leftrightarrow 2kL = m2\pi \Leftrightarrow f = \frac{mc}{2nL} \quad (2)$$

Avec c la vitesse de l'onde, n l'indice optique du milieu traversé, m le mode de résonance et L la longueur de cavité et f la fréquence de l'onde. On retrouve bien la **condition géométrique** liant la longueur de cavité à la fréquence de résonance comme au chapitre précédent.

- Une condition sur l'amplitude de champ qui nous impose un gain égal ou supérieur aux pertes :

$$\gamma \geq \alpha - \frac{\ln(|r_1 r_2|)}{L} = \alpha - \frac{\ln(R_1 R_2)}{2L} \quad (3)$$

Avec R_1 et R_2 la réflectivité des miroirs de cavité.

La première condition concerne l'émetteur dans le sens où le spectre large de PL de l'émetteur va influencer la résonance. Cependant, cette condition est en pratique très liée à l'ingénierie

de cavité comme décrit au chapitre précédent. Nous intéressants au côté matériau dans ce chapitre, nous la laisserons de côté ici.

La seconde condition en revanche est vraiment dépendante du milieu à gain, c'est à dire du matériau utilisé pour l'émission laser. En effet le gain est proportionnel à la densité d'états excités et aux propriétés d'absorption efficace du milieu à gain. Cette densité d'états excités est elle-même fonction du pompage. On voit alors apparaître une notion fondamentale dans le fonctionnement des lasers, le seuil.

Pour une oscillation stable, et donc atteindre le régime laser, il faut que le gain, au moins, compense les pertes du système. C'est à dire qu'en dessous d'une densité d'états excités minimale, donc d'un pompage minimum, on n'obtient pas de régime stable. Il faut apporter une quantité suffisante d'énergie via le pompage, cette énergie minimale est **le seuil laser**.

Un des axes d'amélioration des lasers consiste à minimiser ce seuil, c'est-à-dire trouver l'énergie minimale permettant d'atteindre un régime laser. Deux types de paramètres contrôlent le seuil, les paramètres liés à la cavité et ceux liés au matériau. On pourra améliorer les paramètres cavité en jouant sur r_1 et r_2 comme constaté dans l'équation 3. Pour cela on pourra améliorer la réflectivité des miroirs, donc utiliser des structures comme des miroirs de Bragg. Un travail peut être aussi réalisé sur la planéité des couches en jouant sur leur morphologie. Pour les paramètres matériau, on trouve l'absorption du matériau, et surtout ses propriétés de transitions énergétiques. Pour comprendre cela il faut rentrer dans le détail de ce qui permet à un matériau d'être utilisé comme milieu à gain, les transitions mises en jeu dans le fonctionnement d'un laser.

1.1.3 Les molécules organiques : Des bons milieux à gain ?

Il existe de nombreuses raisons qui font qu'un matériau est pertinent pour un usage comme milieu amplificateur. Pour en comprendre les principales, il faut s'intéresser à la photophysique de ces matériaux. Une fois les bases établies, en comparant avec les mécanismes de photophysique des molécules organiques, l'intégration de ces molécules à une structure laser sera discutée.

1.1.3.1 Photophysique du milieu à gain

Comme énoncé précédemment, pour qu'il puisse y avoir émission stimulée, on doit établir une inversion de population. On a donc un mélange d'états excités et fondamentaux. Cependant, selon les principes de physique atomique établis par Einstein, la probabilité pour un photon de provoquer l'émission stimulée d'un atome est égale à la probabilité pour ce même photon d'être absorbé par un atome dans l'état fondamental. On voit donc qu'obtenir une émission stimulée avec un système à deux niveaux énergétiques est impossible. C'est ainsi que la plupart des lasers de nos jours fonctionnent sur un système à 4 niveaux énergétiques. Ces systèmes sont présentés en figure V.2. Grâce à ce système on est capable d'avoir une transition d'excitation des électrons différente de celle d'émission, donc les probabilités d'absorption et d'émission sont découplées.

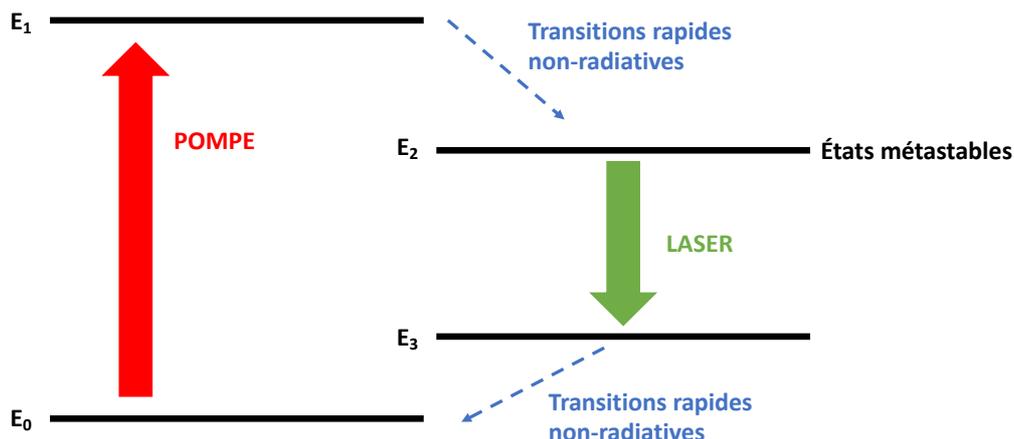


Figure V.2 : Schéma simplifié d'un système à 4 niveaux pour l'émission laser

Un matériau potentiellement utilisé en milieu à gain doit donc présenter une distribution des états énergétiques permettant d'établir un régime laser comme cela vient d'être décrit.

Une autre condition concerne la capacité d'absorption du milieu amplificateur. Il doit présenter une absorption suffisante pour faciliter le pompage quand il est optique, meilleure est l'absorbance, plus petite sera l'énergie distribuée pour l'inversion de population. De plus, il est supposé que plus la section efficace d'absorption du matériau est grande, plus la section efficace d'émission le sera aussi. [2]

Ainsi si ces conditions sont remplies, on a un matériau qui peut être pertinent pour l'utilisation dans un laser, sans pour autant être définitif. Nous pouvons alors discuter pour savoir si les molécules organiques, qu'elles soient petites molécules ou polymères, peuvent faire office d'amplificateur.

1.1.3.2 Propriétés des composés organiques

La distribution des niveaux énergétiques est constituée de niveaux électroniques qui sont démultipliés par des sous-niveaux liés aux vibrations et aux rotations des molécules. Ces niveaux peuvent être représentés dans un diagramme de Perrin-Jablonski (figure V.3). En reprenant ce diagramme et en considérant l'effet de décalage de Stokes, on réalise immédiatement que les composés organiques peuvent être des milieux à 4 niveaux naturels. En effet, prenons un composé que l'on excite par pompage, l'électron va passer du niveau fondamental S_0 au niveau excité S_1 mais dans un sous-niveau rovibrationnel qui n'est pas le plus bas en énergie à cause du principe de Franck-Condon (figure V.3, 1). Le système va ensuite pouvoir se relaxer en faisant passer l'électron sur le sous-niveau le plus bas en énergie du niveau S_1 (figure V.3, 2). C'est de ce niveau qu'aura lieu l'émission laser, l'électron passant à nouveau à l'état S_0 , mais là encore dans un sous-niveau qui n'est pas le plus bas en énergie (figure V.3, 3). Ensuite seulement le système se relaxe et fait passer l'électron au sous-niveau le plus bas de l'état fondamental (figure V.3, 4). **On a bien naturellement un système à 4 niveaux mis en jeu.** Les composés organiques remplissent donc cette condition.

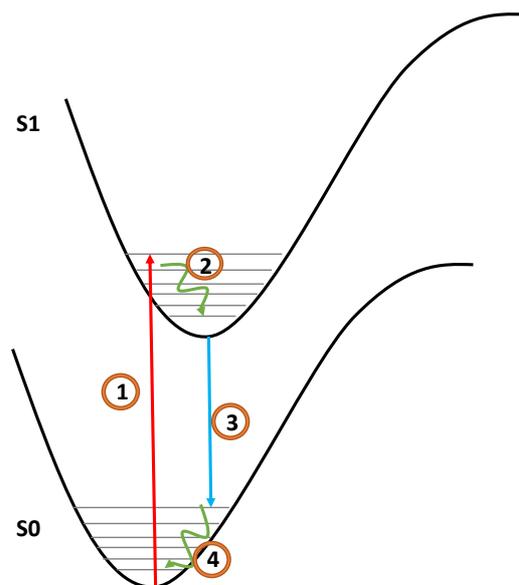


Figure V.3 : Schématisation du système à 4 niveaux d'un composé organique

En ce qui concerne l'absorption, les molécules organiques sont connues pour leur formidables propriétés d'absorption. La section efficace des composés organiques se situe en ordre de grandeur autour de 10^{-16} cm². [3] Cela veut dire qu'une couche mince de 100 nm peut absorber jusqu'à 90% d'un rayonnement incident. En pratique on sera donc capable d'atteindre un seuil de pompage avec des faibles énergies. [4]

Pour caractériser ces propriétés et quantifier la pertinence ou non d'un semi-conducteur organique pour être un bon milieu à gain, on s'appuie sur la figure de mérite appelée **l'émission spontanée amplifiée (ASE)**.

Dans une structure sans recyclage de lumière, typiquement une couche mince de matériau à gain sur un substrat ou une solution hors cavité, la lumière émise par émission spontanée peut s'amplifier par stimulation si cette lumière interagit avec d'autres états excités dans le milieu. De manière expérimentale il s'agit fréquemment d'un montage de mesure de PL sur lequel il est possible de varier la puissance incidente sur l'échantillon. En atteignant le seuil on observe une avalanche de photons liés à cette stimulation, c'est **l'ASE**.

Ce phénomène est intéressant car il peut nous aider à caractériser, en première approche, le gain possible que peut présenter une molécule. De plus car l'ASE est indépendante de la structure de cavité, c'est une figure de mérite plutôt intrinsèque au matériau et qui va permettre les comparaisons entre matériaux.

L'ASE partage certaines propriétés avec une émission laser comme un rétrécissement du spectre d'émission (quelques nanomètres au moins) ou un comportement à seuil. Il faut donc absolument s'assurer, lorsque l'on pense avoir un effet laser, qu'il ne s'agit pas d'une simple ASE. De manière générale le rétrécissement de spectre d'émission ou le seuil dans l'ASE sont des comportements bien moins prononcés.

Dans les discussions sur les matériaux de ce rapport, le seuil pour atteindre l'ASE représente donc la figure de mérite de référence pour comparer l'application en tant que milieu à gain de la molécule, il s'exprime en **J.cm⁻²**.

Pour ces raisons, les molécules organiques semblent être appropriées pour réaliser des milieux à gain. En réalité, dès les premières études sur les lasers dans les années 60, les molécules organiques sont utilisées comme milieux à gain. Que ce soit des lasers avec des colorants en solution [5], ou des lasers sous forme solides avec des molécules dans une matrice ou des cristaux organiques [6-7], les lasers organiques ont prouvé leur efficacité. Il s'agit cependant uniquement de lasers pompés optiquement.

En pratique cependant, on se rend compte que des limites apparaissent dues à la nature organique des semi-conducteurs, et notamment pour leur intégration à un laser pompé électriquement.

1.1.3.3 Facteurs limitant l'intégration des semi-conducteurs organiques

Si les semi-conducteurs organiques sont potentiellement des bons candidats pour être milieu à gain, ils présentent cependant certaines limites qui peuvent influencer négativement leur gain.

1.1.3.3.1 Les états triplets

Les états triplets sont des états à durée de vie assez longues, pouvant aller de la microseconde à l'heure [8] et ne participant pas à l'effet laser, en ce sens ils sont des pièges pour l'effet laser. En effet, les triplets sont des états qui peuvent absorber. Leur section efficace d'absorption pour une transition $T_1 \rightarrow T_n$ est d'ailleurs comparable à celle pour une transition des états singulets et la désexcitation de ces états triplets n'est pas forcément radiative. On a donc un vrai phénomène compétiteur de notre absorption de pompe ou de notre entretien de la lumière stimulée.

Les états triplets sont donc potentiellement un facteur très limitant du gain des matériaux organiques.

1.1.3.3.2 Annihilation des états excités, Quenching de concentration

Avec l'augmentation de la concentration des luminophores, on assiste souvent à une diminution des propriétés de luminescence des matériaux organiques. Cela est dû aux interactions intermoléculaires. On assiste à des quenching dus à des mécanismes de transfert d'énergie Dexter ou Forster comme présentés dans le premier chapitre. [9] Ces quenching, aussi appelés annihilations, prennent plusieurs formes.

On trouve l'**annihilation Singulet-Singulet** (figure V.4). Un état singulet excité S_1 va transférer son énergie à un autre état singulet excité S_1' . On aura alors S_1 qui repasse dans son état fondamental, sans émettre, et S_1' qui passe à un état excité supérieur S_2' . S_2' se désexcitera de manière non-radiative alors jusqu'au premier niveau excité ou transférera ce surplus énergétique à un état triplet. On a donc l'énergie d'un photon qui ne servira pas à l'émission stimulée.

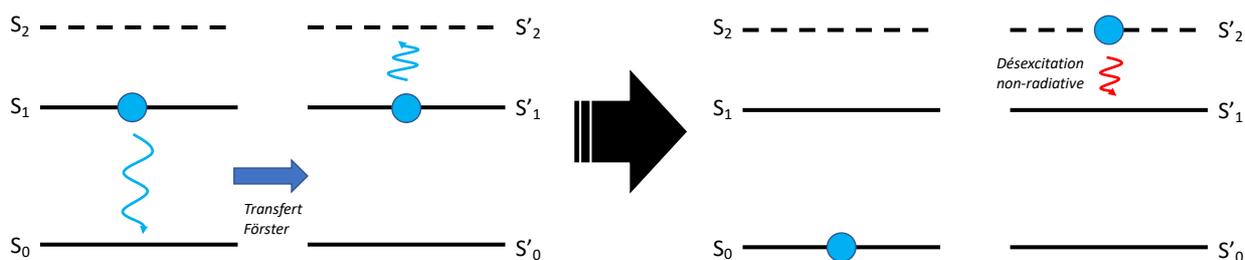


Figure V.4 : Représentation schématique d'une annihilation singulet-singulet entraînant la perte de l'énergie sans rayonnement

On a aussi une **annihilation Singulet-Triplet**. Le principe est le même que précédemment mais concerne ici un état triplet qui va recevoir l'énergie de l'état singulet excité.

Ce type d'annihilation peut aussi concerner **deux états triplet** suivant le même procédé.

Là encore des techniques ont été mises au point pour résoudre ces problèmes, nous y viendrons dans la partie dédiée.

1.1.3.3.3 Problèmes de transport de charges et de stabilité

Ces limites concernent principalement le laser électriquement pompé. Dans ce type de structure, l'inversion de population est acquise en injectant directement les électrons dans la LUMO depuis des électrodes. Les trous sont injectés de l'électrode opposée dans la HOMO. On aura alors transport de ces charges jusque dans le milieu amplificateur. On voit alors de manière évidente un facteur prépondérant dans le bon fonctionnement du laser, le comportement électronique du laser, c'est-à-dire l'injection et le transport des charges.

Dans les lasers inorganiques électriquement pompés, les densités de courant sont aussi des paramètres imposant un seuil à l'installation d'un régime stable. Il est de manière générale établi que **les densités de courant minimales pour obtenir une inversion de population suffisante dans ces structures sont de l'ordre du $\text{kA}\cdot\text{cm}^{-2}$** . C'est là que les faibles propriétés de transport des matériaux organiques en comparaison des matériaux inorganiques deviennent problématiques. Comme exposé précédemment dans ce mémoire, avoir un équilibre entre propriétés optiques et électroniques n'est pas évident dans les semi-conducteurs organiques. Il est très fréquent que les bonnes molécules émettrices présentent des mobilités faibles, insuffisantes pour atteindre les densités de courant seuil. Or les OLEDs présentent souvent des densités de courant de l'ordre de $0,01$ à $0,1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [10-11], bien que des équipes, notamment celle d'Adachi, ont déjà fabriqué des OLEDs fonctionnant avec des densités de courant de l'ordre de 1 à $10 \text{ kA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en mode pulsé. [12-13] Ainsi, un des défis pour l'intégration de molécules organiques dans des lasers électriquement pompés est de trouver la molécule et la structure pour permettre d'atteindre les densités de courant permettant une inversion de population suffisante.

Un autre problème qui se pose lorsque l'on parle de telles densités de courant est **la stabilité à l'échauffement** provoqué par le passage de tels courants. En effet, les molécules organiques ne sont pas de très bons conducteurs thermiques, donc la dissipation de la chaleur produite par effet Joule n'est pas assurée. De plus il a été montré que les molécules organiques

souffraient des changements morphologiques sous la chaleur, leur faisant perdre leurs propriétés laser. C'est par exemple le cas du F8BT qui voit son seuil laser augmenter drastiquement au-delà de 150 °C. [14] Il est donc nécessaire de trouver des composés organiques qui ne souffrent pas de changement de phase ou de morphologie à cause d'éventuels échauffements internes lors du passage de hauts courants.

La suite de ce chapitre va donc présenter nos recherches pour essayer de contourner les grandes limites que nous avons présentées précédemment dans le cadre d'une structure OLET. Ainsi dans un premier temps on s'intéressera à la question électronique des semi-conducteurs organiques. Nous présenterons nos travaux sur la manière d'améliorer les propriétés de transport et d'augmenter le courant. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés optiques, et à comment trouver le bon matériau pour être un milieu à gain efficace.

2. Améliorer les performances électroniques de l'OLET

Les densités de courant pour permettre l'inversion de population dans les lasers électriquement pompés inorganiques sont assez importantes, près de 1 kA.cm⁻² en général. Aucun laser organique pompé électriquement n'a été fabriqué, on a donc pas d'exemples de densité de courant permettant l'inversion de population dans les semi-conducteurs organiques. On en a cependant des estimations grâce au pompage optique. En se basant sur la puissance optique nécessaire pour atteindre le seuil, des équipes ont estimé les densités de courant équivalentes. Les premières estimations donnaient des seuils plus bas qu'en inorganique, de l'ordre de 0,1 kA.cm⁻². [15-16] Cependant ces premières valeurs étaient assez sous-estimées car elle ne prenait pas en compte certaines limitations comme les états triplets. Ainsi d'autres équipes ont revu ces valeurs. On trouve par exemple l'équipe de Persano qui, avec un laser polymère présentant un seuil laser (pompé optiquement) de 84 μJ.cm⁻², cette valeur a été estimée ensuite comme étant équivalente à un courant de 100 kA.cm⁻². [17] Cette estimation, bien que prenant en compte les états transitoires, est vraiment une limite basse car elle considère un dispositif idéal. On trouve aussi l'équipe de Granlund qui a fabriqué un laser à base de polymère avec un seuil vraiment faible de 120 nJ.cm⁻². Leur estimation de l'équivalent de leur pompe optique en densité de courant est de 10 kA.cm⁻². [18] On a donc des densités de courant assez élevées, pour la plus faible estimée à 10 kA.cm⁻², ce qui donne une idée du travail de recherche à effectuer en comparaison des valeurs de courant atteintes par les OLEDs comme énoncées plus haut.

Les mobilités dans les matériaux organiques qui sont bons émetteurs sont souvent faibles, en effet les propriétés de transport demandent souvent un empilement compact des molécules qui a tendance à diminuer l'émission. L'inverse est vrai pour les propriétés optiques. C'est donc un vrai défi en sciences de matériaux de réussir à penser et à synthétiser des matériaux avec une mobilité de plusieurs unités présentant en même temps des rendements de dizaines de %. On peut noter récemment par exemple le travail de l'équipe d'Heeger avec la synthèse du 2,6-diphénylanthracène (DPA). Le DPA présente ainsi une mobilité en couche mince de 3-4 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour une PLQY de 41%, ce qui est assez exceptionnel et prometteur. [19] Mais de manière générale, la combinaison de ces propriétés n'est pas évidente.

Une solution potentielle à ce problème pourrait venir de notre architecture OLET. Les mêmes problèmes se posaient dans le cas de l'OLET monocouche, avec un matériau qui ne pouvait efficacement transporter les charges et permettre une bonne recombinaison des excitons.

Pour pallier ce problème, le découplage des propriétés de transport et d'émission en deux couches actives distinctes avait permis d'atteindre des performances remarquables. L'intuition est donc qu'avec **des couches entièrement dédiées au transport de charges**, il est possible d'atteindre un courant suffisant pour satisfaire les seuils laser.

2.1 État des performances électroniques de notre OLET

Avec le dédoublement des couches actives, il faut distinguer deux densités de courant présentes dans notre OLETs. La première, **densité de courant dite transistor**, concerne les charges se déplaçant dans le canal du transistor. La seconde, **densité de courant dite émetteur**, concerne les charges se recombinant dans l'émetteur. La seconde est bien entendu liée à la première, mais la surface active en jeu dans les deux n'étant pas la même, on se doit de les distinguer.

