

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL
MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Dégradation des diodes électroluminescentes organiques : analyses électriques et thermiques

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Milieux denses et Matériaux
Spécialité : Physique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Frédéric REISDORFFER

Le 31 octobre 2013, devant le jury ci-dessous

Président	Antoine GOULLET, Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs	Mihai CHIRTOC, Professeur, Université de Reims Pascale JOLINAT, Maître de Conférences HDR, Université de Toulouse
Examineurs	Bertrand GARNIER, Chargé de recherche CNRS, Université de Nantes Denis MENCARAGLIA, Directeur de recherche CNRS, Laboratoire de Génie Électrique Supélec de Paris Thien-Phap NGUYEN, Professeur, Université de Nantes

Directeur de thèse : M. Nguyen Thien-Phap
Co-directeur de thèse : M. Garnier Bertrand

Tout d'abord, je tiens à adresser un grand :

Merci à la région Pays de la Loire et au projet PERLES 2 pour avoir financé cette thèse.

Merci à l'Université de Nantes et plus particulièrement à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel ainsi qu'au Laboratoire de Thermocinétique de Nantes pour leurs accueils.

Merci aux membres du jury qui me permettent aujourd'hui de présenter mes travaux de thèse.

Merci à tous nos collaborateurs, le Docteur S. H. Yang qui nous a permis d'avoir des dispositifs performants, le docteur C. Renaud qui nous a permis de faire des études sur couches minces, mais également à N. Horny et M. Chirtoc pour les mesures de radiométrie photo-thermique ainsi que leurs dépouillements.

Merci à tous les personnels administratifs et techniques de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel et du Laboratoire de Thermocinétique de Nantes pour leurs aides et leurs compétences.

Merci à toute l'équipe de Physique des Matériaux et Nanostructures de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel pour son accueil, sa gentillesse et sa convivialité.

Merci à mes directeurs de thèse Thien-Phap Nguyen et Bertrand Garnier qui m'ont tant appris durant ces trois ans et sans qui rien n'aurait été possible.

Merci à tous mes proches.

Merci à toute ma famille et tout particulièrement Vicky et Enora qui m'ont soutenu sans failles.

Sommaire

Acronymes et symboles	1
Introduction Générale.....	5
Chapitre 1 : Généralités	9
I- Contexte.....	10
I-I- Pourquoi les diodes électroluminescentes organiques ?	10
I-I.b) <i>Intérêts</i>	13
I-I.a) <i>Inconvénients</i>	15
I-I.c) <i>Tableau récapitulatif</i>	16
I-II- Types de matériaux utilisés	16
I-II.a) <i>Petites molécules</i>	17
I-II.b) <i>Polymère conjugué</i>	19
I-II.c) <i>Dopant phosphorescent</i>	20
II- Principe de fonctionnement	22
II-I- Schémas	22
II-II- Injection.....	24
II-II.a) <i>Potentiel interne</i>	24
II-II.b) <i>Charge aux interfaces</i>	26
II-II.c) <i>Mécanismes d'injection possibles</i>	30
II-III- Transport des porteurs de charge	33
II-IV- Formation des excitons	38
II-V- Émission par recombinaison	40
III- Mécanismes de dégradation	42
III-I- Dégradation extrinsèque.....	43
III-I.a) <i>Formation de points noirs</i>	43
III-I.b) <i>Cassures irréversibles</i>	44
III-II- Dégradation intrinsèque	46
III-II.a) <i>Instabilité thermique et effet Joule</i>	46
III-II.b) <i>Pièges et extincteurs de luminescences</i>	46
I-I.b) <i>Dégradation des interfaces</i>	48
III-II.c) <i>Dégradation des électrodes</i>	49

IV- Conclusion.....	50
V- Références.....	52
Chapitre 2 : Mesures électriques.....	59
II- Présentation des techniques de mesures	60
II-I- Mesures Courant-Luminance-Tension	60
II-II- Spectroscopie de pièges profonds par la charge.....	62
II-III- Spectroscopie d'impédance	65
III- Résultats obtenus sur des échantillons neufs	67
III-I- ITO/Alq3/Ca/Al	67
III-I.a) <i>Caractéristique courant-tension-luminance</i>	68
III-I.b) <i>Spectroscopie d'impédance</i>	74
III-I.c) <i>Q-DLTS</i>	80
III-II- ITO/NPB/Alq3/Ca/Al	82
III-II.a) <i>Caractéristique courant-tension-luminance</i>	83
III-II.b) <i>Spectroscopie d'impédance</i>	88
III-II.c) <i>Q-DLTS</i>	92
III-III- ITO/NPB/Alq3/LiF/Ca/Al	95
III-III.a) <i>Caractéristique courant-tension-luminance</i>	96
III-III.b) <i>Spectroscopie d'impédance</i>	99
III-III.c) <i>Q-DLTS</i>	103
IV- Bilan des mesures effectuées.....	105
IV-I- Propriétés électriques et de transport	105
IV-II- Niveaux de pièges.....	107
V- Conclusion	109
VI- Références	111
Chapitre 3 : Mesures thermiques.....	117
I- Objectifs	118
II- Présentation des techniques de mesure	119
II-I- Imagerie	119
II-I.a) <i>Thermographie</i>	119
II-I.b) <i>Microscopie thermique à sonde locale (STHM)</i>	121

II-II- Détermination des propriétés thermiques.....	124
II-II.a) <i>Radiométrie photo-thermique (PTR)</i>	124
II-II.b) <i>Méthode 3 ω</i>	127
III- Résultats	133
III-I- Thermographie	133
III-II- Microscopie thermique à sonde locale (STHM).....	136
III-II.a) <i>Mode de contraste de température</i>	137
III-II.b) <i>Mode contact intermittent</i>	139
III-II.c) <i>Identification des phases présentes</i>	141
III-III- Radiométrie photothermique (PTR)	142
III-IV- Méthode 3 oméga	144
III-IV.a) <i>Propriétés du dépôt d'or</i>	145
III-IV.b) <i>Détermination du coefficient de température</i>	146
III-IV.c) <i>Caractérisation du substrat</i>	147
III-IV.d) <i>Caractérisation des couches minces d'Alq3</i>	149
IV- Conclusion.....	153
V- Références.....	155
Chapitre 4 : Etude de la dégradation	159
I- Objectifs	160
II- Vieillessement de couches minces d'Alq3.....	161
II-I- Etudes spectroscopiques et structurales.....	161
II-II- PTR.....	169
III- Vieillessement de dispositifs	172
III-I- ITO/Alq3/Ca/Al	172
III-I.a) <i>Caractéristique courant-tension-luminance</i>	172
III-I.b) <i>Spectroscopie d'impédance</i>	174
III-I.c) <i>Q-DLTS</i>	178
III-II- ITO/NPB/Alq3/Ca/Al	182
III-II.a) <i>Etude de la cinétique de décroissance du courant</i>	183
III-II.b) <i>Spectroscopie d'impédance</i>	185
III-II.c) <i>Q-DLTS</i>	188
III-III- ITO/NPB/Alq3/LiF/Ca/Al	192