2.1.1 Densité de courant transistor

Pour obtenir cette densité de courant, il suffit de rapporter le courant qui traverse notre dispositif à son maximum d'émission, $I_{ds,Max}$, à la section du canal. Cette section est obtenue en multipliant la largeur du canal par l'épaisseur critique. Le détail de la recherche de cette épaisseur sera donné plus tard dans ce chapitre, mais elle correspond à l'épaisseur maximale dans laquelle les charges sont considérées appartenant au canal.

On trouve alors une section pour le canal de $1,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$. Pour le courant, en moyenne sur nos OLETs références nous avons un courant de 0,2 mA. En faisant le rapport, nous trouvons alors une densité de courant transistor moyenne égale à $J_{transistor} = 1,2 \text{ kA.cm}^2$.

Cette densité de courant est très satisfaisante car dans la gamme attendue, au moins pour les lasers inorganiques, pour les seuils laser. Ce n'est cependant pas directement cette densité qui nous intéresse, mais bien celle liée à l'émetteur.

2.1.2 Densité de courant émetteur

Le raisonnement est le même que précédemment, mais en prenant cette fois la surface d'émission, et non plus la section du canal. Cette surface, dans les OLETs références fabriqués, correspond à l'émission sous l'électrode. En prenant les deux cas limites d'émission, du bord d'électrode à l'électrode entière, on trouve une surface qui varie de 0,3 à 1 mm². En reprenant le courant moyen correspondant aux références, on trouve une densité de courant émetteur $J_{émetteur}$ **variant de 20 à 70 mA.cm⁻²**.

Il est alors possible de constater que cette densité de courant est loin des standards permettant une inversion de population dans un milieu à gain organique. Cette valeur est tout de même à relativiser. En effet obtenir un effet laser avec des surfaces d'émission aussi importantes paraît compliqué. L'objectif à terme est donc de réussir à diminuer cette surface d'émission comme cela sera discuté dans les perspectives.

Les recherches concernant l'augmentation de cette densité de courant vont donc être présentées, avec dans un premier temps l'étude du dopage de la couche de transport. Les résultats concernant la modification de la mobilité grâce au changement de température de déposition seront ensuite discutés.

2.2 Le dopage de la couche de transport

Le C₁₀-DNTT est notre couche de transport. Pour augmenter les propriétés de transport on pouvait bien sûr envisager d'utiliser une autre molécule. Cependant peu de molécules présentent des caractéristiques de transport et de stabilité comme le C₁₀-DNTT. L'idée envisagée n'est alors pas de changer de molécule, mais de réussir pousser encore plus ses performances. Pour atteindre des densités de courant élevées avec une molécule qui présente des mobilités déjà bien supérieure à l'unité il faut être capable d'accumuler plus de charges libres dans la couche active. Pour cela **il faut la doper**.

L'origine de charges libres supplémentaires par dopage moléculaire a déjà été présentée dans le premier chapitre. Cela consiste à mettre en contact notre OSC avec une molécule dopante pour qu'un transfert de charge puisse avoir lieu. Dans notre cas, avec le C₁₀-DNTT qui est une couche de transport de trous, le dopage consistera en le transfert d'un électron depuis la HOMO du C₁₀-DNTT jusque dans la LUMO du dopant. Il faut donc choisir une molécule dont le niveau énergétique de la LUMO est adapté à notre couche de transport.

2.2.1 Choix du dopant

Il existe des dopants p sous une multitude de formes. On trouve par exemple les espèces élémentaires avec des molécules diatomiques comme le I₂, le Cl₂ ou le Br₂. [20] Le premier exemple de molécule semi-conductrice est d'ailleurs le polyacétyle dopé par du diiode. [21] On trouve aussi les oxydes métalliques tels que ceux de molybdène, de tungstène ou encore de vanadium. [22] Les acides sont aussi des dopants p reconnus, que ce soit au sens de Brønsted [23] ou au sens de Lewis, avec des molécules comme le FeCl₃ ou le SbCl₅. [24-25] **Le type de dopant qui nous intéresse particulièrement est celui des petites molécules.** Les principales molécules dopantes p données par la littérature sont résumées, avec leur LUMO et leur méthode préférentielle de dépôt, dans le tableau V.1. Les structures de ces mêmes dopants sont présentées à la suite en figure V.5. [26-28]

Tableau V.1 : Recensement des dopants p les plus populaires [26-28]

Dopant	HAT-CN6	DDQ	F _n ⁻ TCNQ	CY7-P	C ₆₀ F ₃₆	Mo(tfd) ₃	CN6-CP
LUMO (eV)	-4,7	-4,8	≈ -5,2	-5,3	-5,4	-5,6	-5,9
Dépôt	PVD	Solution	PVD	Solution	PVD	PVD/Solution	PVD

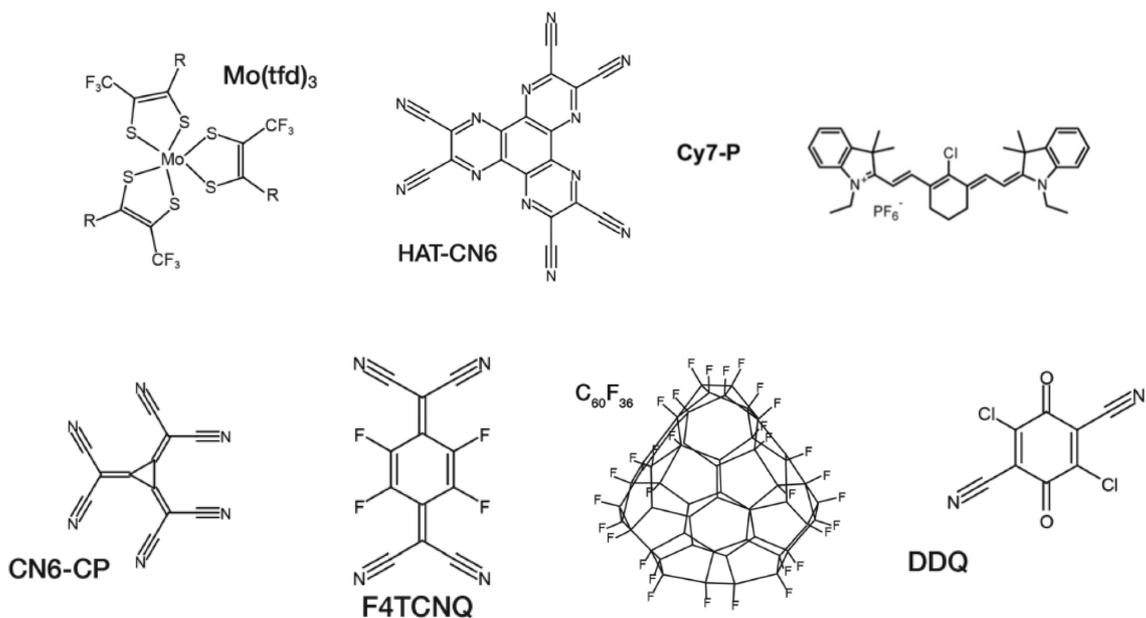


Figure V.5 : Structure moléculaire des principaux dopants

Ces molécules sont toutes planes sauf le $C_{60}F_{36}$ et le $Mo(tfd)_3$. Cela peut avoir une conséquence car l'on sait que les petites molécules ont tendance à diffuser, comme cela a d'ailleurs déjà été montré pour les dopants comme le F_4 -TCNQ. [29] Elles sont toutes constituées d'un corps relativement pauvre en électron et de groupes périphériques fortement électrophiles. Ces dopants présentent donc des LUMO assez basses, toutes autour de -5eV, plutôt adaptées alors pour une interaction avec la HOMO du C_{10} -DNTT qui se trouve autour de -5,4 eV.

Pour un transfert facilité il faut que la LUMO du dopant soit similaire ou plus profonde en énergie que la HOMO de l'OSC pour présenter un transfert favorisé. Le C_{10} -DNTT est déposé par PVD, il faut donc que le dopant puisse aussi se déposer de cette manière. En effet, pour un éventuel dopage bulk il faut que la méthode de dépôt soit la même pour dopant et l'OSC, et même pour un dopage interfacial, pour éviter tout problème de solvant il apparaît plus pratique de déposer le dopant en PVD. Enfin l'intégration d'une molécule plane semblait plus facile d'un point de vue morphologique. Pour ces raisons, et aussi car c'est une molécule très connue et donc les propriétés ont été étudiées de manière intensive, au sein de notre laboratoire également, **c'est le F_4 -TCNQ qui a été choisi.**

2.2.2 L'intégration du dopant à la structure OLET

Le dopage recherché est un dopage interfacial, augmentant la densité de charges libre au niveau du canal. Le plus évident est alors d'essayer de placer une épaisseur de dopant entre le diélectrique et la couche de transport, **là où se situe le canal.**

2.2.2.1 Dopage interfacial par le bas

Dans cette configuration l'architecture de l'OLET intégrant la couche de dopant est présentée en figure V.6. On effectue une comparaison des transistors de référence avec des transistors avec 0,5, 1, 1,5 et 2 nm de F_4 -TCNQ. En effet, une épaisseur assez faible de F_4 -TCNQ suffit à doper de grandes épaisseurs de semi-conducteur. [30]

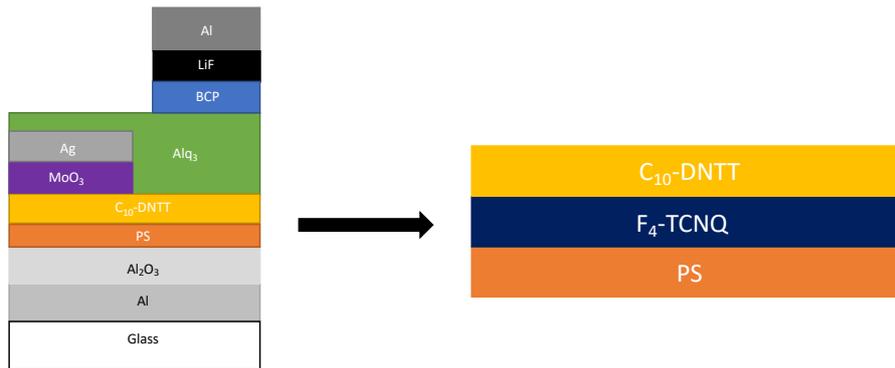


Figure V.6 : Schéma simplifié de l'intégration du dopant à l'OLET

La caractérisation concerne, comme précédemment la luminance en fonction du courant de drain. Notre objectif étant l'augmentation des densités de courant, on se concentre sur les caractéristiques de transfert en courant. Une comparaison des courbes de transfert est donc donnée en figure V.7. Cette comparaison est faite quand les OLETs fonctionnent à haut mode d'opération car c'est dans ce contexte que les densités de courant précédemment évoquées ont été données. Si la comparaison à faible régime d'opération ne donne pas d'informations supplémentaires, elle permet de les observer avec un peu plus de clarté, c'est pourquoi cette comparaison est donnée en annexe 4.

À noter que la grande variabilité des performances comme démontré au chapitre III nous pousse à fabriquer des références à chaque comparaison pour que les procédés de fabrication soient les mêmes. Ainsi les performances des références sont propres à chaque comparaison.

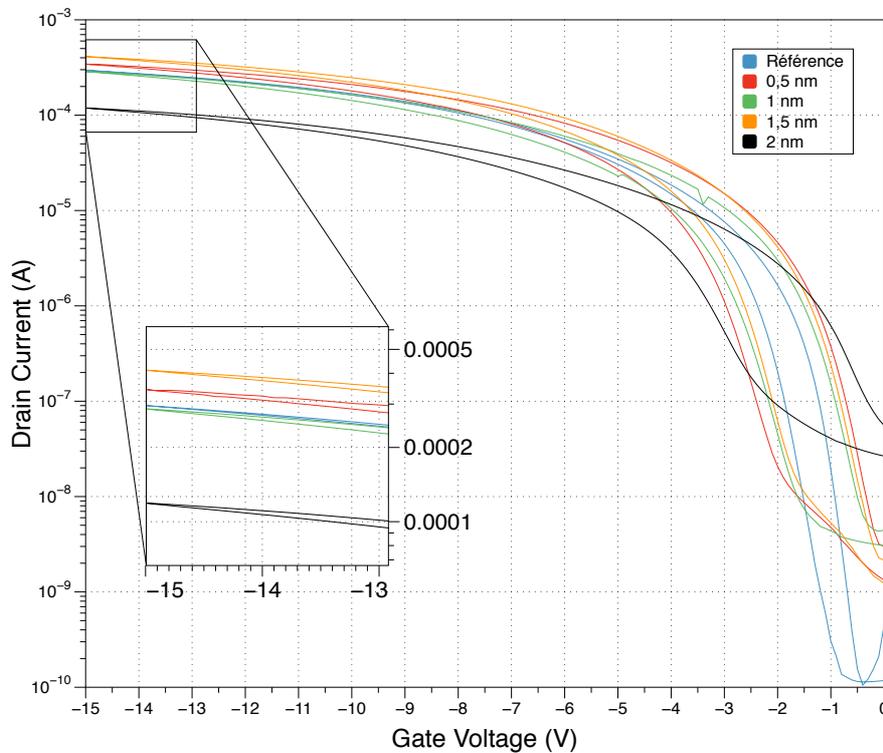


Figure V.7 : Mise en évidence de l'effet du dopage sur les propriétés électroniques de l'OLET avec la comparaison des courbes de transfert avec $V_{ds} = -15V$ des OLETs avec différents dopages, en encart le détail des maximums de courant

La première preuve de dopage est visible en observant le courant off. Il est de l'ordre de 0,1 nA pour la référence, ce qui est cohérent avec la moyenne des références. Dès que le dopage commence, ce courant off est décalé d'au moins un ordre de grandeur, allant même jusqu'à deux ordres et demi dans le cas du dopage avec 2 nm de dopant. Ce décalage de courant off est dû à l'ajout de charges libres dans le canal avant même la polarisation de la grille. D'une manière logiquement liée on décale complètement le seuil d'ouverture du canal, autour de 0,6V pour la référence quand les échantillons dopés ne semblent même pas présenter de seuil.

Tableau V.2 : Recensement des courants maximums de fonctionnement relativement au dopage, la moyenne a été faite sur une quinzaine d'OLETs par échantillon

Dispositif	Référence	0,5 nm	1 nm	1,5 nm	2 nm
Courant Max (mA)	0,29 ± 0,06	0,3 ± 0,05	0,25 ± 0,06	0,35 ± 0,06	0,19 ± 0,4

En ce qui concerne les maxima des courants de drain, ils sont présentés dans le tableau V.3. Sur cette figure de mérite, l'effet du dopage n'est par contre pas marqué. Les courants de la référence sont cohérents avec la moyenne des OLETs obtenus précédemment. En ce qui concerne les évolutions de courants avec le dopage, il est difficile d'établir une tendance. En effet, les amplitudes des écarts-types sont telles qu'il est difficile d'y voir un effet clair sur l'augmentation des courants maximums de fonctionnement. Ainsi, même si l'on suspecte une légère hausse de ce courant maximum avec le dopage, cette augmentation n'est pas significative. L'épaisseur de 2 nm semble quant à elle entraîner une légère baisse des courants maximums.

Une hypothèse sur l'origine de ce comportement peut être fournie grâce à l'observation des courbes de transfert. On note l'apparition d'une augmentation de l'hystérèse avec l'épaisseur de dopant qui grandit. Cette constatation est contraire avec les résultats classiques de dopage de transistor. En effet, les hystérèses peuvent venir de pièges de charges qui viennent de défauts de couches, morphologiques ou énergétiques. Ces pièges peuvent être comblés par un dopage léger, avec l'excédent de charges libres servant à lisser la densité énergétique des pièges. [31-32] Cela a pour effet de diminuer l'hystérèse des transistors dopés. [33-34]

Le dopage dans notre cas ne diminue pas l'hystérèse mais semble au contraire l'accroître. Il y a pourtant bien un dopage, comme l'atteste l'augmentation des courants off et les résultats dans le tableau V.3. Les éventuels pièges devraient être comblés. L'hypothèse est donc que l'introduction de F₄-TCNQ entre la couche de passivation et la couche de transport perturbe tellement la cristallisation de cette dernière que l'on inclue en grand nombre des défauts de morphologie impactant grandement la mobilité. Ainsi, même avec les charges libres ajoutées, les propriétés de transport diminuées ne permettent pas une augmentation du courant significative. **On aurait une perturbation de la cristallisation du canal avec l'ajout d'une couche de dopant en dessous de lui. Cette hypothèse n'a cependant pas pu être prouvée par des expérimentations.**

Une solution pour essayer de contourner le problème évoqué précédemment serait de réussir à cristalliser correctement la couche de transport sur la couche de passivation, et de doper ensuite cette couche active.

L'idée est alors de cristalliser la couche de transport jusqu'à l'épaisseur critique et de doper immédiatement au-dessus.

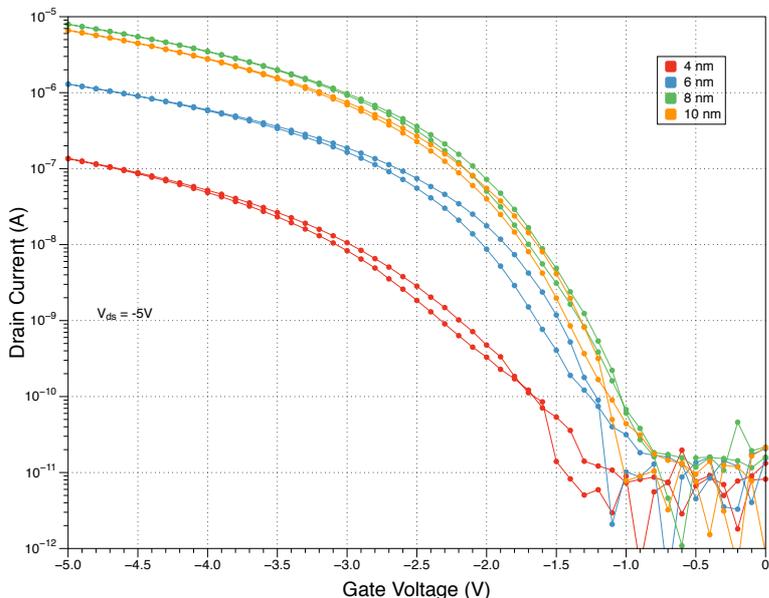
2.2.2.2 Dopage à l'épaisseur critique

L'épaisseur critique est cette épaisseur en dessous de laquelle les charges sont considérées comme faisant partie du canal du transistor. Le canal est l'objet géométrique caractérisant le flux de charges dans le dispositif, qui donc contrôle ses performances électroniques. Cette épaisseur est donc une grandeur caractérisant la taille minimale que doit avoir la couche de transport pour pouvoir afficher des performances de transport de charges optimales. Alors en laissant se déposer le matériau de transport normalement jusque cette épaisseur critique, on s'assure d'avoir un canal proprement cristallisé, donc des performances de transport optimale. On peut alors doper ce canal en déposant dessus le dopant. Pour faire cela il faut dans un premier temps trouver cette épaisseur critique.

2.2.2.2.1 Recherche de l'épaisseur critique

Cette épaisseur est donc celle à partir de laquelle les figures de mérites du transistor ne sont plus sensées évoluer car le canal a toute son épaisseur. Il faut donc comparer les courbes de transfert des dispositifs avec différentes épaisseurs de C_{10} -DNTT, et évaluer à partir de quelle épaisseur les propriétés ne changent plus. Les épaisseurs choisies pour cela sont de 4, 6, 8 et 10 nm. Des OFETs sont donc construits avec ces épaisseurs de couche actives selon la même structure que les essais OFET en chapitre II.3.2.2 avec les électrodes MoO_3/Ag . Les caractéristiques de transfert sont présentées en figure V.8, accompagnées des valeurs de mobilités de ces différents dispositifs. Les comparaisons se font à faible régime d'opération car il est suffisant pour observer les tendances et trouver déterminer cette épaisseur critique.

Tableau V.3 : Variation de la mobilité avec l'épaisseur de C_{10} -DNTT pour trouver l'épaisseur critique



Épaisseur (nm)	Mobilité ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
4	0,09
6	0,3
8	2,5
10	2

Figure V.8 : Détermination de l'épaisseur critique par comparaison des caractéristiques de transfert des OFETs à différentes épaisseurs de couches actives

Par le suivi de l'évolution des caractéristiques de transfert à différentes épaisseurs de C_{10} -DNTT, on voit que le courant maximum augmente jusque 8nm d'épaisseur, et ne semble plus évoluer au-dessus de cette épaisseur. Il n'a pas été forcément pertinent d'étudier au-dessus

de ces épaisseurs car le courant maximum à 8 et 10 nm est similaire aux OFETs contenant une couche de 20 nm. Il en va de même pour l'allure générale de la courbe. Les mobilités de saturation viennent confirmer ces observations, en augmentant jusque 8 nm et en stagnant au-delà. La légère baisse n'est pas significative selon nous. Il semble donc que les bonnes propriétés de l'OFET, similaires à celles d'une couche de 20 nm soient déjà établies avec 8 nm. Il semble alors que l'épaisseur critique soit de 8 nm.