III-III.a) <i>Evolution cinétique</i>	192
III-III.b) <i>Spectroscopie d'impédance</i>	193
III-III.c) <i>Q-DLTS</i>	198
IV- Conclusion	199
V- Références	204
Conclusion générale	209
Production scientifique	214

Acronymes et symboles

Matériaux

ITO: Oxyde d'indium et d'étain
Alq3: Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminium
NPB: *N,N'*-Di- [(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine
LiF: Fluorure de lithium
PPV: Polyphényl vinylène ou poly(1,4-phenylene-1,2-ethenediyl)
PFO: Polyfluorène
PVK: Poly(N-vinyl) carbazole
Acridine orange: 3-*N*,3-*N*,6-*N*,6-*N*-Tetramethylacridine-3,6-diamine
PtOPEP: 2,3,7,8,12,13,17, 18-octaethyl-12H, 23H-porphine platinum (II)
Ir(ppy): Tris(2-phenylpyridine) iridium
TPD: *N,N*-diphenyl-*N,N*-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine
Ca: Calcium
Al: Aluminium
Au: Or
Mg: Magnésium
Ni: Nickel
FIrPic: Bis [2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato- C^2,N](picolinato)iridium(III)
8-Hq: 8-Hydroxyquinoline
PE: Polyéthylène
PMMA: Polymethyl Methacrylate
PTFE: Polytetrafluoroethylene

Abréviations

OLED: Diode électroluminescente organique (organic light emitting diode)
OLLA: High brightness Organic Light emitting diodes for ICT& Lightning application
HOMO: Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
LUMO: Orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie
KLm: KiloLumens
 E_{CN} : Niveau de neutralité des charges
MLCT: Metal ligand charge transfert
NOVALED: Société produisant des OLEDs
DUPONT: Société produisant des OLEDs
SC: Semi-conducteur
IDIS: Induced density of interface state
ICT: Integer charge transfert
XPS: spectroscopie de photoélectron de rayon X
SCLC: Courant limité par la charge d'espace (space charge limited current)
TCLC: Courant limité par les pièges (Traped charge limited current)
Q-DLTS: Spectroscopie de pièges profonds par la charge
DLTS: Spectroscopie de piège profond
TSC: Techniques des courants thermiquement stimulés
PTR: Radiométrie photo thermique
STHM: Microscopie Thermique à sonde locale
IR: Infrarouge
FTIR: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Fac: Isomère facial
 Mer: Isomère méridien
 GPIB: General purpose integral bus
 CPE: Constant phase element
 DSC: Calorimétrie différentielle

Symboles

AE: Affinité électronique
 PI: Potentiel d'ionisation
 $q=e$: Charge élémentaire ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C)
 W_{cathode} : Travail de sortie de la cathode
 W_{Anode} : Travail de sortie de l'anode
 V_{Bi} : Potentiel interne de contact
 $\Phi_b = \Phi_{\text{bn}}$: Hauteur de la barrière Schottky
 μ : Mobilité des porteurs intrinsèque
 λ_0 : Largeur de la zone de charge d'espace
 λ : Longueur d'onde
 δ : Largeur de l'interface entre un métal et un semi-conducteur organique (une à quelques monocouche atomique)
 A: Constante de Richardson
 A^* : Constante de Richardson modifiée tels que $A^* = A m^*$
 m : Masse effective d'un électron (9.10^{-31} Kg)
 T: Température absolue
 $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ Permittivité diélectrique
 ϵ_0 : Permittivité diélectrique du vide ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹)
 ϵ_r : Permittivité diélectrique relative
 d: Epaisseur de la couche active
 S: Surface de la couche active
 N_c : Densité d'état dans la LUMO
 N_v : Densité d'état dans la HOMO
 E: Champ électrique (V/d)
 V: Tension de polarisation
 E_F : Niveau de Fermi
 F: Force électrostatique
 W_m : Travail de sortie du métal
 β_{RS} : Coefficient d'abaissement de la hauteur de barrière par de Richardson-Schotky
 β_{PF} : Coefficient d'abaissement de la hauteur de barrière par effet Poole Frenkel
 k : Constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)
 h : Constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s)
 E_t : Energie du niveau de piège principal
 N_t : Densité totale de piège
 θ : Rendement de charge piégées
 μ : Mobilité des porteurs
 m: Pente de la droite lorsque le courant est limité par les pièges
 r_c : Rayon de capture
 σ : Conductivité électrique
 σ_{var} : Largeur de la gaussienne
 $\sigma_{n(p)}$: Section efficace de capture des porteurs (n : électron, p :trou)
 I: Courant

J: Densité de courant (I/S)
 V_{TFL} : Tension limite de remplissage des pièges
n: Densité d'électron
 τ : Fenêtre de temps utilisé en Q-DLTS
 τ_m : Temps de relaxation des pièges
 t_c : temps de charge
 Q_0 : Charge totale accumulée durant le remplissage d'un piège
 ΔQ : Variation de charge mesurée en Q-DLTS
 K_s : Conductivité thermique du substrat
 K_f : Conductivité thermique des couches minces
 C_{ps} : Capacité thermique du substrat
 C_{pf} : Conductivité thermique des couches minces
 E_{air} : Effusivité de l'air
 $E_{couche+verre}$: Effusivité de la couche et du verre
t: temps
 $e_{n(p)}$: Emissivité des porteurs par les pièges
 $c_{n,p}$: Taux de capture des pièges
 $\Gamma_{n(p)}$: Constante d'émission de porteurs par les pièges
 α : Coefficient de distribution du modèle de Cole et Cole
 β : Coefficient de distribution du modèle de Davidson et Cole
 ϵ_s : Permittivité statique (pour une fréquence nulle)
 ϵ_∞ : Permittivité infinie (pour une fréquence infinie)
 δ : Perte diélectrique
 ϵ' : Partie réelle de la permittivité diélectrique
 ϵ'' : Partie imaginaire de la permittivité diélectrique
 T_g : Température de transition vitreuse
 Z' : Partie réelle de l'impédance
 Z'' : Partie imaginaire de l'impédance
R: Résistance
C: Capacité
a ou D_s : Diffusivité thermique ($K/\rho C_p$)
 C_p : Capacité calorifique à pression constante
 ϕ_0 : Flux de chauffage
Q: Flux de chauffage en PTR
P: Puissance
 α : Coefficient de température de l'élément chauffant
 ω : Pulsation ($=2\pi f$)
f: Fréquence (Hz)
 λ : Profondeur de pénétration de l'onde

Introduction Générale

L'usage de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) constitue l'une des voies les plus prometteuses pour remplacer les dispositifs actuels d'éclairage ainsi que pour la fabrication d'écrans. L'intérêt croissant pour cette technologie vient du fait qu'elle présente un certain nombre d'avantages. En effet, il est déjà possible de fabriquer des dispositifs souples, d'une extrême finesse en comparaison avec les technologies classiques, présentant de larges angles de vue, faciles à fabriquer et peu onéreux dans le cas d'une commercialisation massive. Cependant, ces dispositifs présentent également des inconvénients qui freinent leur utilisation, à savoir leur durée de vie et leur coût actuel. Cette fragilité est le point essentiel à améliorer, notamment pour les dispositifs utilisant des matériaux émettant dans le bleu qui présentent les durées de vie les plus faibles. De plus, une des conséquences indirectes de la fragilité des matériaux organiques est leur sensibilité à la température. En effet, pour éclairer une pièce par exemple, il est nécessaire d'atteindre des niveaux de courant entraînant par effet Joule des températures de l'ordre de 80 à 100°C, ce qui réduit considérablement leur durée de vie. Il apparaît donc indispensable de connaître les propriétés thermiques des couches minces pour les améliorer, afin de mieux dissiper la chaleur générée par le fonctionnement des diodes. De nombreux efforts sont également faits pour limiter les tensions à appliquer et les valeurs de courant nécessaires au fonctionnement des dispositifs et ainsi diminuer l'effet Joule. Pour ce faire, des couches d'injection et de transport de porteurs de charges sont introduites ce qui modifie les interfaces et permet une génération plus efficace des excitons. Il est également possible de modifier la nature des contacts ou d'utiliser des matériaux phosphorescents. Ainsi, des dispositifs plus performants ont pu être fabriqués, présentant des durées de vie suffisantes pour une commercialisation.

Dès le début des études sur les OLEDs dans les années 90, il a pu être démontré que les matériaux organiques étaient extrêmement sensibles à l'air. Ce phénomène de dégradation a donc été étudié et un certain nombre d'éléments de réponse impliquant des réactions de photo-oxydation ou de cristallisation des matériaux ont été apportés afin d'expliquer le déclin des performances des dispositifs.

Dans ce manuscrit, nous considérons le vieillissement induit par une source de contamination extérieure comme un phénomène de dégradation extrinsèque, aussi, actuellement, une des solutions consiste à encapsuler les dispositifs. Cependant, il ne s'agit pas du seul mécanisme de dégradation qui peut se produire. En effet, l'organisation des couches minces de matériaux organiques est difficilement maîtrisables, car une fois déposées elles sont souvent amorphes ou semi-cristallines et évoluent au cours du temps bien qu'elles soient encapsulées. Cela confère au matériau organique une certaine instabilité qui va être accrue lors de son

utilisation. Ce vieillissement des couches lors de leur fonctionnement est connu sous le nom de dégradation intrinsèque et aura pour conséquence le déclin irréversible de la luminance en fonction du temps. La caractérisation de ce type de dégradation est plus délicate car il est difficile d'obtenir des informations au sein de couches minces de quelques centaines de nanomètre d'épaisseurs. Néanmoins, un certain nombre d'éléments ont pu être mis en cause comme la dégradation des interfaces, des électrodes, des propriétés thermiques mais également comme la présence de pièges qui peuvent ou non agir comme des extincteurs de luminescence.

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux mécanismes de dégradation opérant dans les diodes électroluminescentes organiques. Pour apporter de nouveaux indices et ouvrir de nouvelles pistes de réflexion à ce qui a pu déjà être fait, nous utilisons une approche particulière. En combinant des mesures électriques et thermiques, nous espérons pouvoir détecter des défauts d'origines électriques et thermiques dans des diodes électroluminescentes à base de tris(8-hydroxyquinoline) Aluminium (Alq3). Ce matériau ayant servi à l'élaboration des premières OLEDs en 1987, il existe déjà de nombreuses études nous permettant ainsi d'avoir des éléments de comparaison et éventuellement de comprendre certaines évolutions électriques ou thermiques lors du vieillissement des dispositifs. En effet, une des difficultés de ce type d'études est de corrélérer les modifications observées aux propriétés du matériau considéré car les matériaux organiques sont complexes.

Dans un premier chapitre, nous allons nous intéresser aux généralités concernant les diodes électroluminescentes organiques. Une première partie est consacrée à l'historique de l'électroluminescence organique ainsi qu'aux avantages et inconvénients qu'elle présente. Il s'ensuit une présentation non exhaustive de quelques matériaux organiques qui ont fait leurs preuves. Nous avons tenté par la suite d'expliquer comment fonctionne une diode électroluminescente organique et comment chaque étape de son fonctionnement peut limiter sa performance. Nous avons terminé ce premier chapitre en présentant différents types de dégradation pouvant se produire au sein des diodes électroluminescentes organiques.

Le deuxième chapitre présente les techniques de mesures électriques que nous avons utilisées ainsi que les résultats que nous avons obtenus sur des diodes électroluminescentes organiques fraîchement préparées. De nombreuses caractérisations ont été menées sur des dispositifs de structures ITO/Alq3/Ca/Al, ITO/NPB/Alq3/Ca/Al et ITO/NPB/Alq3/LiF/Ca/Al. Nous avons réalisé systématiquement des mesures courant-tension- luminance, de spectroscopie d'impédance et de spectroscopie de pièges profonds par la charge. Ces mesures sont complémentaires et nous permettent d'incriminer des interfaces ou de comprendre plus en

détail le fonctionnement de tels dispositifs. En effet, les mesures courant-tension-luminance vont renseigner sur les performances de la diode, la spectroscopie d'impédance sur les mécanismes de relaxation et les interfaces, quant à la spectroscopie de pièges profonds par la charge, elle va nous permettre d'aborder et de quantifier les niveaux pièges.