Pour confirmer cette première étude, un suivi de la morphologie de la couche en fonction de son épaisseur est mené. On a donc en figure V.9 les images AFM des couches de C₁₀-DNTT déposées sur polystyrène à différentes épaisseurs. On peut donc comparer la morphologie générale, et surtout l'homogénéité de la couche déposée pour confirmer les résultats de l'étude électrique.

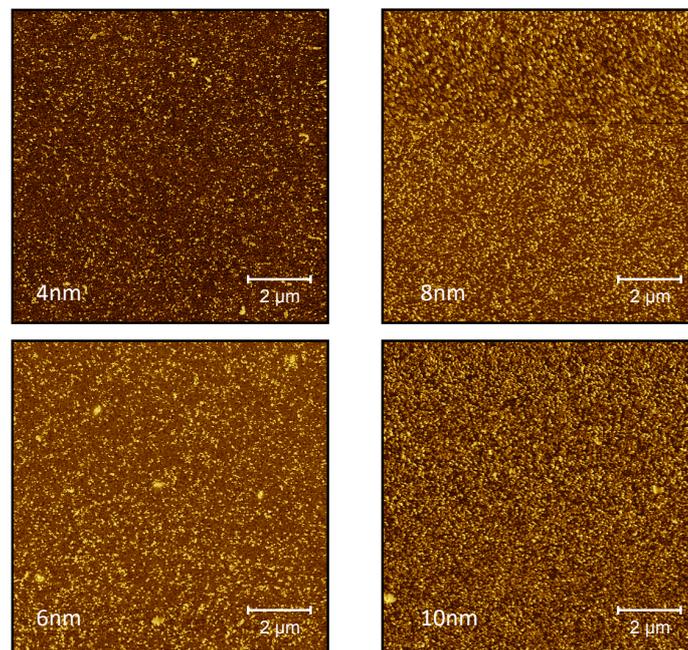


Figure V.9 : Comparaison des images AFM des couches de C₁₀-DNTT à différentes épaisseurs pour déterminer l'épaisseur critique

Il est clair d'après les images que les couches avec 4 et 6 nm d'épaisseur présentent des inhomogénéités. On voit les grains de cristallisation, mais ils ne sont pas présents partout. À 8 nm on distingue une couche bien plus homogène. Les grains sont de la même taille en moyenne et semble disposés de manière à recouvrir toute la surface. La couche à 10 nm semble peut-être légèrement plus homogène, mais rien de significatif. Cette étude morphologique semble donc montrer une homogénéité atteinte pour 8 nm environ, ce qui confirme les précédents résultats donnés par les figures de mérite des OFETs.

De ces deux études parallèles, **on peut donc considérer 8 nm comme l'épaisseur critique de la couche de C₁₀-DNTT**. C'est donc à cette épaisseur, lorsque le canal est proprement cristallisé, que le dopage est essayé.

2.2.2.2 Dopage à l'épaisseur critique

L'épaisseur de dopant choisie pour cette étude est de 1 nm. C'est l'épaisseur qui semblait donner les meilleurs résultats d'après les essais de conductivités. Ce nanomètre de F₄-TCNQ est donc déposé sur les 8 nm de C₁₀-DNTT. 12 nm du matériau de transport sont ensuite déposés par-dessus pour compléter les 20 nm habituels de la couche active. Les OLETs sont ensuite caractérisés. La comparaison des caractéristiques de transfert entre dispositif dopé et référence est donnée dans la figure suivante (figure V.10) :

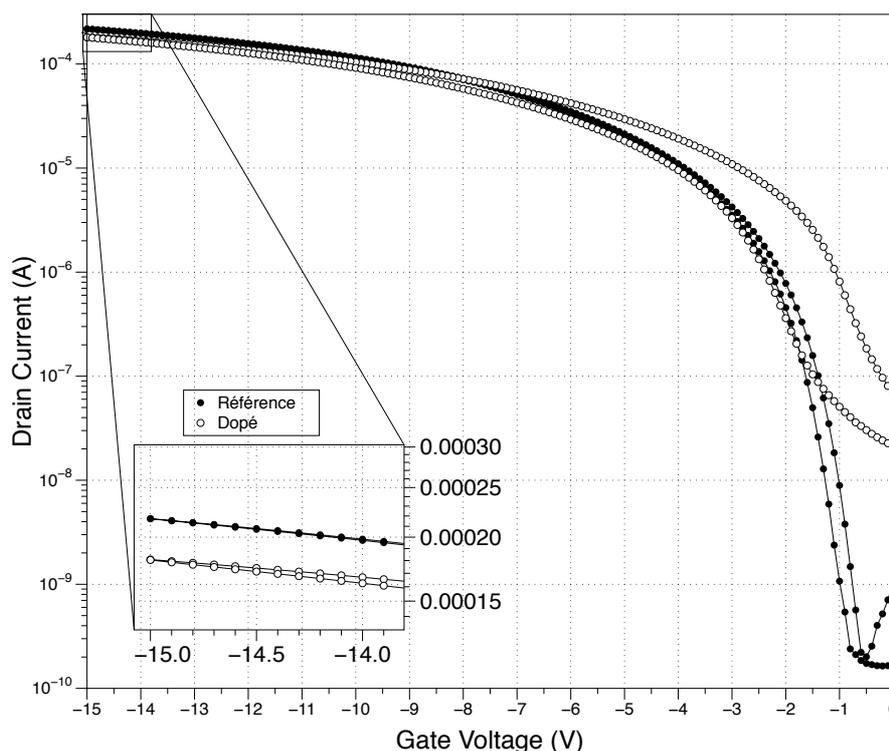


Figure V.10 : Mise en évidence de l'influence du dopage à l'épaisseur critique avec les caractéristiques de transfert avec $V_{ds} = -15V$ de l'OLET référence et dopé à l'épaisseur critique, en encart les courants de drain maximums

Le comportement électronique des références est là-aussi cohérent avec les références habituelles, on note une très faible hystérèse et une bonne commutation. Le comportement du transistor dopé est assez caractéristique aussi, avec un courant off très décalé, d'au moins deux ordres de grandeur par rapport à la référence. On introduit donc bien des charges libres par le dopage à l'épaisseur critique. On observe par contre une hystérèse qui n'est pas réduite. Les courants de fonctionnement maximums (tableau V.4), à nouveau, ne semblent pas être fonction du dopage. Ils sont, pour les deux architectures, dans les ordres de grandeurs des références. On a tout de même une amplitude d'écart-type réduite par rapport aux dispositifs dopés précédemment. Avec la couche de dopant sous le canal, ce dernier pouvait être affecté par le moindre changement dans la couche de dopant, d'où la volatilité des performances. Ici, en laissant la couche se former jusqu'à l'épaisseur critique, on assure un canal homogène et reproductible. Donc l'ajout de la couche de dopant aura moins d'influence, d'un dispositif dopé à un autre.

Tableau V.4 : Courant maximum des OLETs référence et dopé

Dispositif	Référence	Dopé
$I_{ds,Max}$ (mA)	$0,22 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,02$

Cependant, l'objectif du dopage était de réussir à obtenir des densités de courant élevées, et il ne semble pas que cet objectif ait été atteint. Peu importe le type de dopage, qu'il soit sous le canal ou à l'épaisseur critique, les courants de fonctionnement ne sont pas plus élevés. Mais plus que ne pas avoir d'effet sur le courant, il semble que le dopage ait un effet négatif sur le comportement électronique générale, avec l'apparition d'une hystérèse. En parallèle de ces effets sur le comportement électronique, le comportement optique est aussi influencé. Il convient de l'aborder succinctement de manière qualitative.

2.2.2.3 Influence du dopant sur l'émission des dispositifs

Dans les études précédemment présentées, la luminance des dispositifs était moins bonne à chaque comparaison. Ce qui peut paraître étonnant car les courants de fonctionnement étaient quasiment les mêmes. On a donc la même densité de charge mais moins d'émission, donc moins de recombinaisons radiatives.

Une hypothèse concernant ce phénomène peut être celle d'un quenching des excitons dans la couche émissive par la diffusion des dopants.

Les OLEDs utilisant des dopants sont souvent des multicouches assez épais. On a donc une séparation spatiale entre les couches de transport de charges dopées et la couche émissive. Ce n'est pas vraiment le cas avec les OLETs, où les empilements sont généralement beaucoup plus fins. On peut alors avoir diffusion des dopants, particulièrement les petites molécules, jusqu'à la couche émissive. C'est particulièrement le cas avec le F₄-TCNQ, dont les longueurs de diffusion peuvent potentiellement atteindre quelques dizaines de nanomètres. [35] Ainsi, avec une couche de 20 nm de C₁₀-DNTT, les dopants peuvent potentiellement diffuser jusqu'à la couche émissive, conduit par le fort champ de grille.

Il existe de nombreux modèles montrant que la présence de dopant dans la couche émissive peut avoir l'effet de centre de transfert de charge amenant à des recombinaisons non radiatives. [36-37] **On peut alors supposer que la baisse de la luminescence des OLETs dopés proviennent d'une diffusion des dopants entraînant ces derniers à agir comme des centres de relaxation non radiative.**

Aucune expérimentation n'a été faite pour étudier ces potentiels effets et les prouver. Nous aurions pu envisager un suivi élémentaire du fluor par exemple, en faisant du TOF-SIMS. Cette technique est accessible sur le campus (PLACAMAT) mais les conditions expérimentales sont compliquées à mettre en œuvre quand on étudie un nouveau matériau. Il faut faire attention à ce que l'abrasion ionique ne provoque pas une diffusion des dopants aux interfaces. Par manque de temps, nous avons décidé de ne pas utiliser cette technique.

Une autre hypothèse concerne l'absorption des photons par les charges libres. Notre lumière fait aussi des aller-retours dans la couche à cause de la structure de cavité, il se peut donc qu'en arrivant au niveau du canal ou d'un site d'excès de charges libres, ces dernières absorbent les photons.

D'après les études menées pour augmenter le courant de fonctionnement, il apparaît que le dopage ne semble pas approprié. D'une part car il n'augmente pas significativement ce courant, mais d'autre part car il semble avoir un effet néfaste sur l'émission, mais aussi sur le transport en perturbant potentiellement la cristallisation de la couche de transport.

Il faut donc réussir à augmenter les courants sans les effets secondaires négatifs du dopant. Il existe plusieurs manières d'améliorer la cristallisation d'une couche déposée par évaporation. On trouve par exemple le fait de d'améliorer la surface de dépôt par le biais d'une couche de passivation ou d'un traitement de surface pour gommer les rugosités du diélectrique, surtout dans le cas d'oxyde comme celui utilisé dans notre OLET et permettre le dépôt sur une surface très plane. On trouve pour passiver des surfaces les polymères diélectriques comme déjà utilisé dans notre architecture avec le PS, mais aussi une grande variété de monocouches auto-assemblées. Ces SAM vont pouvoir aligner les énergies de surface de dépôt avec les énergies des matériaux déposés [38-39], ou encore changer la morphologie de cristallisation. [40-41] Dans notre cas, le PS agissant déjà comme une couche aplanissant les défauts de l'alumine et réduisant les pièges de surface, on ne se tournera pas vers cette méthode.

Il existe d'autres paramètres expérimentaux cruciaux influençant la croissance des couches organiques évaporées. L'un d'entre eux, déjà abordé, concerne la vitesse de dépôt. Ce paramètre, comme nous l'avons vu, sur une gamme assez large de vitesse de dépôt, ne semble pas influencer significativement la couche de C₁₀-DNNT. Un autre paramètre influençant la thermodynamique de croissance de cristaux est la température. **En évaporant la couche active sur un substrat à une température différente de la température ambiante, on modifie la morphologie.** C'est une technique déjà mise en place dans les dispositifs nécessitant des bonnes propriétés de transport, comme en OPV pour améliorer les efficacités [42] mais surtout dans les transistors. [43-45] C'est donc cette méthode qui est choisie pour essayer d'améliorer les propriétés de transport du C₁₀-DNNT.

2.3 Dépôt du C₁₀-DNNT sur substrat chaud

2.3.1 Choix de la température du substrat

Plusieurs études montrent qu'il existe une température optimale du dépôt de la couche et qu'au-delà de cette température les performances s'en trouvent diminuées. [46-47] Une étude a été réalisée sur l'évolution des performances d'un OFET à base de C₁₀-DNNT dont la couche a été évaporée sur des substrats à différentes températures. Cette étude, menée par l'équipe de Klauk, montre une gamme optimale de température pour le substrat entre 60 et 80°C (figure V.11). [48] Comme pour d'autres semi-conducteurs, la mobilité après cette gamme optimale ne plafonne pas, mais diminue. Ils ont attribué ce comportement au fait qu'en dessous de cette gamme optimale, l'énergie thermique est insuffisante pour amener de l'ordre à longue distance dans le matériau, et qu'au-dessus le transport est limité par manque de connexions inter-grains dû au mauvais mouillage des molécules sur le substrat

trop chaud. Ils ont imagé les couches aux différentes températures et les défauts de couches, notamment à hautes températures, semblent étayer leurs hypothèses.

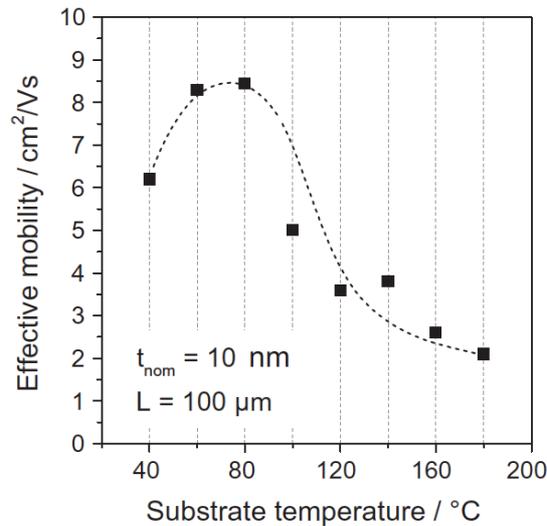


Figure V.11 : Évolution de la mobilité d'une couche de C₁₀-DNTT avec la température du substrat et mise en évidence de la gamme optimale de température [48]

Il faut donc a priori se placer dans cette gamme pour obtenir les meilleures mobilités. Dans notre architecture, le C₁₀-DNTT se place sur le PS. Le PS est un polymère qui a une transition vitreuse moyenne autour de 95°C. Mais en couche mince, il peut montrer des changements de phase plus précoces et influencer la morphologie des couches supérieures. [49] Pour ne pas se trouver trop près de la T_G du PS tout en restant dans la gamme optimale de température, **il est décidé que le substrat sera chauffé à 65°C.**

2.3.2 Caractérisation des OLETs avec une couche de transport déposée sur substrats chauds

Il est à noter que pour cette étude, étant arrivé à court de matériau, l'origine du C₁₀-DNTT provenait d'une autre synthèse que pour toutes les études précédentes. Le matériau est une molécule de synthèse en laboratoire, elle ne vient pas d'une entreprise, il se peut donc que la pureté ne soit pas exactement la même par rapport au matériau précédent. C'est pour cela que les références de comparaison sont systématiquement des références fabriquées en parallèle du lot d'étude.

Ainsi deux lots d'OLETs sont fabriqués, la référence et le jeu d'étude, avec pour seule différence la température des substrats, 65°C, pour le jeu d'étude. La comparaison des courbes de transfert est donnée en figure V.12. Seul l'allure est donnée car les deux dispositifs présentent la même hystérèse, d'une valeur d'environ $\Delta V = 1V$. L'allure-retour n'est donc pas essentiel à présenter car il n'apporte pas d'informations supplémentaires. Cette hystérèse dans le cas du dispositif référence qui était inexistante avant peut trouver son origine dans le changement de lot de synthèse du matériau. À nouveau les caractéristiques ne sont présentées que pour les hauts modes d'opération, les courbes au faible mode sont présentes en annexe 5. Les paramètres transistors sont aussi présentés en annexe 6 pour les caractérisations au faible mode.

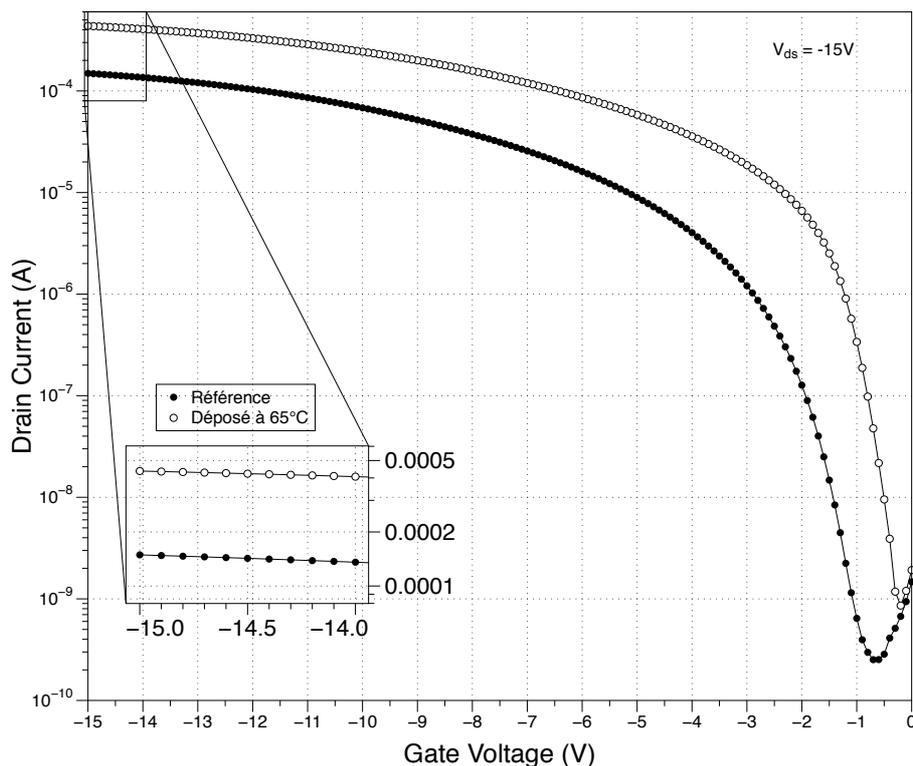


Figure V.12 : Mise en évidence de l'effet du dépôt à 65°C du C₁₀-DNTT avec les caractéristiques de transfert avec $V_{ds} = -15V$ des OLETs référence et avec la couche de transport déposée sur substrat chaud, en encart les courants de fonctionnement maximums

Dans un premier temps, les différences sur le comportement électrique des OLETs sont assez significatives.

Il est possible d'observer une tension de seuil plus basse pour l'OLET avec le substrat à 65°C que pour la référence, avec $V_{th,Ref} = (1,2 \pm 0,1) V$ contre $V_{th,65^\circ C} = (0,5 \pm 0,2) V$. On a donc un canal plus facilement ouvert, ce qui correspond généralement à des morphologies plus adéquates au transport de charges. (Moins de défauts de structures par exemple, donc meilleure cristallisation) Les mobilités aussi sont différentes en fonction du dépôt (tableau V.5). On a une mobilité qui est plus d'une fois et demi plus élevée pour les OLETs optimisés. Ce rapport est cohérent avec l'étude de l'équipe de Klauk. Le dépôt du C₁₀-DNTT a donc bien un effet sur les propriétés de transport de la couche et donc sur les paramètres de l'OLET. Cette augmentation de mobilité est intéressante dans le cadre d'une application laser, où des bonnes mobilités de charges sont espérées pour donner des gains importants (dans le cadre d'un équilibre des mobilités de charges). [50]

Table V.5 : Figures de mérites des OLETs référence et avec couche de transport déposée sur substrat chaud, statistiques réalisées sur une quinzaine d'échantillon

Dispositif	Référence	OLET Optimisé
Courant Max (mA)	0,1 ± 0,03	0,4 ± 0,1
$\mu_{saturation} (cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$	3 ± 1	5 ± 2

En ce qui concerne l'augmentation des courants pour espérer une augmentation des densités de courant, là aussi l'optimisation a eu un effet. Le courant des OLETs avec le C₁₀-DNTT déposé sur substrat chaud est quatre fois plus élevé que celui de référence. Ce courant de référence est légèrement plus faible que les moyennes des références précédentes. Cette variation peut venir du changement de lot de C₁₀-DNTT. Il semble donc cette fois que l'optimisation a effectivement augmenté le courant maximum de fonctionnement des OLETs.

Ces observations sur le comportement électronique sont cohérentes avec les études morphologiques. Les images AFM des surfaces des couches de C₁₀-DNTT déposées sur substrats chaud montrent des grains répartis de manière plus homogènes, et surtout une RMS très diminuée valant autour de 0,2 nm (figures en annexe 7).

Deux réserves sont toutefois émises. **Les courant présentés par les OLETs optimisés, s'ils sont bien plus élevés que ceux des références, restent trop faibles pour présenter des augmentations considérables des densités de courant.** Ce résultat est donc prometteur dans l'application de cette méthode d'optimisation afin d'obtenir des courants de fonctionnement élevés, mais pour le moment pas suffisant pour avoir les densités de courant souhaitées. La seconde limite des résultats est plus ennuyeuse dans le cadre de notre objectif d'émission laser, elle concerne l'influence négative de cette augmentation de courant sur l'émission de l'OLET.