Le troisième chapitre est consacré aux mesures thermiques. En premier lieu, nous nous sommes attachés à caractériser thermiquement des diodes en fonctionnement afin de connaître leur température de fonctionnement via la thermographie infrarouge. Ainsi, nous avons pu déterminer certaines propriétés thermiques du substrat dans des conditions particulières. Nous nous sommes également intéressés aux défauts à une échelle microscopique en utilisant la microscopie thermique à sonde locale en mode de contraste de température. Nous avons pu détecter la présence de cristallites pouvant traduire des différences d'organisation de la couche et observer des contrastes de propriétés thermiques. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous n'utilisons plus de technique d'imagerie mais nous essayons de quantifier les propriétés thermiques de couches minces d'Alq3 de différentes épaisseurs. Il s'agit plus précisément de connaître la conductivité thermique de ce matériau, en utilisant la radiométrie photo-thermique, en collaboration avec le laboratoire GRESPI de Reims, et en développant la technique de mesure appelée 3ω entièrement élaborée dans le cadre de cette thèse.

Pour finir, dans le quatrième chapitre, nous avons étudié les mécanismes de dégradation qui peuvent intervenir dans les dispositifs organiques à base d'Alq3 en utilisant deux approches différentes. Dans un premier temps, nous avons étudié les mécanismes de dégradation en utilisant des mesures de spectroscopies électroniques, optiques et thermiques. Pour ce faire, nous étudierons l'influence des conditions de stockage sur les propriétés des couches minces afin d'obtenir des éléments de réponse indispensables à la compréhension de l'évolution des propriétés électriques. Par la suite, nous étudierons l'évolution des propriétés électriques, diélectriques et des pièges au sein de dispositifs ayant été soumis à un stress électrique prolongé.

Pour conclure, nous retiendrons le fait que le contrôle de l'organisation des couches minces lors de leur vieillissement est le paramètre essentiel sur lequel des efforts doivent être portés. Aussi, ce type d'étude combinant la caractérisation des propriétés thermiques et électriques est probablement une des clés pour la compréhension des mécanismes de dégradation.

Chapitre 1 : Généralités

I- Contexte

I-I- Pourquoi les diodes électroluminescentes organiques ?

I-I.a) Historique

L'électroluminescence dans les matériaux organiques a été démontrée pour la première fois dans les années 1950 par Bernanose et al. [1 – 4] en imposant de fortes tensions alternatives à des films cristallins de petites molécules organiques, comme l'acridine orange ou la quinacrine. L'anthracène dopé fit ensuite son apparition et un premier brevet fut déposé sur le phénomène d'électroluminescence de matériaux organiques constitués de plusieurs noyaux aromatiques, lors de l'application de tensions alternatives de l'ordre de 800 V à une fréquence de 2000 Hz pour une épaisseur de couche active de l'ordre de 25 μm [5] . Le phénomène d'électroluminescence n'a pu être observé que lors de l'application de tensions alternatives, jusqu'à ce que Pope et al. utilisent des monocristaux d'anthracène émettant une lumière bleue pour des tensions continues d'environ 400 V [6] . Ces premiers résultats furent prometteurs en terme d'application, cependant les tensions à appliquer pour qu'il puisse y avoir une émission de lumière étaient trop importantes. C'est pourquoi, un travail de mise en forme et d'architecture devenait indispensable afin d'obtenir des performances satisfaisantes pour des tensions continues appliquées plus faibles. De ce travail est née la forme que nous connaissons actuellement où une couche active est comprise entre une électrode transparente et une électrode métallique [7] . Un des points importants de ce brevet est que Williams et Schadt étaient déjà conscients de la sensibilité à l'air des dispositifs organiques, aussi ils en avaient tenu compte en encapsulant leurs dispositifs avec de la cire, ce qui sera dans les années suivantes une nécessité pour obtenir des durées de vie suffisantes.

Le développement et l'optimisation des diodes électroluminescentes organiques a pris un tournant important grâce à Tang et al. [8] dans les années 1980 en utilisant une structure à double couche. Celle-ci était constituée d'une couche d'injection de trous à base de diamine, recouverte par le matériau actif de tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) servant également de couche de transport d'électrons, comprises entre deux électrodes :

- une électrode transparente conductrice d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) servant d'anode.
- une électrode avec un faible travail de sortie en magnésium pour optimiser l'injection d'électrons dans la couche active servant de cathode.

Ils ont pu, en employant des techniques d'évaporation sous vide, élaborer des couches de petites molécules organiques avec peu d'impureté, ce qui leur a permis d'obtenir pour la première fois des tensions d'allumage inférieures à 10 V. Leurs premiers dispositifs permettaient l'obtention de rendement quantique externe, défini comme étant le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre d'électrons injectés, de l'ordre de 1% soit un rendement lumineux de 1,5 lm/W pour une luminance supérieure à 1000 cd/m² de lumière verte à des tensions inférieures à 10 V. Avec le processus d'élaboration sous vide, ils ont ouvert la voie à la fabrication de diodes électroluminescentes organiques à base de petites molécules performantes et fonctionnant avec de faibles tensions continues. Actuellement, les matériaux utilisés ne sont plus les mêmes, cependant les méthodes de production sont très proches de celles employées par Tang et Van Slyke.

Les recherches dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques ont également suivi une autre voie parallèlement aux diodes à base de petites molécules. Ainsi en 1977 Heeger, Shirakawa et Mac Diarmid [9] ont découvert, en le dopant, les propriétés conductrices du polyacétylène, ce qui leur ont permis d'être lauréats du prix Nobel de chimie en l'an 2000. Cette découverte a suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique qui a vu apparaître de nouvelles classes de matériaux organiques semi-conducteurs pouvant présenter des propriétés d'électroluminescence. La première diode électroluminescente organique à base de polymères conjugués a été réalisée en 1975 par Partridge [10] en utilisant une couche active de polyvinylène carbazole et le pérylène, connu comme additif luminescent. Cependant, ces dispositifs n'étaient pas optimisés et il a fallu attendre les années 1990 pour voir apparaître des diodes électroluminescentes uniquement à base de polymères conjugués tels que le PolyPhénylène Vinylène (PPV) proposé par Burroughes et al. [11] . Par la suite, des dérivés du PPV ont pu être trouvés comme le MEH-PPV, soluble dans les solvants organiques contrairement au PPV, mais écarté en raison d'une trop grande sensibilité aux phénomènes de photo-oxydation. Une grande famille de polymères prometteuse a fait son apparition, à savoir les polyfluorènes, dont les dérivés émettent dans le bleu. Ils ont permis de recouvrir l'intégralité du spectre visible en les combinant avec d'autres espèces de polymères conjugués dans des structures multicouches. Une autre grande famille de polymères a également été développée, à savoir les polythiophènes dont les dérivés vont pouvoir être utilisés dans différentes applications, comme les cellules solaires organiques ou les diodes électroluminescentes organiques.

Les années 1980 et 1990 ont permis de démontrer que la fabrication des diodes électroluminescentes organiques était possible et ce par différentes voies, que ce soit en

utilisant les petites molécules ou les polymères conjugués. Cependant, pour pouvoir être commercialisés ces dispositifs doivent répondre à de nombreux critères, ce qui a fait l'objet de nombreux projets durant la dernière décennie. Si nous regardons la « roadmap » de 2001 de l'OIDA (Optoelectronics Industry Development Association), nous constatons que leurs objectifs étaient, dans un premier temps, d'améliorer les rendements des diodes blanches, d'augmenter très largement les durées de vie d'un facteur 10 à 15, de trouver de nouveaux substrats plastiques supportant des températures élevées ainsi que de pouvoir fabriquer de grandes surfaces [12]. En effet, un des attraits des diodes électroluminescentes organiques porte sur le fait de pouvoir combiner plusieurs émetteurs en effectuant des dispositifs multicouches pour obtenir une lumière blanche. Sur le plan des applications, c'est ce type de dispositifs que les industriels vont chercher à développer pour l'éclairage ou bien dans la fabrication d'écrans puisqu'il suffit de filtrer la lumière afin de choisir la longueur d'onde désirée. En Europe, dans le cadre de ces objectifs, un projet a vu le jour, regroupant 24 partenaires et 8 pays, nommé OLLA (High brightness OLEDs for ICT & Next Generation Lighting Applications). À l'issue de ce projet, il était possible de fabriquer des diodes blanches avec un rendement lumineux de 50 lumens par watt (lm/W) et des durées de vie de l'ordre de 10 000 heures pour une luminance initiale de 1 000 cd/m² [13]. Ces performances étaient déjà satisfaisantes puisqu'en comparaison une lampe à incandescence présente un rendement de l'ordre de 20 lm/W tandis que la première diode électroluminescente organique blanche réalisée par Kido et al. présentait un rendement de 0,83 lm/W [14].

Nous sommes dans une période où nous savons que les diodes électroluminescentes organiques feront partie de notre environnement à venir. Par conséquent, un effort considérable est mis en œuvre pour que cela se fasse le plus rapidement possible. De nombreux projets ont été menés, ayant pour objectif principal de fabriquer des dispositifs flexibles de grandes surfaces (environ 1 m²), à bas coût (100 \$/m²) et avec de grandes durées de vie. Nous pouvons entre autre citer un projet européen faisant suite au projet OLLA mentionné précédemment, OLED100.eu qui consiste à fabriquer des diodes ayant des durées de vie de l'ordre de 100 000 heures avec un rendement de 100 lm/W pour des surfaces de l'ordre de 100*100 cm² et un coût de 100 €/m² [15]. Ce projet a pris fin en 2011, et à son terme des diodes d'une surface de 33*33 cm² ont été réalisées sur des lignes de production, avec des rendements de 60 lm/W et une durée de vie supérieure à 100 000 heures. Ils ont également fabriqué un prototype de luminaire ayant une surface émettrice de 828 cm² pour une tension appliquée de 42 V qui présentait une luminance de 1 000 cd/m², un rendement de 27 lm/W et avec un temps de demi-vie supérieur à 10 000 heures [16].

Pour évoquer les perspectives actuelles visées, nous pouvons prendre en exemple la feuille de route de Philips concernant l'éclairage qui a pour objectif en 2018, de réaliser des diodes électroluminescentes organiques flexibles d'une taille de 1 m^2 avec une efficacité de 35 lm/W , une durée de vie supérieure à 40 000 heures et une luminance supérieure à $3\,000 \text{ cd/m}^2$ [17] . Finalement, les performances des diodes électroluminescentes organiques ont accompli d'énormes progrès depuis leur découverte et nous ne sommes pas encore arrivés à leurs limites, ce qui laisse penser que cette technologie sera dominante et capitale dans un futur proche que ce soit pour l'éclairage ou la fabrication d'écrans.

I-I.b) Intérêts

Nous sommes dans une période où les économies d'énergies deviennent indispensables dans notre société, et les diodes électroluminescentes organiques de part leur efficacité énergétique peuvent y contribuer. Un autre avantage des OLEDs est leur finesse en comparaison avec les technologies actuelles dans des applications en tant que moniteur, comme les écrans plasma ou LCD. De plus, les temps de réponse sont nettement améliorés ce qui permet d'augmenter les fréquences de rafraîchissement et ainsi d'augmenter la qualité de l'image. Elles présentent également de larges angles de vue évitant les éventuelles déformations et de fortes brillances permettant d'obtenir des contrastes élevés. En outre, la lumière émise est diffuse contrairement à une diode électroluminescente inorganique. Par ailleurs, certaines diodes électroluminescentes inorganiques ont été mises en cause par l'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, chez les personnes sensibles et les professionnels de l'éclairage pour leurs effets sur les yeux notamment, en raison d'une forte émission de lumière bleue des LED blanches lors de leur dégradation.

Une autre des caractéristiques intéressante des couches minces organiques concerne leur flexibilité qui peut être conservée dans le dispositif si les substrats et les matériaux d'encapsulation le permettent. Précisons que les diodes de laboratoire sont couramment fabriquées sur des substrats de verre et encapsulées à l'aide d'une résine de type époxy et d'un couvercle en verre. Il s'agit actuellement de la méthode qui présente une des meilleures barrières de diffusion à l'oxygène, en outre elle est aussi peu coûteuse, efficace et facile à mettre en œuvre.