2.3.3 Limites de la méthode d'augmentation des densités de courants

Les deux lots d'OLETs présentent des maxima d'émission décalés l'un par rapport à l'autre. Ce décalage est dû au phénomène de cavité. En déposant le C₁₀-DNTT sur substrat chaud on modifie l'épaisseur effective de la couche par rapport à la valeur nominale de 20 nm mesurée par la microbalance à quartz. Cette différence est estimée au profilomètre mécanique à environ 20% de l'épaisseur nominale.

A cause de cette différence d'émission, les émissions des deux jeux doivent être comparées en puissance optique. On trouve donc pour **la référence** une puissance optique **maximum** de **(33 ± 7) μW.cm⁻²**, contre **(12 ± 4) μW.cm⁻²** pour **les dispositifs optimisés**. L'augmentation du courant semble donc apporter une diminution des propriétés d'émission maximale de l'OLET.

Aucune réponse n'a été apportée pour expliquer cette baisse dans les émissions des dispositifs avec la couche de transport déposée sur substrat chaud. Cependant une hypothèse peut être faite sur l'influence de l'injection des électrons grâce à l'observations de la comparaison des courbes de transfert des OLETs de référence et optimisés donnée en annexe 8.

En étudiant les courbes de transfert on voit que les OLETs optimisés présentent un seuil optique plus faible d'au moins 1V par rapport aux références. En dessous de $V_g = -8V$, l'OLET optimisé a une puissance optique supérieure à celle de la référence, en cohérence avec les courants de drain plus élevés d'un ordre de grandeur. Le dépôt du C₁₀-DNTT à 65°C a permis d'améliorer l'émission aux faibles tensions.

Cependant après $V_g = -8V$ l'OLET de référence a une puissance optique plus élevée alors que son courant est moins important que celui de l'OLET optimisé. Or aux fortes tensions négatives de grille, l'injection des électrons depuis le drain est moins facilitée. C'est ce facteur qui semble être limitant pour la puissance optique de l'OLET optimisé, quand l'OLET de référence ne

semble pas présenter de problèmes d'injection. Cependant l'origine de cette différence n'a pas été expliquée et doit encore être étudiée pour profiter des améliorations apportées par le dépôt à chaud de la couche de transport.

L'augmentation des densités de courant, que ce soit par dopage ou optimisation de la couche de transport ne donne donc finalement pas de résultats intéressants. Les courants ne sont pas suffisamment augmentés, et l'apport de charges supplémentaires dégrade le comportement émetteur de l'OLET.

Dans la recherche d'une architecture laser pour l'OLET l'augmentation des densités de courant était la première étape pour tenter de répondre à certaines limites des dispositifs à base de composés organiques. Dans un second temps, il est pertinent de s'intéresser aux matériaux émetteurs pour obtenir les propriétés laser.

3. Améliorer les propriétés optiques de l'OLET

3.1 Les émetteurs laser – Limitations

Il existe une large gamme d'émetteur organiques pouvant servir comme milieu à gain dans un laser. On trouve parmi ces émetteurs les polymères fluorescents ou encore les oligomères. Nous nous intéressons particulièrement au cas des petites molécules. Comme il a été décrit plus tôt dans ce chapitre, il existe une limitation assez importante sur les petites molécules particulièrement, il s'agit de quenching de concentration. Ce mécanisme apparaît aux grandes concentrations de colorant, d'autant plus alors dans les couches minces de colorant. C'est pourquoi la plupart des lasers utilisant des colorant organiques fonctionnent sur le principe d'un système matrice/invité.

3.2 Méthode Host-Guest

Les premiers lasers utilisaient les colorants organiques en solution. Les premiers essais pour obtenir des lasers optiquement pompés à l'état solide ont simplement consisté à prendre ses colorants efficaces en solution et à les déposer en couches solides. Les résultats n'ont pas été concluants à ces hautes densités de présences moléculaires à cause du quenching de concentration déjà mentionné. La solution pour contourner ces problèmes de concentration a été de « diluer à l'état solide » les colorants dans une matrice, à la condition que celle-ci soit transparente à la longueur d'onde de la pompe et à la longueur d'onde d'émission du colorant laser. Les matériaux adaptés sont donc naturellement les diélectrique, transparents dans le visibles, et stable thermiquement et mécaniquement. Ces matrices, dites passives, sont alors autant des composés organiques, avec les plus fréquentes étant le PS ou le PMMA [51], que des composés inorganiques comme des verres. [52]

La photophysique et le principe d'une architecture G/H sont donc abordés dans une première partie. Le choix des matériaux pour ce H/G est ensuite justifié et les essais d'intégration à l'OLET présentés.

3.2.1 Principe physique du système Host-Guest

Pour une **matrice passive**, son rôle est **d'espacer les molécules** pour diminuer les interactions entre elles. Cette matrice étant normalement transparente à la pompe et à l'émission, le colorant peut collecter la pompe et commencer un cycle d'émission. Son rôle n'est donc que de séparer spatialement les molécules.

On trouve cependant un autre type de **matrice, dite active**. Cette matrice n'est pas juste là pour séparer les chromophores mais **joue un rôle dans la photophysique**. [53]

Avec ce type de matrice, l'émission a lieu en 3 étapes différentes :

- Absorption de l'énergie de la pompe par la matrice à grande bande interdite et création des excitons dans la matrice (figure V.13, 1) (dans le cas d'un laser électriquement pompé, les charges sont injectées directement dans la matrice)
- Transfert de cette énergie sous forme d'un procédé Förster. C'est à dire que le matrice va rayonner et le colorant invité à plus petite bande interdite va absorber ce rayonnement. Le colorant se retrouve alors excité (figure V.13, 2).
- Le colorant se déexcite en émettant (figure V.13, 3).

On comprend alors que pour réussir ce type de système il existe des conditions sur les propriétés d'absorption et d'émission de la matrice et du colorant. Le spectre d'émission de la matrice et le spectre d'absorption du colorant doivent suffisamment se recouvrir pour permettre une interaction optimale, et donc un meilleur transfert Förster.

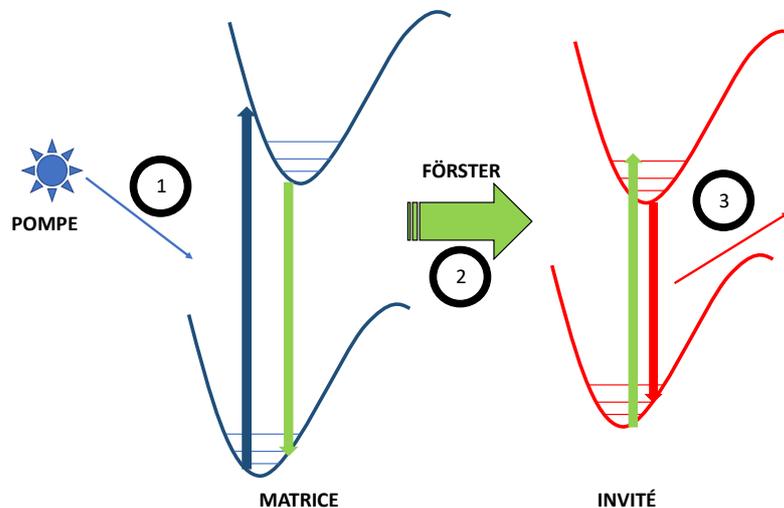


Figure V.13 : Schéma du principe physique de l'émission d'un système H/G

Ce système présente des avantages en plus de simplement espacer les molécules émettrices, il permet de séparer clairement l'absorption et l'émission du système. Le déplacement de Stokes d'un système émetteur n'est pas toujours suffisant pour espérer éviter de la réabsorption propre, un système H/G permet de réduire cette réabsorption. On observe donc un système qui fonctionne sur 4 niveaux, exactement comme requis pour un milieu à gain pertinent. Enfin, la matrice active peut être un OSC, ce qui permet d'avoir d'améliorer le transport de charges là où les matrices passives, souvent des diélectriques, ne le facilite pas.

Dans le cadre d'un laser non plus optiquement mais électriquement pompé, cela a son importance.

Pour toutes ces raisons, dans le cadre d'une application à un laser, un système H/G permet une forte concentration de dopant sans quenching de concentration, une plus grande stabilité du laser et une ajustabilité des paramètres du laser grâce au choix des matériaux pour le H/G. [53]

Il existe une multitude de ces systèmes H/G, mais il y en a un qui est un archétype de ces complexes et qui va tout particulièrement nous intéresser, le système **Alq₃/4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)**.

3.2.2 Le système Alq₃/DCM

La première apparition de l'utilisation d'une couche mince d'Alq₃ dopé par le DCM remonte à 1989 et son utilisation dans un OLED. Le procédé H/G pour améliorer les luminescences est alors un procédé déjà connu et expérimenté pour des molécules organiques, avec l'exemple courant de l'anthracène dopé par le tétracène, où l'on voit l'émission du milieu se déplaçant du bleu caractéristique de l'anthracène au vert du tétracène pour être amélioré, preuve d'un transfert énergétique efficace entre les deux molécules. [54] L'OLED utilisant l'Alq₃ dopé au DCM présente des rendements quantiques presque deux fois supérieurs aux OLEDs utilisant juste l'Alq₃. [55]

La première application de ce mélange pour observer un comportement laser a été faite par Dodabalapur et al. en 1997. Ils ont appliqué un mélange Alq₃-DCM (**de 0,2 à 2% molaire**) sur un substrat de quartz et l'ont pompé optiquement. Ils observent alors que sous une intensité seuil de pompe, seule l'émission spontanée du DCM (avec une légère contribution de l'Alq₃) est observée. À partir d'une certaine puissance de pompe, une ASE est observée, avec des pertes optiques très faibles grâce au grand décalage de Stokes entre absorption de l'Alq₃ et émission du DCM. [56] Ils ont ensuite appliqué ce mélange sur un Distributed Bragg Reflector (DBR) pour obtenir un comportement laser. Ils observent pour ce système un seuil de quelques $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ à partir duquel un comportement laser est observé. Ces résultats ont été confirmés la même année par l'équipe de Kozlov. Leur étude montre une couche du mélange (**à 2,5% en masse de DCM**) déposée sur un substrat InP/SiO₂ présentant une émission laser après pompage optique d'une énergie supérieure à $1,2 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et présentant une efficacité de 30%. [57] Ils ont même réussi à augmenter l'efficacité jusque 70 % en confinant optiquement et électroniquement la couche H/G entre deux couches de Alq₃. Ils ont finalement réussi à diminuer encore ce seuil de pompe en diminuant l'épaisseur de la couche H/G à 5 nm pour tenir compte de la faible diffusion des trous dans la couche de mélange Alq₃-DCM, estimée à 10 nm. Ainsi, le seuil baisse jusque $1 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qu'ils ont estimé être équivalent à une densité de courant de $100 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec la même architecture utilisée pour le laser pompé électriquement. Comme dit précédemment cette valeur est certainement sous-estimée mais elle reste encourageante pour faire du système Alq₃-DCM un potentiel milieu à gain pertinent pour un laser électriquement pompé.

Depuis ces premières observations des propriétés d'électroluminescence et d'émission laser, le mélange Alq₃-DCM a été souvent étudié et utilisé.

Dans le cadre de ce travail de thèse, ce système présente plusieurs avantages. D'abord comme on vient de le voir, il est prouvé qu'il est un milieu pertinent pour l'utilisation dans des recherches sur les milieux laser. Enfin, d'un point de vue pratique, il utilise l'Alq₃, qui est le

matériau émetteur de la structure OLET de référence. L'intégration du système H/G ne demandera donc pas de travail particulier du point de vue de ce matériau. C'est donc cette couche H/G qui est choisie pour étudier l'impact du quenching de concentration sur l'émission d'un OLET mais aussi pour étudier l'intégration d'un système avec matrice dans notre OLET.

On s'intéressera dans un premier temps à la molécule de DCM, et à son intégration dans un OLET. On verra ensuite les différences apportées par l'ajout d'une matrice d'Alq₃ au comportement du DCM dans l'OLET.

3.3 Les OLETs avec DCM comme matériau émetteur

3.3.1 La molécule DCM

Le DCM est un émetteur de première génération avec lequel les premières OLEDs rouges ont été fabriquées via le système H/G avec l'Alq₃. Il existe en réalité deux dopants DCM, appelé DCM 1 et DCM 2, et différenciés par leur groupement fonctionnel donneur sur le pyrane. Il s'agit d'un groupement avec un styryl et une amine pour le DCM 1 (figure V.14 a), et un groupement avec un ényle suivi d'un julolidine pour le DCM 2 (figure V.14, b). Dans ce travail de thèse, c'est le DCM 1 qui est utilisé car c'est celui qui présente les meilleures efficacités quand il est regroupé dans un H/G avec l'Alq₃. Ce DCM provient de chez Sigma-Aldrich.

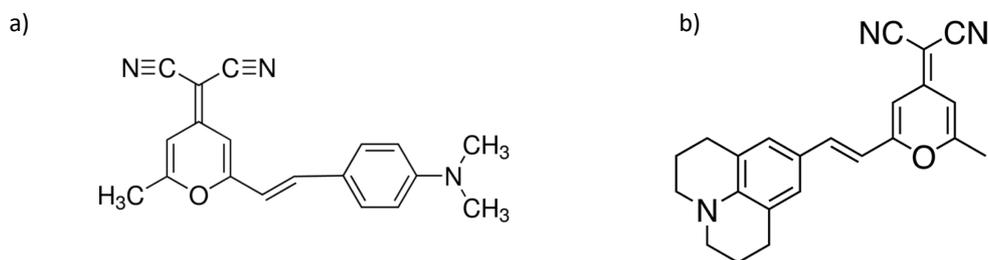


Figure V.14 : Les structures moléculaires du a) DCM 1 et b) DCM 2

Le spectre de photoluminescence est réalisé sur une couche mince évaporée de DCM. (Figure V.15) Le spectre montre une émission dont le maximum est à 650 nm ce qui est assez décalé dans le rouge par rapport à la grande majorité de la littérature qui donne des spectres entre 600 et 620 nm.

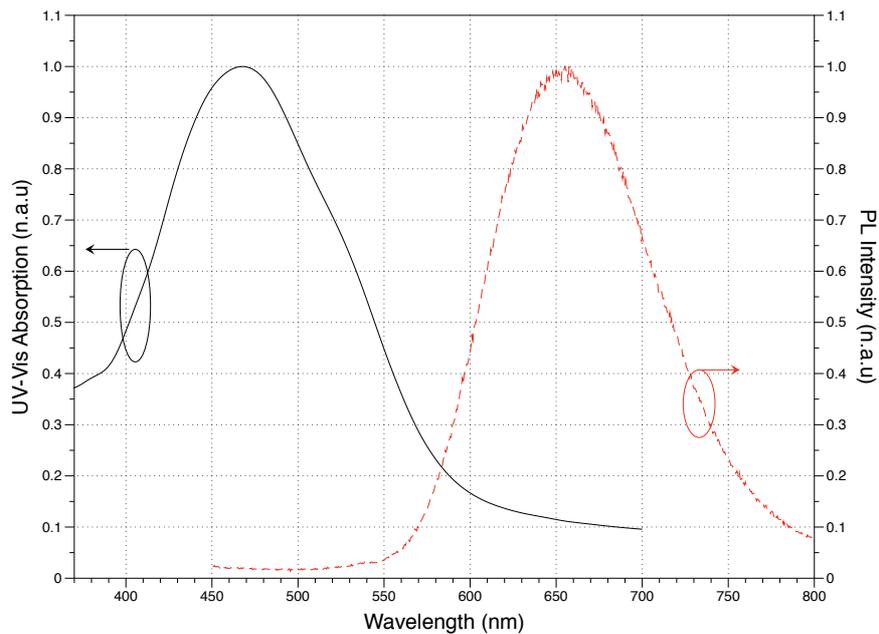


Figure V.15 : Mise en évidence du décalage de Stokes du DCM avec la présentation des spectres de PL et d'absorption du DCM pour la mise en valeur du déplacement de Stokes

Un fait intéressant sur les propriétés photophysiques du DCM est que le déplacement de Stokes du DCM est particulièrement grand pour une molécule organique, comme le montre la comparaison avec le spectre d'absorption d'une couche mince de DCM (figure V.15). Ce décalage conséquent permet de limiter considérablement les phénomènes de réabsorption. Le DCM est alors intégré à notre structure de référence en tant que couche active.

3.3.2 L'OLET avec DCM comme émetteur

Pour évaluer les propriétés d'électroluminescence du DCM, un OLET de référence est fabriqué avec le DCM à la place de l'Alq₃ comme couche émettrice.

Les résultats des caractérisations donnent des propriétés électroniques similaires à l'OLET de référence fabriqué pour la comparaison malgré les propriétés de transport moins efficace du DCM. L'électroluminescence du dispositif ne permet par contre pas d'obtenir le spectre EL, étant trop faible. Il est donc à nouveau impossible d'obtenir une valeur quantitative sûre de l'émission de l'OLET. Les photographies de l'OLET en fonctionnement donnent pourtant un aperçu clair de l'émission dont la couleur est cohérente avec le spectre de PL de l'émetteur. (Figure V.16) De plus, en observant l'image, la faiblesse de l'émission ne vient pas tant de l'émission elle-même que de la surface de rayonnement qui est très faible et donc difficilement analysable pour la fibre optique sans bruits. Il est donc probable qu'avec un meilleur outillage d'analyse, en rapportant à la surface, la puissance optique de l'OLET ne soit pas si faible.



Figure V.16 : Photographie de l'OLET avec DCM en fonctionnement

Il semble néanmoins que le DCM soit limité quoi qu'il arrive par du quenching de concentration (sans parler de la non-optimisation de l'ingénierie de couche dans le dispositif qui défavorise certainement l'injection des charges). La suite du travail est donc de comparer cette émission à celle d'un système Alq_3 -DCM pour étudier l'effet de la dispersion des molécules émettrices dans la matrice d' Alq_3 au sein d'un transistor électroluminescent.

3.4 L'intégration du système H/G au dispositif

3.4.1 Étude de la couche mince, déduction du pourcentage de dopage

Le transfert résonant est un procédé qui reste efficace sur des distances de plusieurs nanomètres (typiquement entre 5 et 10 nm). Il n'est donc pas nécessaire de concentrer trop fortement la matrice en colorant. Les pourcentages typiques de la littérature dans le cas de ce système particulier sont entre **0,2 et 1% molaire**, ou **autour de quelques pourcents massiques**. Pour déterminer le ratio optimal dans notre situation, des couches minces de mélange sont fabriquées avec différents ratio de DCM, et leur PL sont comparées.

Nous travaillerons en pourcentage massique car c'est une grandeur déjà utilisée dans la littérature [57] et dont l'application est facile avec le système de mesure d'une balance à quartz. La méthode de fabrication des couches minces nous impose une limite sur la concentration minimale atteignable pour le DCM. En effet, les couches sont obtenues par coévaporation. Cela implique, pour obtenir le pourcentage de dopage, de jouer sur les vitesses respectives de dépôt de chaque matériau. Ainsi, à titre d'exemple pour obtenir un pourcentage de 10%, on évapore le DCM à une vitesse 10 fois inférieure à celle de l' Alq_3 , pour 5% ce sera 20 fois, pour 2,5% 40 fois inférieure. Cette hypothèse est vraie en prenant en compte le fait que la densité est la même pour les deux matériaux dans les réglages de notre balance à quartz. Cette équivalence n'est pas vraie dans les faits, elle induit donc une erreur mais qui sera systématique, nous travaillons donc avec cette erreur pour la simplicité expérimentale qu'elle apporte. Pour les faibles concentrations, l'équilibre entre vitesse faible du DCM et vitesse élevée de l' Alq_3 n'est pas évident à trouver. Une vitesse trop faible est peu stable donc est susceptible de varier grandement sur le temps d'expérience. Une vitesse trop élevée est délicate à utiliser car peu précise sur le contrôle de l'épaisseur finale, sans parler des risques de dommages sur la couche.