Un autre intérêt est lié au processus de fabrication des dispositifs puisqu'il est possible d'utiliser des méthodes de dépôt par voie humide lors de la fabrication de diodes électroluminescentes organiques. Cette voie est privilégiée dans le domaine de l'industrie en

raison de sa facilité de mise en œuvre, des bas coûts de production si elles sont produites en masse, et parce qu'il est également possible de les déposer sur de grandes surfaces. Nous pouvons citer ici plusieurs méthodes de dépôt comme le « roll to roll », la tournette, le dépôt par décantation, le trempage, le jet d'encre ou la lame de bistouri. Chacune de ces techniques possède ses avantages et ses inconvénients qui dépendent de nombreux paramètres de développement que nous ne détaillerons pas dans le cadre de cette thèse, car nous sommes principalement intéressés à des dispositifs à base de petites molécules déposées par évaporation thermique sous vide.

Il est également possible de fabriquer des OLEDs transparentes pouvant éventuellement être insérées dans du double vitrage lorsque des matériaux d'électrodes transparentes sont utilisés. Les prochains intérêts développés vont concerner des fins principalement économiques et écologiques en prenant comme application visée celle de l'éclairage. En s'intéressant uniquement à ce domaine d'application présenté sur la **Figure 1**, nous pouvons voir les projections faites concernant la production annuelle des OLEDs pour l'éclairage ainsi que l'estimation du coût en dollars du kilolumens (KLm) dans les années à venir.

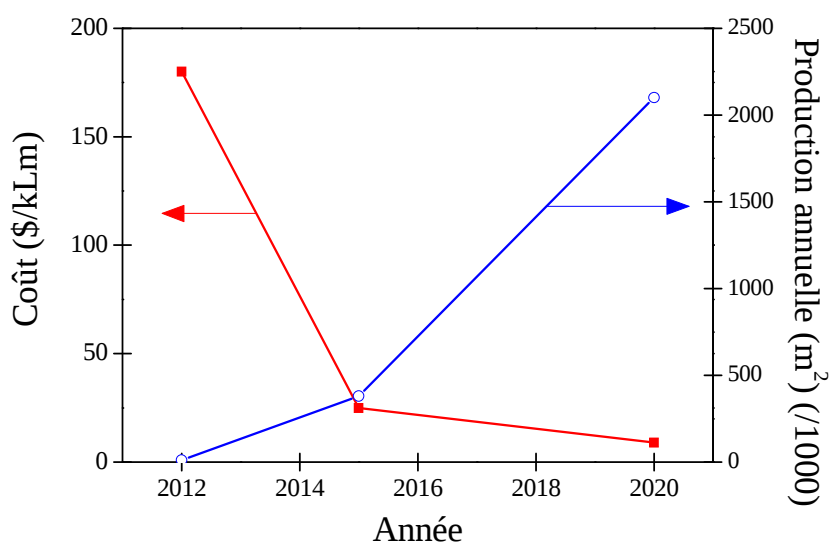


Figure 1 : Projection estimée du coût du KLm (en rouge) et de la production annuelle (en bleu) d'OLEDs pour la prochaine décennie [18] .

Nous pouvons noter sur la **Figure 1** que durant les années à venir les prix du KiloLumens, qui correspond au flux lumineux d'une ampoule à incandescence, devraient chuter en raison d'une croissance importante de la production, faisant ainsi des OLEDs une technologie très attractive pour les industriels qui l'auront développée.

I-I.a) *Inconvénients*

Un des premiers facteurs limitant la commercialisation des OLEDs a été leur durée de vie, jugée trop faible. En effet, une des difficultés majeures rencontrées est la dégradation des dispositifs lors de leur utilisation. Le premier test permettait d'avoir des temps de demi-vie d'une centaine d'heures sur des dispositifs à base de petites molécules non encapsulés. De nos jours, la durée de vie des diodes vertes et rouges est supérieure à 100 000 heures dans le cadre de diodes électroluminescentes simples, et même au-delà lors de l'utilisation de diodes électroluminescentes phosphorescentes. Ceci est encourageant dans le développement des OLEDs puisqu'elles utilisent l'état triplet des excitons, permettant ainsi d'améliorer les performances. Nous reviendrons sur cet aspect dans la partie sur le fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques. Le problème réside dans les diodes émettant dans le bleu où les durées de demi-vie dépassent rarement les 10 000 heures. Une solution peut également se trouver dans les dispositifs phosphorescents puisqu'ils ont montré des durées de vie de l'ordre de 10 000 heures avec des rendements de l'ordre de 64 lm/W pour une luminance initiale de 1 000 cd/m² [19] .

Une des difficultés liée à leur commercialisation subsiste également dans le fait que la couche active de diodes électroluminescentes organiques à base de petites molécules non solubles doit se faire par évaporation thermique sous vide, qui peut être est une technique coûteuse à mettre en œuvre car les dépôts sont effectués sous vide secondaire.

Un autre point important concernant les diodes électroluminescentes organiques est leur sensibilité à l'oxydation. En effet, dès le départ, il a été nécessaire de les protéger en utilisant des matériaux servant de barrière de protection à l'oxygène et à l'humidité ambiante avec des résines ou des lames de verre collées entre elles à l'aide de colle de type époxy. Des techniques de dépôts de couches protectrices transparentes à fortes barrières de diffusion comme le PEN ou poly(ethylene naphtalene) [20] ont également pu être utilisées. Ce procédé appelé « encapsulation » a permis d'augmenter notablement les durées de vie des dispositifs.

Une autre difficulté est liée à la fragilité des matériaux organiques en température. Cela permet d'introduire la nécessité de déterminer les propriétés ainsi que les défauts thermiques des matériaux constituant les diodes électroluminescentes. La maîtrise de l'organisation des couches, notamment durant le vieillissement des dispositifs, est également problématique puisque cela peut entraîner des modifications des propriétés optiques. Il y a, à l'heure actuelle, un manque de compréhension concernant le déclin de la luminance lorsque la diode est en

fonctionnement. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à comprendre comment la présence de niveaux d'énergies intermédiaires dans la bande interdite (pièges ou extincteur de luminescence) pouvait influencer sur les mécanismes de dégradation. Pour ce faire, nous avons utilisé des mesures électriques et thermiques, classiques et originales, et nous avons tenté de corréler l'origine de ces différents défauts.