Il est donc décidé de se satisfaire d'un **dopage minimal de 2,5%, correspondant à une vitesse de 6 nm.min⁻¹ pour l'Alq₃ et donc de 0,15 nm.min⁻¹ pour le DCM**. On voit alors la difficulté de garder constante la vitesse du DCM, 0,15 nm par minute étant même très délicat à simplement mesurer par la balance. **Ainsi les ratios étudiés sont de 2,5%, 5%, 10% et 15% en masse de DCM dans l'Alq₃**. Les spectres de PL des couches minces sont ensuite réalisés en gardant les mêmes paramètres expérimentaux pour la comparaison à l'exception des spectres de DCM et d'Alq₃ qui n'ont pas été réalisés au même moment. Ces spectres de DCM et d'Alq₃ pur sont présentés à **titre indicatif** pour la comparaison spectrale et non d'intensité. La figure suivante (figure V.17) présente la comparaison des spectres associés aux différentes compositions :

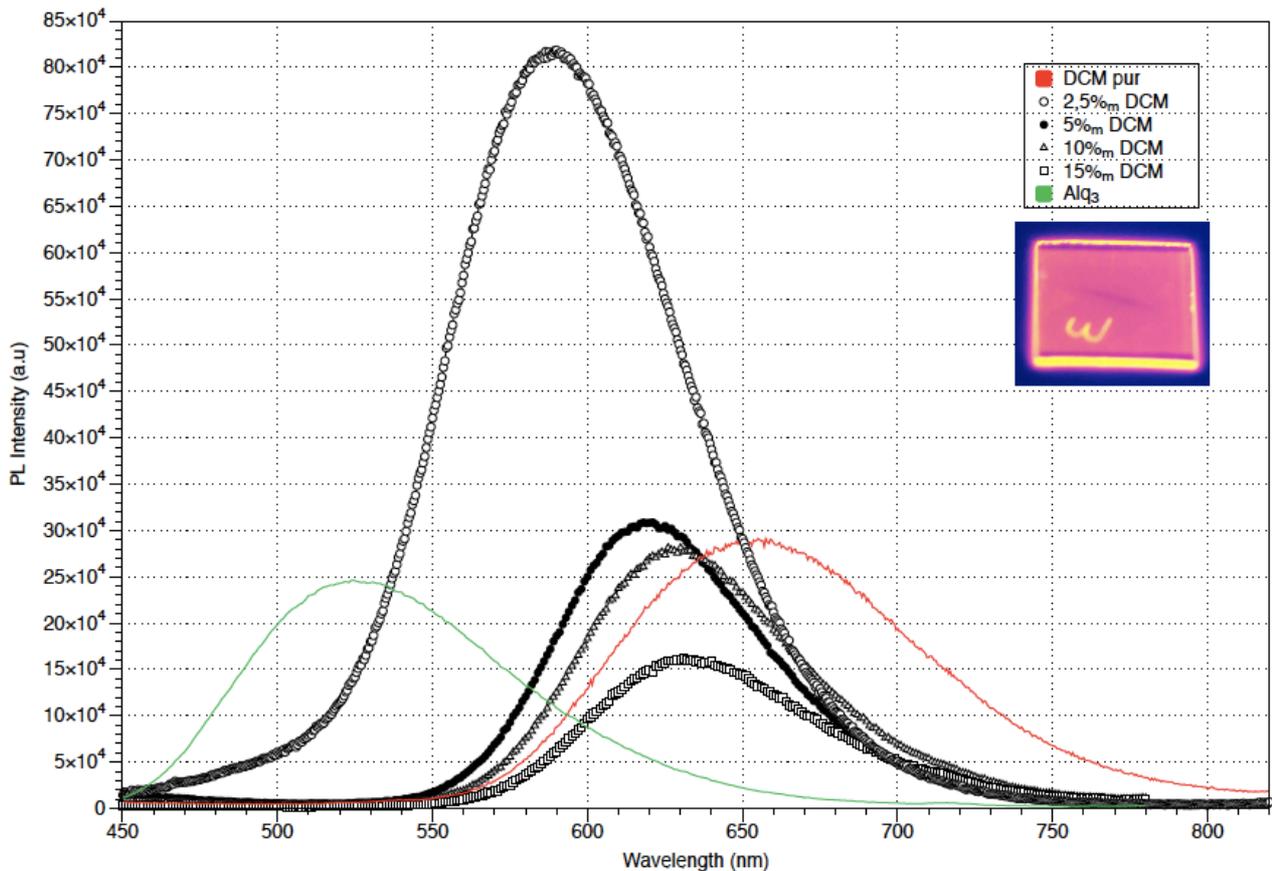


Figure V.17 : Comparaison des spectres de PL des couches minces de mélange Alq₃/DCM à différents pourcentages massiques en DCM avec les spectres de PL de l'Alq₃ et du DCM, en encart une photo d'une couche mince avec 2,5% de DCM sous lumière UV

La première observation que nous pouvons faire sur ce graphique concerne bien sûr l'intensité de ces pics de fluorescence. Plus le pourcentage de DCM dans l'Alq₃ augmente, plus la PL est faible. La couche mince avec 2,5% de DCM montre ainsi une PL plus de 2,5 fois plus intense que celle de la couche avec 5% de DCM, presque 3 fois supérieure à la couche avec 10% de DCM et enfin plus de 5 fois plus intense que celle de la couche avec 15%. Ainsi sur les pourcentages étudiés, la plus faible concentration de DCM, c'est-à-dire 2,5% est celle qui présente les meilleurs rendements de PL. Il est possible qu'en réduisant encore la concentration en DCM, le rendement de PL s'améliore, mais comme évoqué précédemment, les limites technologiques nous freinent pour cela.

L'observation suivante concerne la gamme spectrale, et particulièrement le maximum d'émission. Le pic de maximum de longueur d'onde d'émission commence à 590 nm environ pour la couche à 2,5% de DCM. Et plus ce pourcentage augmente, plus ce maximum se décale vers le maximum du DCM. Ces résultats sont encore plus visibles en annexe 9, quand les spectres sont normalisés. Ainsi, plus on dope en DCM, plus l'émission de la couche se rapproche de celle d'une couche mince pure de DCM, en réduisant la contribution de la matrice.

On observe pour 2,5% une grande part du spectre dans la gamme 500-560 nm qui n'appartient pas au spectre de PL du DCM. Il s'agit de l'émission de l'Alq₃ due à un transfert non complet de l'énergie depuis la matrice vers le colorant. Ce résultat est confirmé visuellement par la photographie en encart de la figure V.22 où l'on distingue clairement la couleur orange de l'émission. Alors assez logiquement plus on a de DCM, plus le transfert est efficace et on a donc un spectre qui se rapproche de celui du DCM.

Ce non transfert complet est déjà observé dans de nombreuses études, étant attribué à une mauvaise corrélation des énergies d'excitation des deux molécules. Certaines équipes ont même mis au point des méthodes de transfert d'énergie assisté par le biais d'une troisième molécule, comme le rubrène, et qui permet d'obtenir un spectre de PL du mélange similaire à celui du DCM seul. [58] Ce transfert incomplet ne nous gêne pas dans le cadre de ce travail de thèse car premièrement ce n'est pas la pureté de couleur qui nous intéresse, et deuxièmement des lasers et OLEDs ont été réalisés efficacement avec ce système Alq₃/DCM, il s'avère donc pertinent tel quel pour nos recherches.

C'est donc ce pourcentage de **2,5% en masse de DCM** qui est choisi pour notre structure.

3.4.2 Alq₃/DCM dans un OLET, quelques structures déjà vues

L'utilisation d'un mélange Alq₃/DCM dans un OLET a déjà été vue mais n'est pas monnaie courante. En effet, à notre connaissance, son utilisation se limite aux OLETs à 3 couches actives introduits par l'équipe de Muccini [59-60] et ensuite repris pour d'autres travaux. [61] Dans ses travaux, l'équipe de Muccini a réussi à fabriquer un OLET utilisant une couche H/G avec **3% en masse de DCM** dans la matrice d'Alq₃. Cet OLET présente alors une efficacité plus de deux fois supérieure à celle de l'OLED équivalente. On a donc bien la preuve d'une possible intégration de cette couche H/G dans un OLET et surtout de son efficacité.

Toutes ces études ont cependant été réalisées sur des OLET tricouches, avec une couche de transport supérieure et inférieure à la couche active. Nous n'avons pas vu d'application du système Alq₃/DCM dans une architecture bicouche comme la nôtre.

3.4.3 Intégration à notre structure

L'observation des performances de l'OLET peut nous donner plusieurs informations. Par exemple observer si l'espacement des molécules de DCM permet effectivement de pallier le quenching de concentration. Ou encore de voir si les rendements seront meilleurs pour cet OLET avec une couche H/G que pour les OLETs de référence avec seulement l'Alq₃ comme des précédentes études l'ont montré. [62]

La fabrication de l'OLET suit les mêmes procédés que pour la référence, à la différence que la couche émettrice de la structure n'est plus l'Alq₃ mais le système H/G avec le DCM en plus.

Les premières observations visuelles de la caractérisation des dispositifs, notamment la couleur orange de l'émission comme montré dans la figure V.18 c, montrent que le transfert d'énergie depuis l'Alq₃ jusque le DCM se fait aussi correctement. Cette couleur orange est très similaire à la PL de la couche, et elle diffère beaucoup du vert des dispositifs références montré en figure V.18 b. La différence de couleur entre les OLETs référence et avec la couche H/G ne peut venir que de l'effet du système H/G dans la mesure où le procédé de fabrication est commun entre les deux jeux, donc les différences systémiques d'épaisseur ne peuvent pas provoquer un effet de cavité décalant à ce point l'émission.

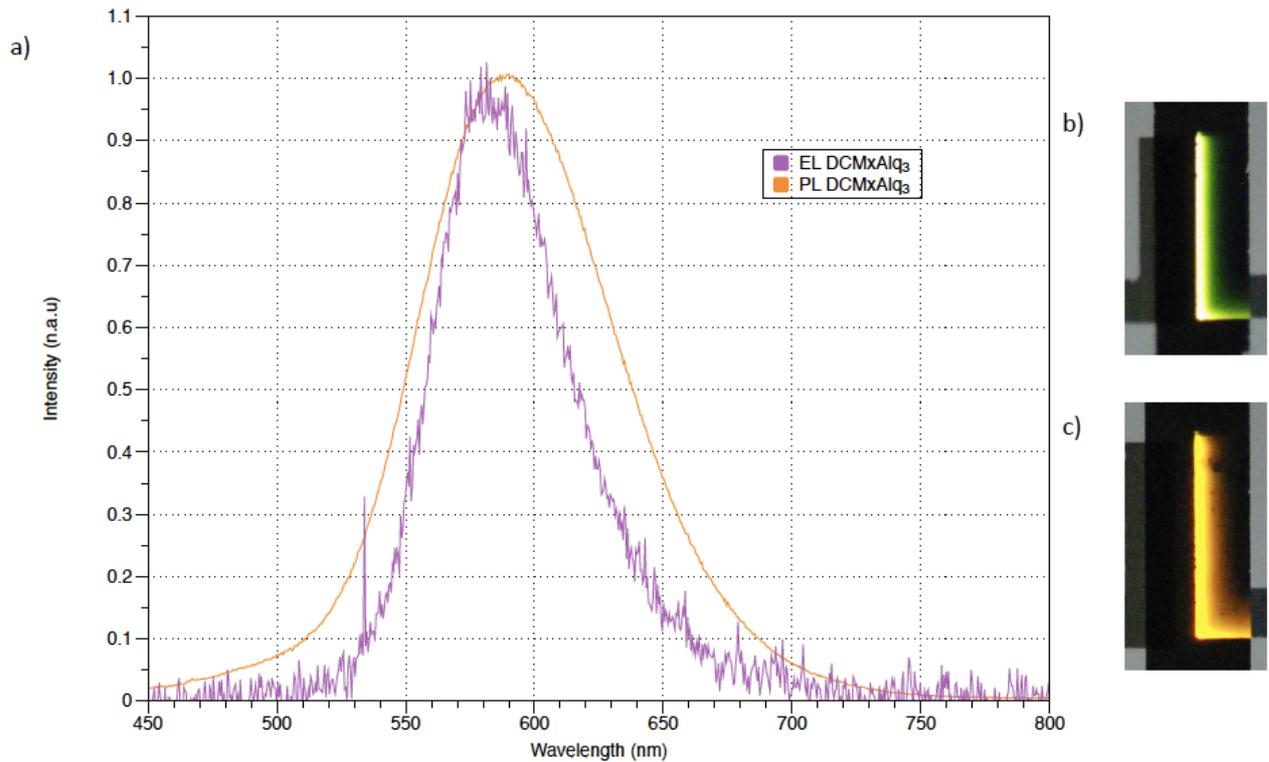


Figure V.18 : a) Comparaison de la PL du système Alq₃/DCM et de l'EL d'un OLET avec ce même système en couche émissive et photographie de l'émission des OLETs b) de référence et c) avec la couche H/G

Ces résultats sont tout de même confirmés par le spectre EL présenté dans la figure V.18 a. On observe assez étonnamment un spectre d'électroluminescence similaire à la PL de la couche émissive, on a donc un effet de cavité qui est peu prononcé pour ce système. On note ainsi un léger déplacement du maximum d'émission et un rétrécissement du spectre, mais pas de décalage significatif de ce dernier.

En ce qui concerne la description quantitative de l'émission des OLETs, les puissances optiques sont obtenues des mesures. **Les dispositifs avec la couche H/G présentent une puissance optique de $(23,3 \pm 9,3) \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.**

Le constat possible est donc que les OLETs avec la couche H/G émettent suffisamment pour que leur émission soit quantifiable, ce qui n'était pas le cas des transistors avec le DCM pur en couche émissive. La séparation spatiale des molécules de DCM par la matrice a donc changé le pouvoir émetteur du colorant.

Cette augmentation vient probablement d'une combinaison de deux phénomènes. Le premier est la diminution du quenching de concentration grâce à la dispersion dans la matrice, assurée par le faible pourcentage de DCM. Le deuxième phénomène concerne le transfert entre matrice active et colorant, qui piègent les charges sur le matériau à faible gap et augmente son taux de recombinaison radiative.

Il est aussi pertinent de s'intéresser aux performances de l'OLET avec un système H/G intégré par rapport à celles de l'OLET référence. **La puissance optique moyenne calculée pour les OLETs de référence est de $(18,5 \pm 9,6) \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.** Les OLETs optimisés présentent donc une meilleure puissance d'émission que les références.

Cette différence de quantification d'émission caractérisée en puissance est intéressante quand on la compare à la différence de luminance. Le spectre d'EL des OLETs optimisés étant proche de la PL de la couche Alq₃/DCM, des OLEDs sont fabriquées pour étalonner le photodétecteur en $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ pour l'émission du H/G. Après cet étalonnage les émissions des OLETs avec H/G sont mesurées en luminance. Les résultats donnent une luminance de près de $200 \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ pour les OLETs Alq₃/DCM, contre $350 \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ pour la référence. On constate donc qu'en exprimant l'émission en luminance, les références émettent plus intensément, alors qu'en exprimant l'émission en puissance, c'est cette fois les OLETs avec le système matrice-invité qui émettent plus intensément.

Cette différence de puissance, d'environ $5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ n'est pas très importante et des OLETs de référence ont déjà atteint des meilleures performances. Cependant en comparaisons des références faite pour l'occasions c'est encourageant. Ainsi en optimisant le dépôt de la couche de mélange, et notamment les concentrations en DCM, on peut espérer améliorer cette différence.

D'un point de vue électronique, les courants de fonctionnement des OLETs avec la couche de Alq₃/DCM (0,1 mA) sont quasiment les mêmes que ceux des OLETs références (0,13 mA). **Avoir une matrice active a donc permis**, en plus de faciliter le transfert vers le colorant et de réduire les phénomènes d'absorption et de quenching, **de conserver les propriétés de transport au sein du dispositif.**

Le mélange H/G peut aussi s'avérer intéressant car il permettrait l'intégration de technique pour augmenter les densités de courant, notamment la couche de transport optimisée comme en II.2.3, dans la mesure où les états transitoires mis en jeu dans le fonctionnement de l'OLET sont ceux du DCM. De plus, la couche de mélange est une couche stable sous fort courant et forte température. Nous avons étudié les propriétés photophysique de la couche H/G **jusque 100 °C**, et les comportements sont stables, avec une modification non significative de la PL et de l'absorbance avec la température. (Voir spectres de PL et d'absorbance en fonction de la température en annexe 10)

Ainsi en utilisant la couche émettrice optimisée avec la couche de transport optimisée, les performances de l'OLET seront certainement améliorées.

4. CONCLUSION

Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude des matériaux pour leur intégration dans un OLET multicouche comme celui de notre projet pour s'approcher

d'une structure de laser pompé électriquement. Dans un premier temps, pour obtenir une inversion de population suffisante, les moyens d'améliorer les densités de courant fournies par la couche de transport de l'OLET ont été étudiés. Ainsi le dopage moléculaire de la couche a d'abord été essayé, mais l'ajout de molécules dopantes n'améliore pas les courants de fonctionnement, en plus de diminuer les propriétés de stabilité de la couche. Même la recherche de l'épaisseur critique pour y déposer le dopant pour éviter toute perturbation de la morphologie de la couche de transport n'améliore pas les propriétés électroniques du transistor. Une meilleure morphologie de la couche de transport a donc été cherchée par la méthode du dépôt sur substrat chaud. La technique permet d'améliorer les courants de fonctionnement et les mobilités du transistor, ce qui est une réussite. Mais ces améliorations ne sont pas suffisantes pour atteindre les valeurs seuils pour un gain pertinent. De plus, une baisse des propriétés d'émission est observée avec l'amélioration des propriétés électroniques. Cette baisse n'a pas pu être expliquée mais une hypothèse est faite concernant l'injection des électrons dans la structure OLET.

Alors dans un second temps, l'étude porte sur les matériaux émetteurs pertinents pour un milieu à gain. Pour obtenir un effet laser, le matériau gain doit remplir certaines conditions sur ses propriétés photophysiques. Les molécules émettrices organiques sont des matériaux qui remplissent ces conditions et peuvent être utilisés comme milieu à gain. Ces molécules en couche mince présentent un quenching de concentration qui les rend peu utilisables dans une structure laser. Alors une couche émettrice utilisant un système matrice-invité, avec un mélange Alq₃-DCM, a été utilisé pour diminuer l'influence de ce quenching de concentration et utiliser un transfert énergétique efficace de la matrice au colorant pour améliorer l'émission. Cette dernière étude est un succès, avec les OLETs optimisés présentant des efficacités améliorées par rapport aux références, ouvrant la voie à des perspectives encourageantes.

Alors pour espérer avoir une structure OLET présentant des performances remarquables, il peut être intéressant de combiner les deux méthodes d'amélioration électroniques et optiques qui ont été étudiées et qui ont fonctionné dans ce chapitre.

Références :

- [1] Maiman, Theodore H. "Stimulated optical radiation in ruby." (1960): 493-494.
- [2] R. Paschotta, article on 'transition cross sections' in the *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*, 1. edition October 2008, Wiley-VCH, ISBN 978-3-527-40828-3
- [3] Zhang, Qi, et al. "Toward Electrically Pumped Organic Lasers: A Review and Outlook on Material Developments and Resonator Architectures." *Advanced Photonics Research* 2.5 (2021): 2000155.
- [4] Tessler, N., G. J. Denton, and R. H. Friend. "Lasing from conjugated-polymer microcavities." *Nature* 382.6593 (1996): 695-697.
- [5] Knox, W. H., et al. "Optical pulse compression to 8 fs at a 5-kHz repetition rate." *Applied Physics Letters* 46.12 (1985): 1120-1121.

- [6] Soffer, B. H., and B. B. McFarland. "Continuously tunable, narrow-band organic dye lasers." *Applied physics letters* 10.10 (1967): 266-267.
- [7] Avanesjan, O. S., et al. "Anthracene crystals under intensive optical pumping." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 29.1 (1974): 165-174.
- [8] Thiery, S. « Design de matériaux hôtes à haut état triplet pour des applications dans des diodes organiques électro-phosphorescentes », Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2015
- [9] Chénais, Sébastien, and Sebastien Forget. "Recent advances in solid-state organic lasers." *Polymer International* 61.3 (2012): 390-406.
- [10] Meerheim, Rico, et al. "Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices." *Journal of Applied Physics* 104.1 (2008): 014510.
- [11] Zhang, Haoran, et al. "Polarized red, green, and blue light emitting diodes fabricated with identical device configuration using rubbed PEDOT: PSS as alignment layer." *Chinese Physics B* 28.7 (2019): 078108.
- [12] Yokoyama, Wataru, Hiroyuki Sasabe, and Chihaya Adachi. "Carrier injection and transport of steady-state high current density exceeding 1000 A/cm² in organic thin films." *Japanese journal of applied physics* 42.11B (2003): L1353.
- [13] Yokoyama, Wataru, Hiroyuki Sasabe, and Chihaya Adachi. "Carrier injection and transport of steady-state high current density exceeding 1000 A/cm² in organic thin films." *Japanese journal of applied physics* 42.11B (2003): L1353.
- [14] Zhang, Qi, et al. "Host Exciton Confinement for Enhanced Förster-Transfer-Blend Gain Media Yielding Highly Efficient Yellow-Green Lasers." *Advanced Functional Materials* 28.17 (2018): 1705824.
- [15] McGehee, Michael D., and Alan J. Heeger. "Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers." *Advanced Materials* 12.22 (2000): 1655-1668.
- [16] Kozlov, V. G., et al. "Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices." *Nature* 389.6649 (1997): 362-364.
- [17] Persano, Luana, et al. "Monolithic polymer microcavity lasers with on-top evaporated dielectric mirrors." *Applied physics letters* 88.12 (2006): 121110.
- [18] Granlund, Thomas, et al. "A polythiophene microcavity laser." *Chemical physics letters* 288.5-6 (1998): 879-884.
- [19] Liu, Jie, et al. "High mobility emissive organic semiconductor." *Nature communications* 6.1 (2015): 1-8.

- [20] Rienstra-Kiracofe, Jonathan C., et al. "Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations." *Chemical reviews* 102.1 (2002): 231-282.
- [21] Chiang, Chwan K., et al. "Electrical conductivity in doped polyacetylene." *Physical review letters* 39.17 (1977): 1098.
- [22] Meyer, Jens, et al. "Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications." *Advanced materials* 24.40 (2012): 5408-5427.
- [23] Ćirić-Marjanović, Gordana. "Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications." *Synthetic metals* 177 (2013): 1-47.
- [24] Duclaux, L. "Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled)." *Carbon* 40.10 (2002): 1751-1764.
- [25] Ganzorig, Chimed, and Masamichi Fujihira. "Improved drive voltages of organic electroluminescent devices with an efficient p-type aromatic diamine hole-injection layer." *Applied Physics Letters* 77.25 (2000): 4211-4213.
- [26] Jacobs, Ian E., and Adam J. Moulé. "Controlling molecular doping in organic semiconductors." *Advanced Materials* 29.42 (2017): 1703063.
- [27] Lussem, Bjorn, et al. "Doped organic transistors." *Chemical reviews* 116.22 (2016): 13714-13751.
- [28] Salzmann, Ingo, and Georg Heimel. "Toward a comprehensive understanding of molecular doping organic semiconductors." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 204 (2015): 208-222.
- [29] Duhm, Steffen, et al. "Interdiffusion of molecular acceptors through organic layers to metal substrates mimics doping-related energy level shifts." *Applied physics letters* 95.9 (2009): 223.
- [30] Kattel, Bhupal, et al. "The thickness of the two-dimensional charge transfer state at the TTF-TCNQ interface." *Organic Electronics* 48 (2017): 371-376.
- [31] Higgins, Andrew, et al. "Dopant controlled trap-filling and conductivity enhancement in an electron-transport polymer." *Applied Physics Letters* 106.16 (2015): 44_1.
- [32] Deschler, Felix, et al. "Reduced charge transfer exciton recombination in organic semiconductor heterojunctions by molecular doping." *Physical review letters* 107.12 (2011): 127402.

- [33] Liu, Albert, et al. "Control of electric field strength and orientation at the donor–acceptor interface in organic solar cells." *Advanced Materials* 20.5 (2008): 1065-1070.
- [34] Soeda, Junshi, et al. "Solution-Crystallized Organic Field-Effect Transistors with Charge-Acceptor Layers: High-Mobility and Low-Threshold-Voltage Operation in Air." *Advanced materials* 23.29 (2011): 3309-3314.
- [35] Tyagi, Priyanka, et al. "Study of 2, 3, 5, 6-tetrafluoro-7, 7', 8, 8'-tetracyanoquinodimethane diffusion in organic light emitting diodes using secondary ion mass spectroscopy." *RSC advances* 3.46 (2013): 24553-24559.
- [36] Arkhipov, V. I., E. V. Emelianova, and Heinz Baessler. "Quenching of excitons in doped disordered organic semiconductors." *Physical Review B* 70.20 (2004): 205205.
- [37] Klafter, J., and A. Blumen. "Models for dynamically controlled relaxation." *Chemical physics letters* 119.5 (1985): 377-382.
- [38] Chua, Lay-Lay, et al. "General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors." *Nature* 434.7030 (2005): 194-199.
- [39] Kobayashi, S., et al. "Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors." *Nature materials* 3.5 (2004): 317-322.
- [40] Ruiz, Ricardo, et al. "Pentacene thin film growth." *Chemistry of Materials* 16.23 (2004): 4497-4508.
- [41] Forrest, Stephen R. "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic." *Nature* 428.6986 (2004): 911-918.
- [42] Lin, Baojun, et al. "Balancing the pre-aggregation and crystallization kinetics enables high efficiency slot-die coated organic solar cells with reduced non-radiative recombination losses." *Energy & Environmental Science* 13.8 (2020): 2467-2479.
- [43] Pratontep, Sirapat, et al. "Nucleation and growth of ultrathin pentacene films on silicon dioxide: effect of deposition rate and substrate temperature." *Synthetic Metals* 146.3 (2004): 387-391.
- [44] Padma, Narayanan, et al. "Investigations on substrate temperature-induced growth modes of organic semiconductors at dielectric/semiconductor interface and their correlation with threshold voltage stability in organic field-effect transistors." *ACS applied materials & interfaces* 8.5 (2016): 3376-3385.
- [45] Ling, M-M., et al. "Air-stable n-channel organic semiconductors based on perylene diimide derivatives without strong electron withdrawing groups." *Advanced materials* 19.8 (2007): 1123-1127.

- [46] Sarcletti, Marco, Thomas Schmaltz, and Marcus Halik. "The mutual influence of surface energy and substrate temperature on the saturation mobility in organic semiconductors." *Organic Electronics* 15.11 (2014): 3082-3086.
- [47] Hosoi, Yoshinobu, et al. "Air-stable n-channel organic field-effect transistors based on N, N'-bis (4-trifluoromethylbenzyl) perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide." *Chemical Physics Letters* 436.1-3 (2007): 139-143.
- [48] Hofmockel, Robert, et al. "High-mobility organic thin-film transistors based on a small-molecule semiconductor deposited in vacuum and by solution shearing." *Organic Electronics* 14.12 (2013): 3213-3221.
- [49] Kim, Choongik, Antonio Facchetti, and Tobin J. Marks. "Polymer gate dielectric surface viscoelasticity modulates pentacene transistor performance." *Science* 318.5847 (2007): 76-80.
- [50] Pflumm, Christof, et al. "Parametric study of modal gain and threshold power density in electrically pumped single-layer organic optical amplifier and laser diode structures." *IEEE Journal of Quantum Electronics* 41.3 (2005): 316-336.
- [51] Costela A, Garc'ia-Moreno I and Sastre R, Solid-state dye lasers, in *Tunable Laser Applications*, 2nd edition, ed. by Duarte FJ. CRC Press, New York, pp. 97–120 (2009).
- [52] Ahmad, Mohammad, et al. "Performance and photostability of xanthene and pyrromethene laser dyes in sol-gel phases." *Journal of Physics D: Applied Physics* 35.13 (2002): 1473.
- [53] Dong, Haiyun, Chunhuan Zhang, and Yong Sheng Zhao. "Host-guest composite organic microlasers." *Journal of Materials Chemistry C* 5.23 (2017): 5600-5609.
- [54] M. Kawabe, K. Masuda, and S. Namba, "Electroluminescence of Green Light Region in Doped Anthracene." *Jpn. J. Appl. Phys.* 10, 527 (1971).
- [55] Tang, Ching Wan, Steven A. VanSlyke, and Chin H. Chen. "Electroluminescence of doped organic thin films." *Journal of applied physics* 65.9 (1989): 3610-3616.
- [56] Berggren, Magnus, A. Dodabalapur, and R. E. Slusher. "Stimulated emission and lasing in dye-doped organic thin films with Forster transfer." *Applied Physics Letters* 71.16 (1997): 2230-2232.
- [57] Kozlov, V. G., et al. "Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices." *Nature* 389.6649 (1997): 362-364.
- [58] Hamada, Yuji, et al. "Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant." *Applied Physics Letters* 75.12 (1999): 1682-1684.

[59] Capelli, Raffaella, et al. "Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes." *Nature materials* 9.6 (2010): 496-503.

[60] Generali, Gianluca, et al. "Influence of the substrate platform on the opto-electronic properties of multi-layer organic light-emitting field-effect transistors." *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.22 (2011): 224018.

[61] Jokinen, K., et al. "Two-color emission in three-layer heterostructure OLETs." *Organic Light Emitting Materials and Devices XVIII*. Vol. 9183. International Society for Optics and Photonics, 2014.

[62] Uddin, A., et al. "Effect of doping on optical and transport properties of charge carriers in Alq3." *Journal of crystal growth* 288.1 (2006): 115-118.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le sujet de ce travail de thèse était à la base assez large compte tenu de l'expérience récente du laboratoire sur ce type de dispositif. Il portait sur l'étude générale de la physique et de l'ingénierie des transistors organiques électroluminescents. L'OLET est un dispositif récent, dont les propriétés semblent adaptées pour en faire un candidat à la réalisation d'un laser organique pompé électriquement. C'est donc vers cette problématique et cette application très actuelle que les travaux de cette thèse se sont concentrés.

Les premiers travaux ont donc permis de mettre au point une structure de base pour notre transistor. Une architecture multicouche sur silicium a été choisie pour séparer les fonctions de transport et d'émission dans deux couches différentes pour exploiter au mieux leurs propriétés. Dans un premier temps, ces couches actives étaient obtenues par voie liquide en spin coating. La couche de transport était composée d'oxyde d'indium pour ses très bonnes propriétés de conduction des électrons et la couche émissive était un mélange de SuperYellow et de C₈-BTBT donnant une émission dans la partie jaune du spectre du visible. En transférant l'architecture sur une grille d'aluminium avec un diélectrique en alumine obtenu par électrochimie, les OLETs fonctionnaient même à des tensions faibles de l'ordre de la dizaine de volts. Cependant la gestion délicate des dépôts en voie liquide altérait énormément la reproductibilité des performances. Le choix a donc été fait de changer ces couches déposées en voie liquide par des couches déposées par évaporation, procédé aux résultats plus reproductibles. L'oxyde d'indium est donc remplacé par le C₁₀-DNTT, molécule organique qui présente des mobilités de trous dépassant largement l'unité et est déposée par évaporation thermique. Le mélange émetteur est quant à lui remplacé par le très étudié complexe d'Alq₃, qui émet dans le vert et présente l'intérêt d'avoir ses propriétés très répertoriées. Un OLET avec des performances se positionnant correctement dans la littérature et fonctionnant à faibles tensions est donc mis au point. Ces résultats trouvent en plus la régularité qui manquait à la précédente structure.

Les travaux d'optimisation de cette architecture de base trouvée précédemment sont ensuite présentés pour arriver à la structure de référence qui permettra l'étude axée sur les lasers. L'optimisation principale porte sur l'intégration d'une couche bloquante de trous dans l'OLET pour augmenter les taux de recombinaison. Deux couches bloquantes différentes sont étudiées, le BCP et le TPBi. Dans les deux cas, les résultats électroniques ne semblent pas significativement changer, mais la caractérisation optique donne des résultats pour certains attendus et pour d'autres surprenants. Dans le cas du BCP, l'émission est améliorée d'un ordre de grandeur. Par contre dans les OLETs avec TPBi, l'émission est même moins bonne que pour l'architecture sans couche bloquante. Les origines de cette différence ont été étudiées et concernent l'injection des porteurs minoritaires, les électrons, plus que le blocage des porteurs majoritaires. Cette injection s'avère être influencée par deux facteurs, le premier est énergétique, le BCP présente une meilleure corrélation de ses bandes avec le travail de sortie de l'électrode d'injection des électrons et la LUMO de l'Alq₃ contrairement au TPBi qui introduit une barrière énergétique qui serait plus faible sans lui. Le second facteur concerne la mobilité des électrons dans cette couche bloquante, et des mesures SCLC ont conclu qu'un ordre de grandeur existait entre la mobilité des électrons dans le TPBi et le BCP, en faveur de

ce dernier. Ces deux facteurs réunis peuvent expliquer la différence de comportement entre les deux couches bloquantes. La structure référence de notre OLET est donc trouvée avec l'ajout de la couche de BCP. À partir de cette architecture de référence, d'autres études ont été menées comme l'impact de la vitesse d'évaporation de couches critiques comme celle de transport ou celle d'aluminium composant l'électrode de drain. Pour le C₁₀-DNTT cette vitesse ne semble pas critique, mais dans le cas de l'aluminium, cette vitesse modifie la morphologie et donc la transmittance qui est cruciale dans un OLET. Les performances de l'OLET sont optimales quand la vitesse est faible. Enfin, la technologie OLET est transférée sur substrat plastique pour obtenir des OLET flexibles fonctionnant à basse tension.

Un phénomène optique inattendu a aussi été présenté. Nous avons en effet remarqué un changement du spectre d'électroluminescence en fonction de l'épaisseur de diélectrique, avec une émission passant du vert au rouge, alors que la couche émettrice reste inchangée. Cette observation a aussi lieu avec tout autre changement d'épaisseur des couches qui constituent le transistor. Ainsi, en changeant l'épaisseur de la couche émissive l'émission balaye tout le spectre du visible, du bleu au rouge tout en rétrécissant la largeur spectrale du pic d'émission. La mise en évidence de ce lien entre facteur géométrique du dispositif et changement des propriétés spectrales de l'émission a permis de conclure à la présence d'un effet de cavité dans l'OLET. Pour vérifier quantitativement cette hypothèse, une collaboration avec des théoriciens du laboratoire LOMA a eu pour but de mettre au point des modèles de comportement sur les phénomènes en cours dans l'OLET. Ces modélisations ont permis de vérifier assez précisément les évolutions de l'émission en fonction des paramètres géométriques de la cavité formée par le transistor.

Enfin, les recherches sur l'amélioration de la structure de référence pour s'approcher des conditions requises au fonctionnement d'un laser sont introduites. Deux axes d'études ont été abordés. Le premier concernait l'amélioration des caractéristiques du dispositif liées au transport. Pour fonctionner, un laser doit voir sa population inversée et pour ce faire dans un laser électriquement pompé, les densités de courant atteignent fréquemment le kA.cm⁻². Ainsi nos expérimentations pour essayer d'améliorer les densités de courant de notre structure référence ont été montrées. La première de ces expériences consistait en un dopage moléculaire de la couche de transport. Une molécule dopante, le F₄-TCNQ a été utilisée pour apporter des charges libres supplémentaires. Le premier dopage du canal n'a pas été concluant certainement à cause de la perturbation morphologique qu'apportait le dopant. Un dopage à l'épaisseur critique, pour ne pas endommager la morphologie du canal, a donc été essayé sans plus de succès. La deuxième approche pour augmenter le courant a été de déposer le C₁₀-DNTT sur un substrat chaud pour améliorer la cristallisation. On a pu observer qu'avec un dépôt sur un substrat à 65°C les courants de fonctionnement étaient quadruplés par rapport aux références et les mobilités de trous étaient bien améliorées. Cependant les valeurs atteintes n'étaient pas suffisantes au regard des seuils typiques pour un laser. De plus, l'augmentation du courant semblait coïncider avec une diminution de la puissance optique d'émission. L'hypothèse sur cette diminution, si elle n'est pas prouvée, concerne l'injection des électrons qui semble être moins bonne après l'optimisation. L'intégration de nouveaux matériaux émetteurs potentiellement bons milieux à gains dans l'OLET a ensuite été étudiée. Pour pallier le phénomène de quenching de concentration récurant dans les molécules organiques et obtenir un milieu émetteur pertinent, la méthode host-guest est utilisée. La

matrice d'Alq₃ recueillant le colorant DCM montre alors des puissances optiques d'émission plus importantes que celles de la référence.

Les résultats de ce travail de thèse sont dans l'ensemble encourageants quant au fait d'avoir un dispositif fonctionnant de manière performante si les optimisations et les études présentées dans ce rapport sont poursuivies. Séparer couche de transport et couche d'émission dans la structure multicouche de l'OLET a permis de travailler sur ces deux aspects séparément dans l'espoir d'obtenir des propriétés se rapprochant de celles attendues pour le fonctionnement d'un laser. Pour la couche de transport cela s'est avéré délicat, mais pas impossible, comme l'a montré l'amélioration avec le dépôt sur substrat chaud. L'autre limitation est apparue avec le choix de l'émetteur, sur ce point, la technique de la matrice s'est montrée pertinente pour obtenir les propriétés optimales d'un émetteur en évitant le quenching. Alors combiner ses deux méthodes, la couche de transport améliorée avec la couche émettrice faite du mélange Alq₃-DCM, permettrait d'augmenter le courant tout en améliorant l'intensité de l'émission. D'autres matériaux émetteurs ont aussi été essayés comme les pérovskites, sans succès dans l'état de la thèse, mais avec l'expérience du laboratoire qui grandit un peu plus chaque année sur ces matériaux, leur intégration ne semble pas impossible.

Du point de vue de la structure, avoir une couche de transport de trous de la qualité du C₁₀-DNTT, et avoir un moyen de l'améliorer ouvre aussi les portes d'une structure de type p-i-n pour notre transistor. Cette structure est typique des diodes lasers inorganiques et permettrait dans notre cas d'avoir des courants élevés et équilibrés de chaque type de porteur. En plus d'améliorer l'efficacité et de diminuer la surface de recombinaison, on pourrait déplacer la recombinaison loin de l'électrode, qui quenche beaucoup la lumière émise. L'avantage supplémentaire est que cette empilement p-i-n ressemble beaucoup à la structure multicouche de notre dispositif, ce qui le rend susceptible d'être adapté. C'est ce qui a été essayé en utilisant l'oxyde d'indium pour la couche n dans le cadre d'un OLET hybride, jusque-là sans succès. Mais la recherche de matériaux performants et surtout adaptés à une application d'émission peut permettre de relever ce défi.

Un autre phénomène encourageant réside dans le phénomène de cavité qui a lieu dans notre transistor. En effectuant des simulations, il est possible de comprendre le fonctionnement de la résonance. Ainsi il devient possible de modifier les paramètres de modélisation pour trouver les caractéristiques optimales de chaque couche de l'empilement, et donc de chaque matériau, pour arriver à un effet d'émission amplifiée désiré. Enfin pour arriver à une structure laser complète, faite du milieu à gain et du système de feed-back, il pourrait être intéressant de réussir à intégrer la structure p-i-n déjà mentionnée à un résonateur ou une cavité telle que nous avons présenté dans ce travail.

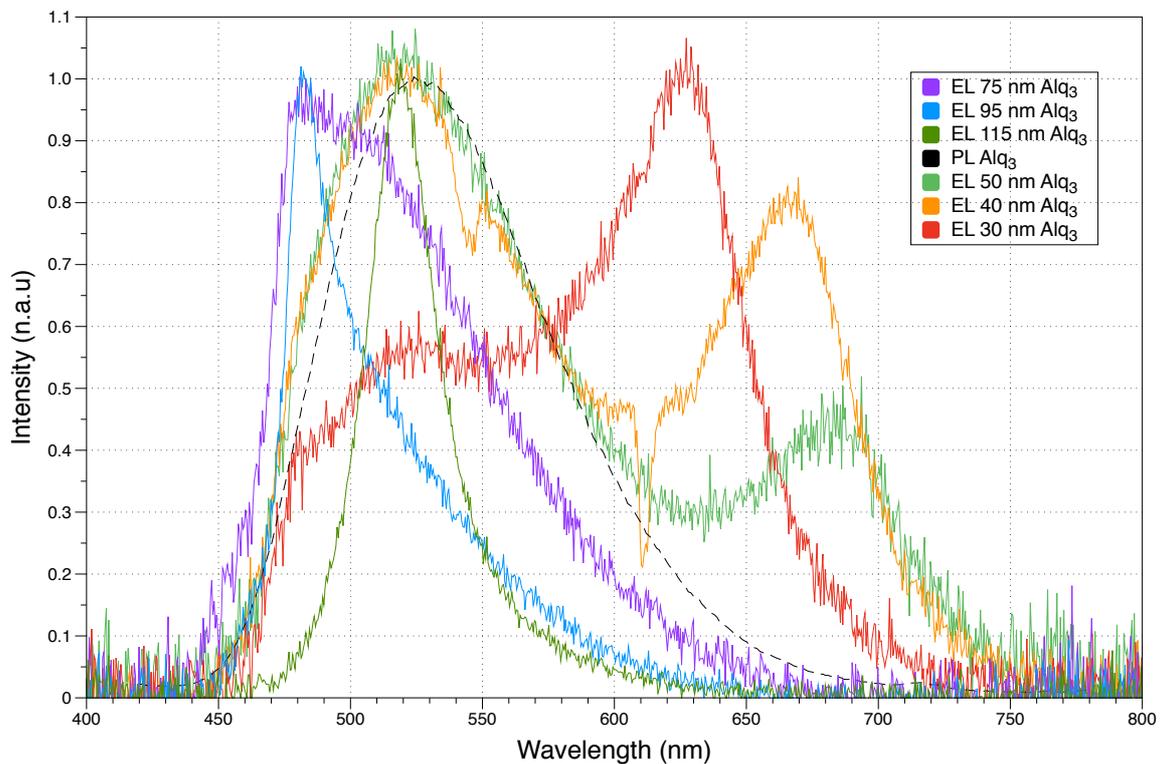
LISTE DES ACRONYMES

AE	Énergie d'ionisation
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> : Microscope à force atomique
Al ₂ O ₃	Alumine
Alq ₃	8-hydroxyquinoline aluminium
ASE	<i>Amplified Spontaneous Emission</i> : Émission spontanée amplifiée
BAG	Boîte à gant
BC	Bande de conduction
BC	<i>Bottom Contact</i> : Contact inférieur
BCP	Bathocuproïne
BG	<i>Bottom Gate</i> : Grille inférieure
BTBT	[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene
BV	Bande de valance
C ₈ -BTBT	Alkylated [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene
C ₁₀ -DNTT	Alkylated dinaphtho[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>f</i>]thieno[3,2- <i>b</i>]thiophene
CBP	4,4'-bis(9-carbazole)-2,2'- biphenyl
Cz-SBF	2,7-bis(<i>N</i> -carbazolyl)-9,9'-spirobifluorene
CzPV-SBF	2,7-bis[4-(<i>N</i> -carbazole) phenylvinyl]-9,9'-spirobifluorene
DCM	4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran
DNTT	dinaphtho[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>f</i>]thieno[3,2- <i>b</i>]thiophene
EI	Énergie d'ionisation
EL	Électroluminescence
EM	Électromagnétique
EQE	<i>External Quantum Efficiency</i> : Rendement quantique externe
F ₄ -TCNQ	tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane
F _p	Facteur de Purcell
H/G	<i>Host/guest</i> : Matrice/Invité
HBL	<i>Hole Blocking Layer</i> : Couche bloquante de trous
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> : Haute occupée
ISC	<i>Inter-System Crossing</i> : Croisement inter-système
IMS	Intégration du Matériau au Système
IQE	<i>Internal Quantum Efficiency</i> : Rendement quantique interne
ISM	Institut des Sciences Moléculaire
LED	<i>Light-Emitting Diode</i> : Diode électroluminescente
LiF	<i>Lithium Fluoride</i> : Fluorure de lithium
LOMA	Laboratoire Onde Matière d'Aquitaine
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> : Basse vacante
MIS	<i>Metal-Insulator-Semiconductor</i> : Jonction metal/isolant/semi-conducteur
MoO ₃	Oxyde de molybdène
MOSFET	<i>Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor</i>
MTR	<i>Multi Trap and Release</i> : Transport par piégeage et dépiégeage multiple
OFET	<i>Organic Field Effect Transistor</i> : Transistor organique à effet de champ
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> : Diode organique électroluminescente
OLET	<i>Organic Light-Emitting Transistor</i> : Transistor organique électroluminescent