I-I.c) Tableau récapitulatif

Avantages	Inconvénients
Physique - Large angle de vue - Flexibilité, solidité - Couche mince - Forte brillance - Taux de contraste élevé - Temps de réponse rapide - Dispositifs transparents - Dispositifs flexibles - Faible tension de fonctionnement	Physique - Durée de vie des diodes bleues - Mécanisme de dégradation intrinsèque incompris - Encapsulation - Fragilité thermique des matériaux organiques
Économique - Possibilité d'utiliser des techniques de dépôt par voie humide lors de l'utilisation de polymère - Applications diverses : éclairage, télévision, optoélectronique - Couche mince - Faible puissance consommée	Économique - Coût des dispositifs à base de petites molécules - Encapsulation

Tableau 1 : Comparatif des avantages et inconvénients liés à l'utilisation de diodes électroluminescentes organiques.

I-II- Types de matériaux utilisés

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux différents dispositifs existants. En effet, il est possible d'établir trois différentes classes dans les diodes électroluminescentes organiques en fonction de la composition de la couche active. Les systèmes considérés seront ceux constitués de petites molécules seules, de polymères conjugués, et pour finir ceux utilisant des dopants phosphorescents. Nous ne ferons pas de liste exhaustive, mais nous nous attarderons sur certains composés et nous verrons quels sont les facteurs limitants et les avantages qui en font des matériaux si convoités.

I-II.a) *Petites molécules*

Les petites molécules ont permis de mettre en évidence l'électroluminescence organique. Elles peuvent être utilisées soit directement en couche mince soit comme dopant dans une matrice. Cependant, ces matériaux sont souvent peu solubles dans les solvants organiques. Par conséquent, les couches minces sont principalement réalisées en utilisant des techniques de dépôt par évaporation thermique sous vide.

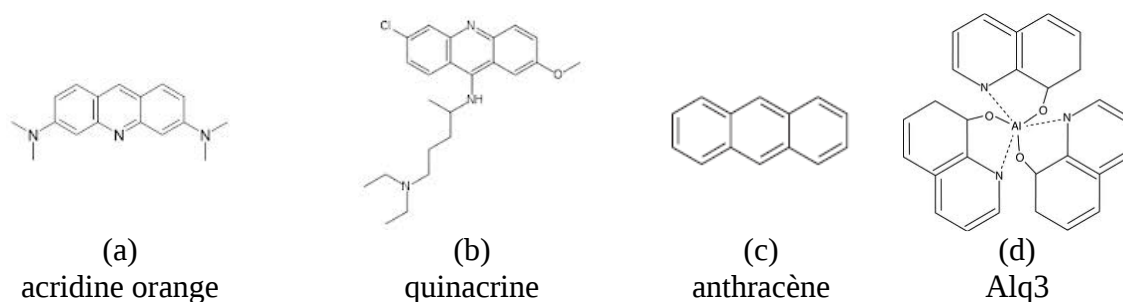


Figure 2 : Exemple de petites molécules ayant été utilisées ou étant utilisées dans les OLEDs.

Elles sont connues depuis les années 1950, par exemple, l'acridine orange ou 3-N,3-N,6-N,6-N-tetramethylacridine-3,6-diamine (Voir **Figure 2(a)**) ou la quinacrine ou N'-(6-chloro-2-methoxy-acridin-9-yl)- N, N-diethyl-pentane-1,4-diamine (Voir **Figure 2(b)**) qui ont permis à Bernanose [1] de démontrer l'électroluminescence organique. Ces matériaux ont, dans un premier temps, montré leur propriété de fluorescence et comme ils sont conjugués, ils présentent également des propriétés de transport de charges intéressantes. L'acridine orange est un dérivé de l'acridine qui est un dérivé cyclique azoté. Il a été associé à de la quinacrine pour former des couches minces cristallisées, en les dissolvant dans des films de cellulose ou de cellophane. L'acridine orange présente les propriétés optiques suivantes : un maximum d'excitation pour une longueur d'environ 490 nm et une émission aux alentours de 530 nm en solution. Elle a un poids moléculaire de 265 g/mol et possède la particularité d'être soluble dans l'eau et une température de fusion proche de 165°C.

La quinacrine quant à elle, présente des propriétés de fluorescence avec un maximum d'excitation autour de 436 nm pour un maximum d'émission vers 525 nm. Elle possède un poids moléculaire de l'ordre de 473 g/mol, est soluble dans l'eau et possède une température de fusion aux alentours de 250°C. Ces deux molécules, issues de la biochimie et de la biologie, sont actuellement utilisées comme médicament dans certaines maladies comme le lupus pour la quinacrine ou pour dissocier les chromosomes X et Y par fluorescence. Concernant l'acridine orange elle est actuellement utilisée pour des applications d'épi fluorescence afin de permettre l'identification de cellule apoptotique. Les recherches se sont

ensuite portées sur des polycristaux d'anthracène (Voir **Figure 2(c)**) qui est un hydrocarbure aromatique polycyclique. Il émet dans le bleu aux alentours de 420 nm lorsqu'il est excité optiquement et vers 425 nm lorsqu'il est excité électriquement [21]. C'est un matériau photosensible qui a tendance à former des dimères lorsqu'il est soumis à un rayonnement de longueur d'onde supérieure à 300 nm sous atmosphère neutre, puisqu'en présence d'oxygène il se forme une espèce peroxyde [22]. À noter que la réaction de dimérisation peut être réversible et rapide lorsqu'on impose une longueur d'onde inférieure à 300 nm. Si ce matériau a été dans un premier temps utilisé pour ses propriétés de chromophores et ses propriétés électriques, il est dorénavant utilisé pour créer des polymères photosensibles, qui polymérisent réversiblement de façon rapide ou pour la fabrication d'hydrogel sans catalyseur déclencheur de réaction [23] .

Les études sur cette molécule ont également permis de démontrer l'existence de certains mécanismes de conduction, pouvant avoir lieu dans les matériaux organiques, liés à la présence de pièges comme le modèle SCLC. En outre, des niveaux pièges peuvent être présents avec des énergies d'activation allant jusqu'à 1 eV, mais avec de très faibles densités de l'ordre de 10^{13} cm^{-3} . L'anthracène présente une mobilité des trous et des électrons allant de 0,3 à $3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [24 25], toutefois les résultats peuvent varier, si la mesure est faite ou non sur un cristal, et selon la direction cristallographique. Du point de vue thermique, l'anthracène possède un point d'ébullition proche de 217 °C [26]. Par ailleurs, l'anthracène est insoluble dans l'eau, mais il peut être soluble dans l'alcool.