OPD	<i>Organic PhotoDetector</i> : Photodétecteur organique
OPV	<i>Organic PhotoVoltaic</i> : Photovoltaïque organique
OSC	Semi-conducteur organique
PEN	Polynaphtalate d'éthylène
PL	Photoluminescence
PLQY	Rendement de photoluminescence
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PS	Polystyrène
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> : Dépôt physique en voie sèche
PVT	<i>Physical Vapor Transport</i> : Cristallisation en voie sèche
Q	Facteur de qualité
rISC	<i>reverse Inter-System Crossing</i> : Croisement intersystème inversé
RMS	<i>Root Mean Square roughness</i> : Rugosité quadratique
SAM	<i>Self Assembled Monolayer</i> : Couche autoassemblée
SC	Semi-conducteur
SCLC	<i>Space Charged Limited Current</i> : Courant limité à la charge d'espace
SiO ₂	Oxyde de Silicium
SY	SuperYellow
TADF	<i>Thermally Activated Delayed Fluorescence</i>
TC	<i>Top Contact</i> : Contact supérieur
TG	<i>Top Gate</i> : Grille supérieure
Th.1.	Évaporateur thermique n°1
Th.2.	Évaporateur thermique n°2
ToF-SIMS	<i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy</i> : Spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol
TPBi	2,2',2'',-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)
VCSEL	<i>Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser</i> : Une diode laser à cavité verticale émettant par la surface

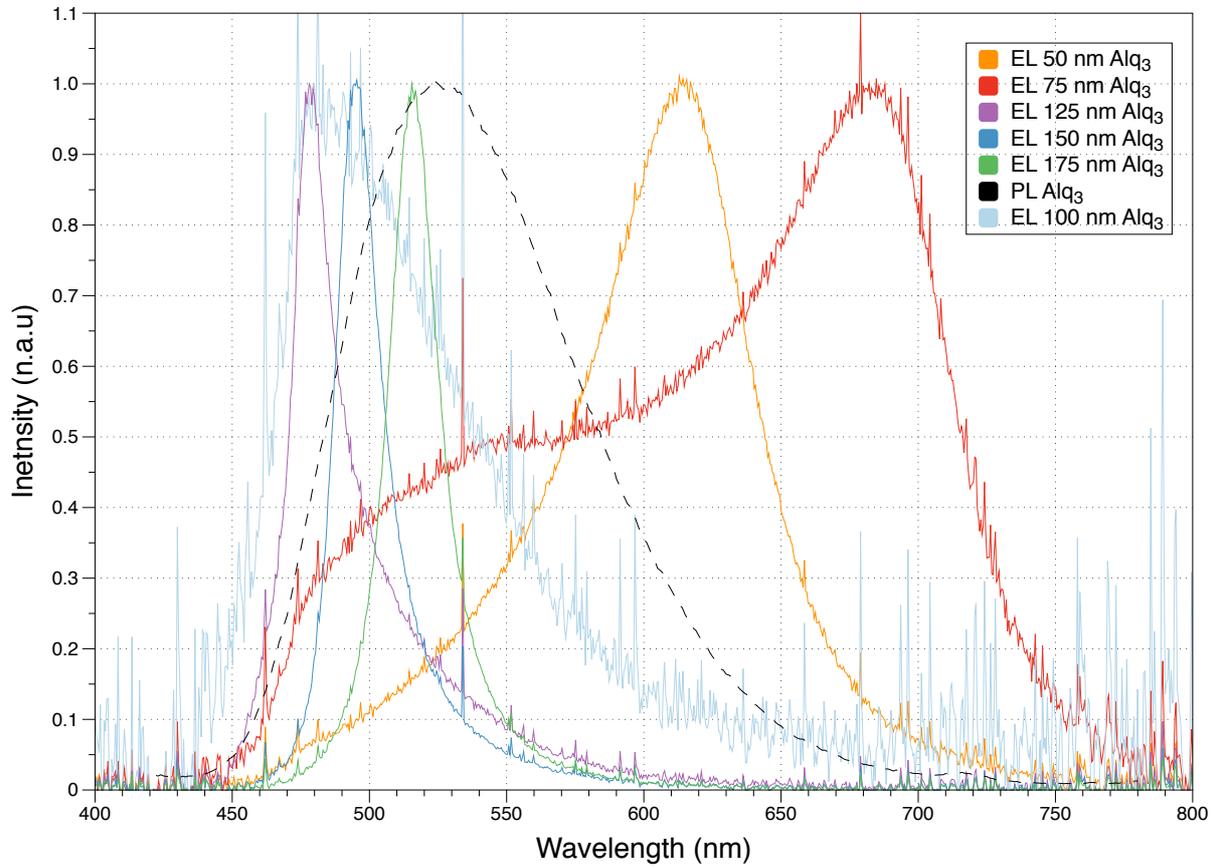
ANNEXES

Annexe 1 : Mise en évidence de l'influence du changement d'épaisseur de la couche d'émetteur avec la comparaison des EL de tous les OLETs fabriqués avec le Th.2 et de la PL de l'émetteur



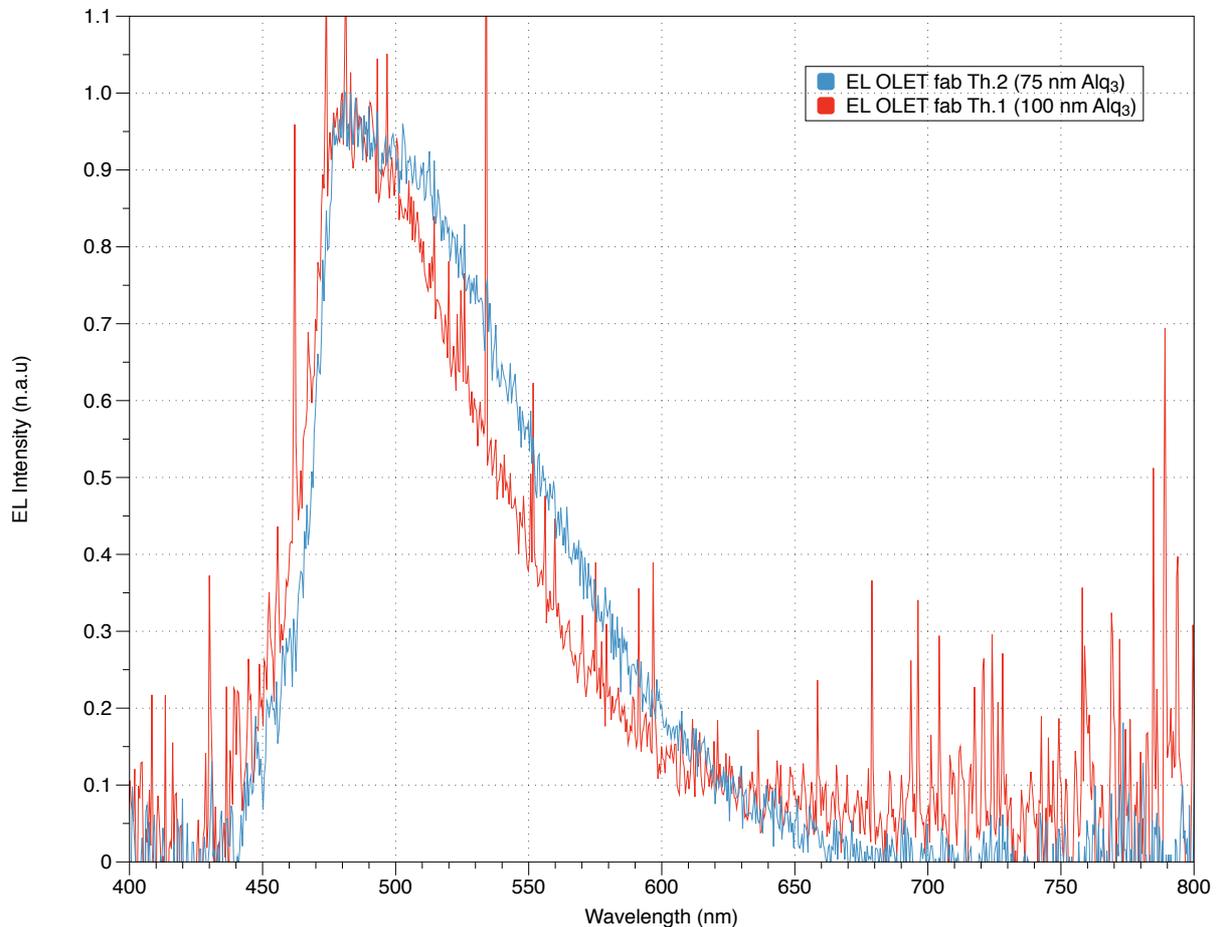
Il est possible d'observer le cycle d'évolution de l'électroluminescence avec la modification de l'épaisseur de la couche d'Alq₃. Par rapport à la référence avec une couche d'Alq₃ de 50 nm, en diminuant cette épaisseur on décale l'émission vers le rouge. En augmentant cette épaisseur par rapport aux 50 nm de référence, on décale l'émission vers le bleu. Après 95 nm l'émission se décale à nouveau vers le rouge. On note aussi l'affinement des spectres aux épaisseurs égales à 95 et 115 nm d'Alq₃.

Annexe 2 : Mise en évidence de l'influence du changement d'épaisseur de la couche d'émetteur avec la comparaison des EL de tous les OLETs fabriqués avec le Th.1 et de la PL de l'émetteur



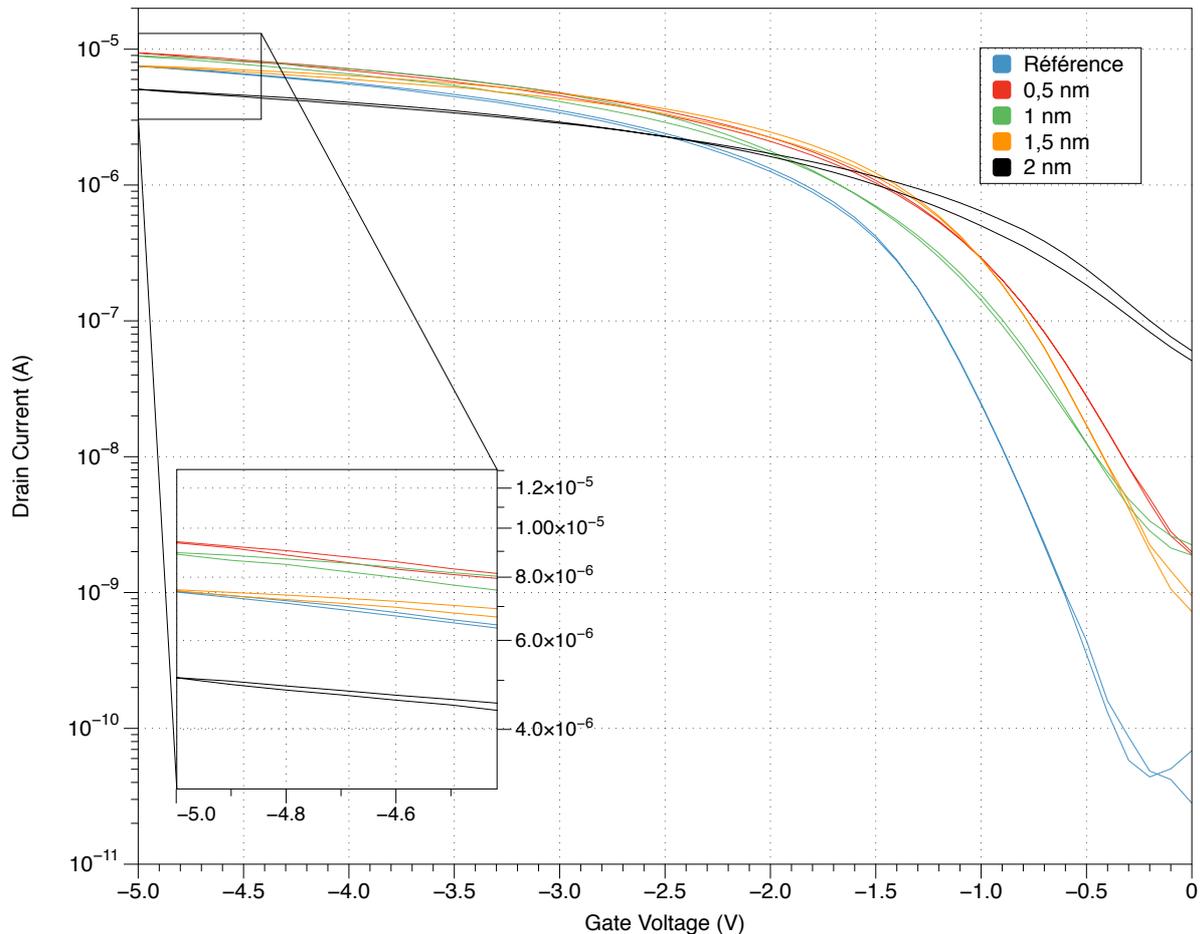
Le dispositif avec une épaisseur d'Alq₃ de 100 nm a été ajouté à la comparaison de toutes les électroluminescences. Contrairement aux autres EL, la mesure de cette EL a conduit à un spectre plus bruité. On note tout de même qu'il suit la tendance d'évolution de l'émission avec ce cycle passant du rouge pour l'OLET avec 75 nm d'Alq₃ au bleu avec le dispositif avec 100 nm d'Alq₃.

Annexe 3 : Comparaison particulière des EL de l'OLET avec une épaisseur de 75 nm d'Alq₃ fabriqué sur le Th.2 et de l'OLET avec une épaisseur de 100 nm d'Alq₃ fabriqué sur le Th.1.



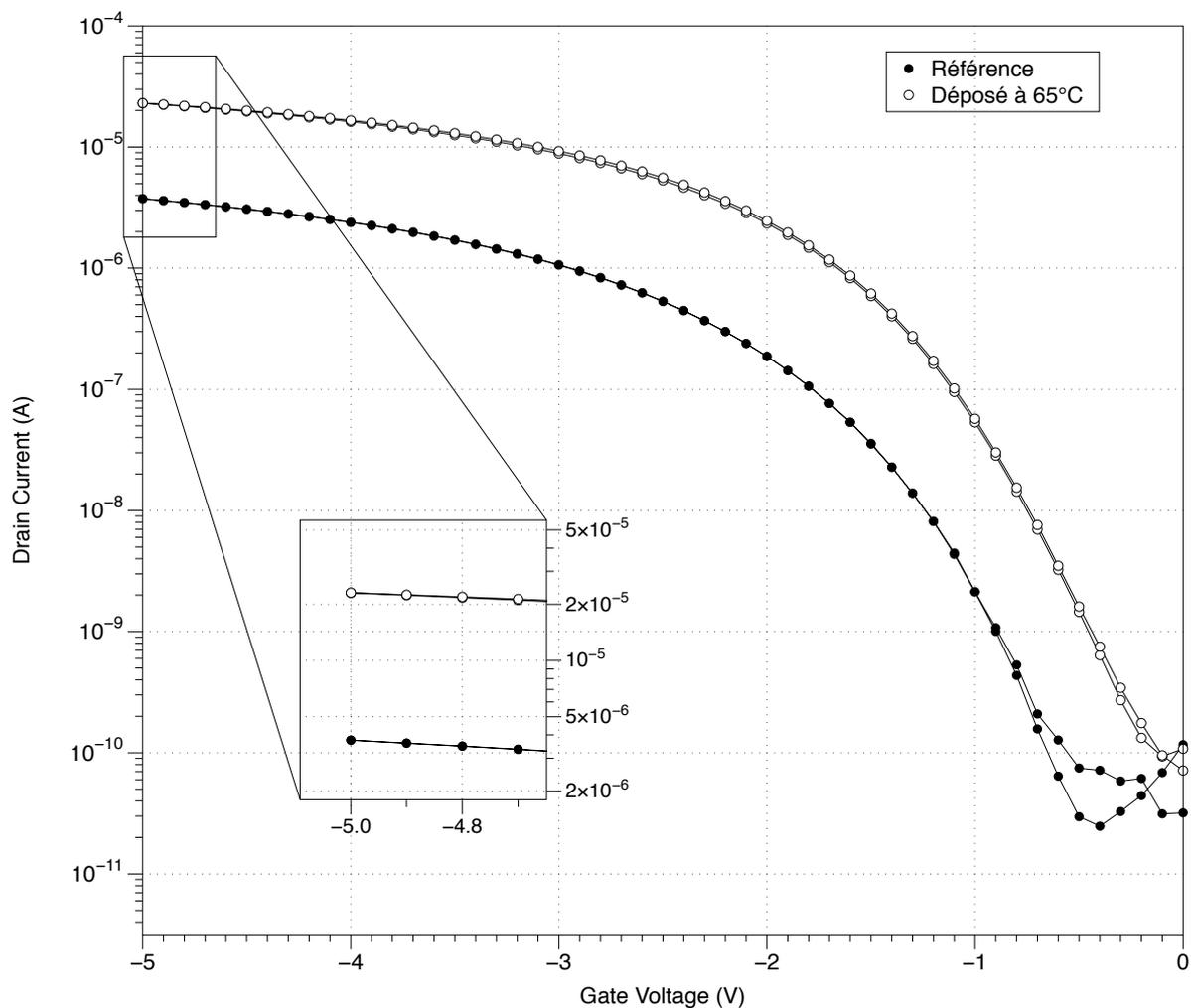
Les épaisseurs des couches d'Alq₃ des deux dispositifs sont différentes de 25 nm. Leurs spectres d'EL sont tout de même très similaires en position et en finesse. Alors une différence de 25 nm devrait entraîner une grande différence dans le spectre d'EL, ce qui n'est pas le cas ici. C'est donc que les deux épaisseurs mesurées comme différentes de 25 nm sont en réalité d'une épaisseur bien plus proche. On observe un aspect pratique des cavités optiques qui permettent une vérification qualitative de l'épaisseur des couches par rapport à une émission référence.

Annexe 4 : Influence du dopage moléculaire de la couche de transport (C₁₀-DNTT) de l'OLET par du F₄-TCNQ sur les caractéristiques de transfert à faible mode d'opération (V_g = V_d = -5V)



Les caractéristiques en faible mode d'opération ne présentent pas les hystérèses que montrent les courbes à fort mode d'opération, la lecture en est donc plus facile. Comme pour le fort mode on note un courant off faible, autour de 0,1 nA, pour la référence. Dès qu'une épaisseur de dopant est ajoutée ce courant off augmente d'un ordre de grandeur pour 0,5, 1 et 1,5 nm de F₄-TCNQ. Il augmente même de presque trois ordres de grandeur pour le dopage avec 2 nm de F₄-TCNQ. La variation des courants maximums de fonctionnement se fait sur une plage restreinte de courant. Ces variations ne sont pas significatives. Cependant comme pour le fort mode d'opération le dopage avec 2 nm de dopant entraîne une baisse des courants maximums de fonctionnement et l'apparition d'une légère hystérèse aux faibles tensions, hystérèse qui est inexistante que les autres dispositifs.

Annexe 5 : Influence du dépôt de la couche de transport (C₁₀-DNTT) de l'OLET sur un substrat à 65°C sur les caractéristiques de transfert à faible mode d'opération (V_g = V_d = -5V)



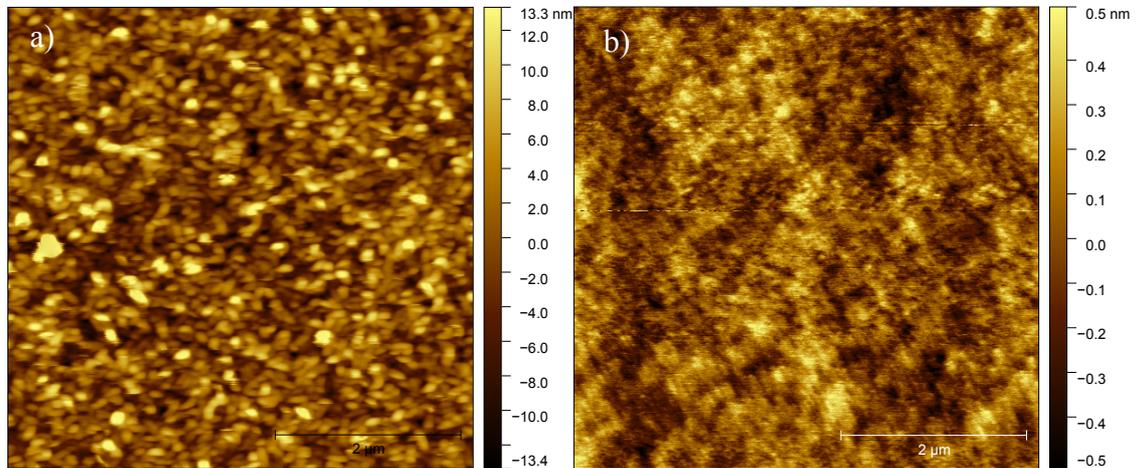
Les courbes de transfert ne présentent pas d'hystérèse contrairement à celles en fort mode d'opération. Mais les tendances restent les mêmes, le dispositif avec le C₁₀-DNTT déposé sur un substrat chauffé à 65°C commute plus rapidement et présente des courants de fonctionnement plus élevés. Il y a un rapport 5 entre les courants maximums de fonctionnement de la référence et du dispositif avec substrat chauffé en faveur de ce dernier.

Annexe 6 : Comparaison des mobilités des OLETs référence et avec la couche de transport (C₁₀-DNTT) déposée sur un substrat à 65°C à faible mode d'opération (V_g = V_d = -5V)

Dispositif	Référence	OLET Optimisé
Courant Max (μA)	3,8 ± 0,4	17 ± 6
μ _{Saturation} (cm ² .V ⁻¹ s ⁻¹)	1 ± 0,2	3,8 ± 1

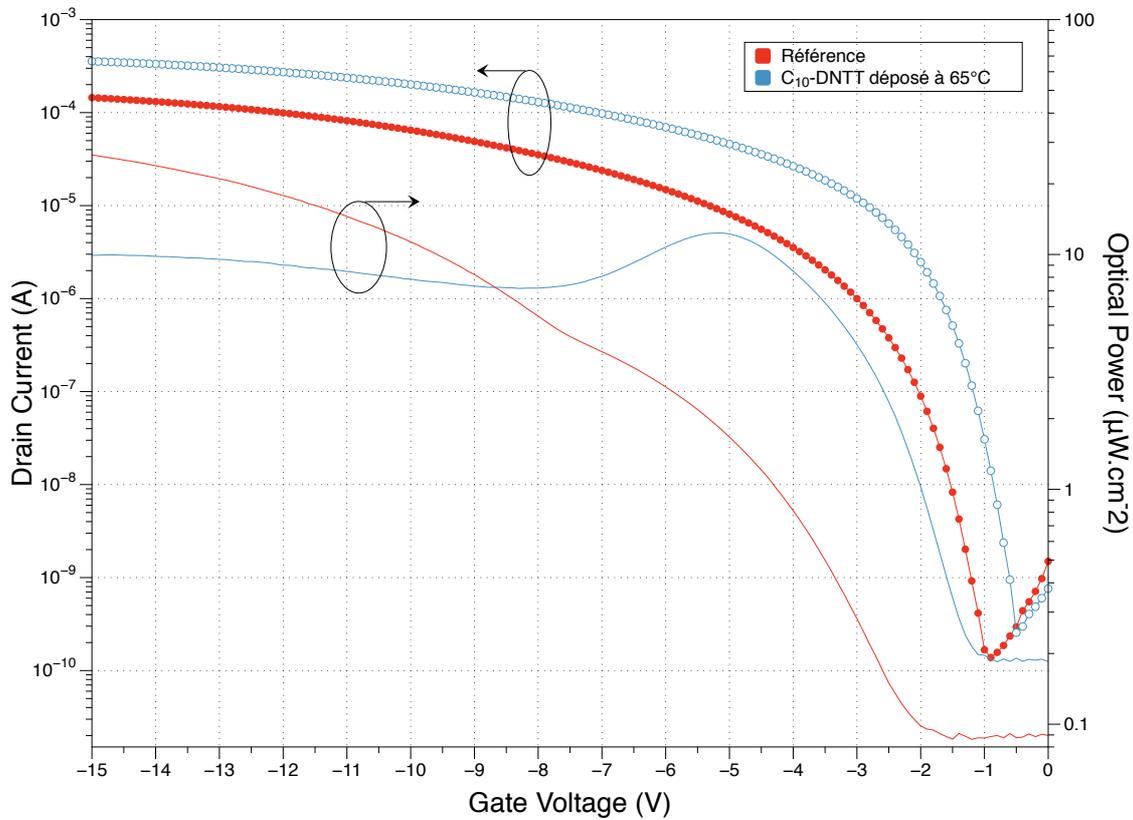
Le rapport entre les mobilités de la référence et de l'OLET optimisé est dans le même ordre de grandeur que le fort mode d'opération et que l'étude de l'équipe de Klauk.

Annexe 7 : Comparaison des morphologies des couches de a) C₁₀-DNTT référence et b) déposée sur un substrat à 65°C prises par microscopie AFM



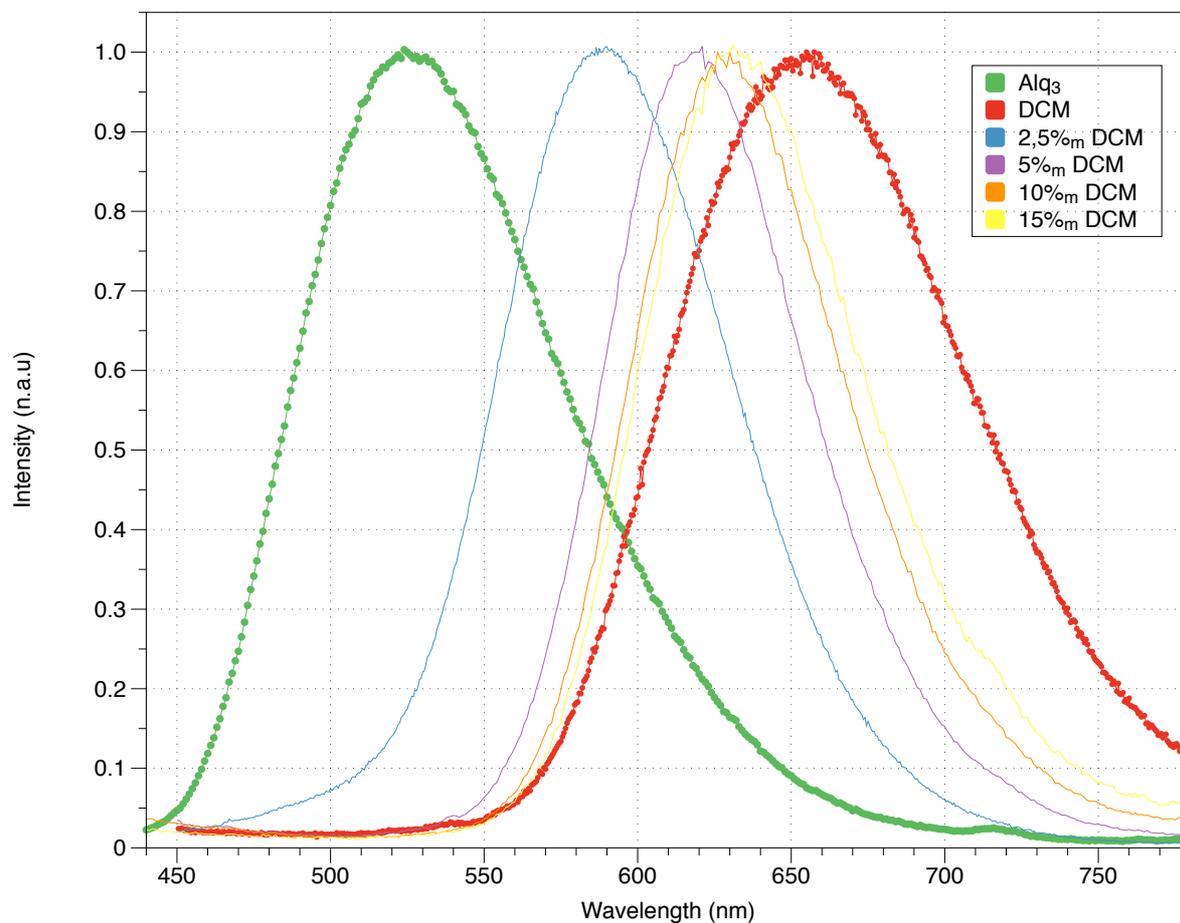
La surface de la couche optimisée est plus homogène, les grains sont moins discernables. Les rugosités sont surtout bien diminuées. Dans le cas de la couche optimisée, crête à crête la rugosité sera de 1 nm contre plus de 26 nm pour la couche référence. Déposer sur substrat chaud permet bien d'homogénéiser la morphologie de couche.

Annexe 8 : Comparaison des courbes de transfert des OLETs de référence et optimisé par le dépôt de la couche de transport à 65°C pour la mise en évidence de l'influence de l'injection des électrons dans le comportement optique



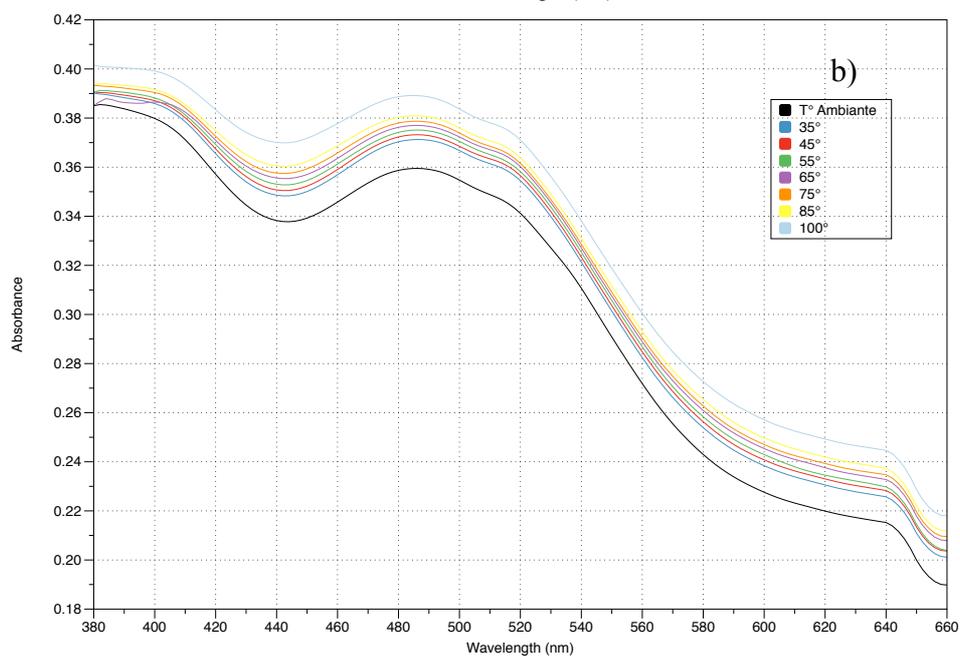
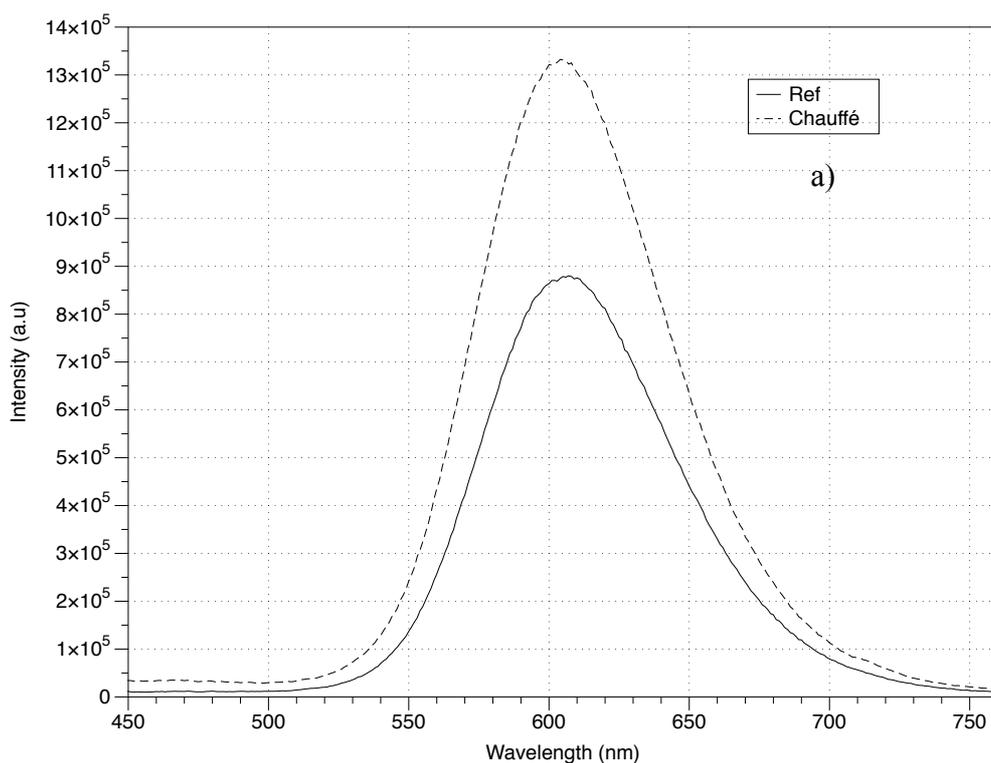
Le dispositif optimisé présente un seuil optique plus faible en cohérence avec le courant plus élevé d'un ordre de grandeur en dessous de -5V de tension de grille. Il présente aussi une plus grande puissance optique en dessous de -8V de tension de grille, c'est-à-dire quand l'injection des électrons est facilitée. Au-delà de cette tension de grille, l'injection des électrons est moins facilitée par la différence de tension entre grille et drain. Cela coïncide avec la puissance optique de la référence qui devient plus élevée que celle de l'OLET optimisé, cela malgré les courants plus grands pour l'OLET optimisé. On semble donc observer un effet limitant de l'injection des électrons sur l'émission des dispositifs.

Annexe 9 : Comparaison des PL normalisées des couches de mélange Alq₃/DCM pour différents pourcentages massiques de DCM et des PL des émetteurs purs et mise en évidence du décalage du spectre avec ce pourcentage



On observe bien que plus le pourcentage massique de DCM est important dans la matrice, plus le spectre de la couche de mélange se déplace vers le spectre de PL du DCM pur.

Annexe 10 : Évolution de a) la PL (couche chauffée à 60°C) et b) l'absorbance de la couche de mélange Alq₃/DCM en fonction de la température pour observer la relative stabilité à la chaleur



La PL de la couche de mélange augmente avec lorsqu'elle est chauffé et le spectre ne se déplace pas en longueur d'onde. Il est donc possible de dire que l'augmentation de chaleur ne perturbe pas les mécanismes de transfert et d'émission du mélange. De la même manière pour l'absorbance, on remarque qu'elle augmente assez logiquement avec la chaleur. Cette augmentation n'est pas significative, passant, dans la gamme d'émission de la couche par exemple c'est-à-dire 600 nm, de 23% à 26%. De plus cette absorption ne montre pas de diminution, qui pourrait correspondre à une détérioration de la couche, on a donc une couche mince de mélange assez stable à la température.

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

Articles dans des revues :

“Low voltage operating organic light emitting transistors with efficient charge blocking layer”
Bachelet *et al*, *Organic Electronics* **88**, 106024 (2021)

“Low optical turn-on voltage in solution processed hybrid light emitting transistor” Ablat *et al*,
Appl. Phys. Lett. **115**, 023301 (2019)

Conférences internationales et nationales :

Communication orale :

Alexandre Bachelet, Mathias Perrin, Sophie Fasquel, Jean-Michel Rampnoux, Gediminas
Jonusauskas, Kazuo Takimiya, Lionel Hirsch, Mamatimin Abbas

“Cavity Effect in Low Volage Operating Organic Field Effect Transistors”

International Conference on Molecular Electronics, Elec Mol, 2021

Lyon, France, 2021

Communication par affiche :

Alexandre Bachelet, Marion Chabot, Abduleziz Ablat, Lionel Hirsch and Mamatimin Abbas

**“Fabrication and Characterisation of Low Voltage Operating Organic Light Emitting
Transistors”**

Journée de l'École Doctorale SPI,

Jeudi 12 Mars 2020

ÉTUDE DE LA STRUCTURE ET DES INTERFACES D'UN TRANSISTOR ORGANIQUE ÉLECTROLUMINESCENT

Résumé : Le transistor organique électroluminescent (OLET) est l'objet de beaucoup d'attention dans la communauté de recherche en électronique organique. Sa spécificité est la réunion des propriétés électroniques des transistors à effet de champ avec les propriétés d'émission des diodes électroluminescentes. Elle promet donc des avancées majeures dans la simplification de l'ingénierie de circuit dans des application pour les technologies d'affichage. Les performances affichées par les OLETs en font aussi des candidats potentiels pour être l'architecture de base du laser organique pompé électriquement qui est un des grands défis de la recherche en électronique organique. C'est dans cet environnement que ce travail de doctorat trouve sa problématique. Il s'agit de faire une étude assez générale de la structure d'un OLET et des interfaces qui s'y trouvent. Dans un premier temps un travail a été effectué sur la sélection du type de structure et sur les matériaux utilisés pour obtenir un OLET avec des performances reproductibles. Un dispositif de base a pu être mis au point présentant des émissions de l'ordre de la dizaine de mW.cm^{-2} . Un travail d'optimisation a ensuite été consacré à l'ajout de couches aux interfaces importantes. Les effets de différentes couches bloquantes de trous ont été comparés en étudiant les effets de blocage et d'injection de charges. Ainsi des OLETs avec des tensions d'opération de 5V ont été mis au point. Un effet de cavité a pu être observé dans nos OLETs. Cet effet apparaît grâce à la structure spécifique qui se compose d'une électrode de grille et de drain en aluminium. Un ajustement de la couleur dans toute la gamme du visible a pu être effectué juste en changeant l'épaisseur de la couche émissive. Par conséquent des modélisations optiques ont été entreprises pour comprendre le phénomène. D'autres études ont été menées pour améliorer la densité de courant des OLETs. Le dopage moléculaire et le dépôt sur un substrat à la température contrôlée sont deux techniques utilisées. Bien que les effets sur le courant soient positifs, l'émission des dispositifs n'est pas améliorée. En parallèle l'intégration de matériaux qui sont bons milieux à gain pour laser a été tenté. Elle a permis la mise au point réussi d'un OLET utilisant un milieu matrice-invité.

Mots clés : Semi-conducteurs organiques, Électroluminescence, OLETs, Cavité résonante, Laser organique

STUDY OF THE STRUCTURE AND INTERFACES OF AN ORGANIC LIGHT-EMITTING TRANSISTOR

Abstract : The organic light-emitting transistor (OLET) has attracted extensive attention from organic electronics research community. Its specificity is the combination of the electronic properties of the field-effect transistor with the light-emitting properties of the light-emitting diodes. Thus, it promises a major step forward to the simplification of circuit engineering in display technologies. The performances shown by OLETs make them potential candidates of the electrically pumped organic laser that still remains as a major challenge. It is in this context that this work of Ph.D. focused on the study of the structure of OLETs and their interfaces. As a first step, a viable architecture with reproducible performances was established through the investigations of different structures and materials. Optimisation on this structure was then carried out by integrating interfacial layers. The roles of hole blocking molecules were compared decoupling electron injection and hole blocking efficacies. OLETs with operating voltage as low as 5 V have been achieved. Cavity effect was observed in these OLETs, thanks to the specific structure where gate and drain both are composed of Al metal. Colour tuning in all visible light was realized simply by changing the emissive layer thickness. Subsequently, optical simulations were carried out to explain these phenomena. Further studies were carried out to enhance the current densities of our OLETs. Molecular doping and substrate temperature-controlled deposition were the two approaches explored. Although higher current densities were obtained, optical

performances were not improved. In parallel, the integration of better gain-medium materials for lasing emission was attempted, in which a guest-host system was successfully developed.

Keywords : Organic Semiconductor, Electroluminescence, OLETs, Resonant Cavity, Organic Laser

Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système

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