La dernière petite molécule à laquelle nous allons nous intéresser est le tris(8-hydroxyquinoline) aluminium ou Alq3 (Voir **Figure 2(d)**) dont le maximum d'émission est proche de 510 nm. C'est ce matériau que nous avons utilisé dans les diodes électroluminescentes étudiées au cours de cette thèse. La littérature sur l'Alq3 est nombreuse, et nous verrons en détail quelles sont ses propriétés aux cours des différents chapitres. Nous nous attacherons donc ici, à ne donner que les informations d'origine physico-chimique. L'Alq3 a une masse moléculaire de 459 g/mol, et existe sous la forme de deux isomères appelés méridien et facial (Voir chapitre 4). Nous analyserons également quelles sont ses propriétés thermiques dans le chapitre 3. Pour finir l'Alq3 peut exister sous différentes phases (Voir chapitre 3 et 4), c'est un matériau très sensible à l'oxygène et à l'humidité mais aussi aux variations de température (Voir chapitre 4).

I-II.b) *Polymère conjugué*

Les polymères conjugués constituent la deuxième grande famille qui s'est développée pour fabriquer des diodes électroluminescentes organiques. La première diode a été fabriquée avec du PVK ou poly (N-vinyl) carbazole (Voir **Figure 3** (a)) associé à un dopant.

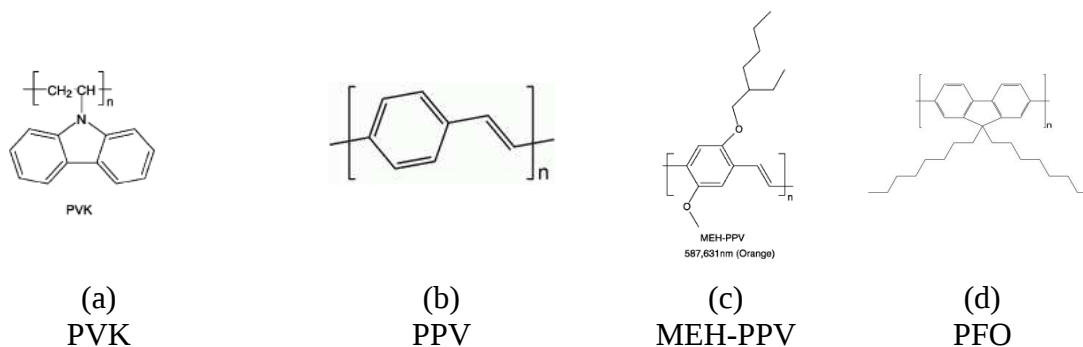


Figure 3 : Exemples de polymères conjugués ayant été utilisés ou étant utilisés dans les OLEDs.

Ce polymère conjugué présente une émission dans le bleu vers 430 nm lorsqu'il est excité électriquement. Il ne s'agit pas d'un bon conducteur électronique, mais il est photo conducteur [27], les auteurs utilisent un matériau avec un poids moléculaire de 150 kDa qui est dissous dans du dichloroéthane, puis déposé à la tournette. Le PVK est également utilisé pour faire des diodes blanches lorsqu'il est combiné et/ou dopé avec des petites molécules [14]. Nous allons dorénavant nous intéresser au PPV c'est-à-dire au polyphényl vinylène (Voir **Figure 3(b)**). Historiquement, il s'agit certainement d'un des polymères conjugués les plus importants puisqu'il a permis de réaliser la première diode électroluminescente organique avec uniquement une monocouche de PPV, or c'est la première fois qu'a été utilisé un polymère non dopé compris entre deux électrodes [11]. Une des particularités de ce polymère est qu'il est très peu soluble donc ne peut pas être déposé grâce à des techniques de dépôt par voie humide classique. Par conséquent, il faut utiliser le précurseur du PPV qui lui est soluble dans le méthanol, puis le déposer à la tournette. Ensuite, il est converti thermiquement durant plusieurs heures à 250 °C sous vide. Par conséquent, nous ne pouvons pas évoquer de poids moléculaire standard pouvant être donné par un fournisseur puisque le poids moléculaire dépend du processus d'élaboration utilisé. Ce polymère émet entre 515 nm et 584 nm avec un maximum à 548 nm. Comme de nombreux polymères conjugués, il ne s'agit pas d'un bon conducteur de charges puisqu'il présente une mobilité des électrons de $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ et des trous de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Il peut exister de nombreux niveaux pièges compris entre 0,1 et 1 eV avec des densités entre 10^{16} et 10^{17} cm^{-3} [28]. Peu après sa découverte, un dérivé du PPV, le MEH-PPV ou poly [2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-

phénylène-vinylène] (Voir **Figure 3(c)**) fut utilisé par Braun et al. [29 30]. Il présente l'avantage principal d'être soluble dans les solvants organiques, et émet aux alentours de 590 nm [31]. Cependant, il fut peu utilisé en raison d'une grande photosensibilité et d'une dégradation rapide [32 33]. Le PPV et ses dérivés ont permis d'apporter beaucoup à la compréhension des mécanismes de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques car certains modèles ont pu être démontrés lors de l'utilisation de ce polymère. Le dernier polymère que nous allons décrire est le PFO ou Poly(9,9-dioctylfluorene) (Voir **Figure 3(d)**) il fait partie de la famille des polyfluorènes. Il est très intéressant car il émet dans le bleu entre 450 nm et 480 nm. Comme le montre sa faible longueur d'onde d'émission, la longueur de conjugaison des chaînes est courte et par conséquent son poids moléculaire est peu important. Il est encore très utilisé notamment dans la fabrication de diodes blanches.

I-II.c) Dopant phosphorescent

Pour l'instant nous n'avons pas différencié les matériaux suivant leurs types d'émission. Or, il s'avère que lors du fonctionnement d'une diode électroluminescente organique fluorescente, la théorie indique que le pourcentage d'excitons singulets pouvant se former est au maximum de 25%. Pour y remédier et utiliser les 75% restant pour fournir de la lumière, il est possible d'effectuer des transferts d'énergies entre des matériaux fluorescents et phosphorescents améliorant drastiquement les performances des diodes et diminuant leur consommation électrique. Cependant, il s'agit souvent de structures plus complexes et donc plus délicates à mettre en œuvre. En effet, il faut combiner un émetteur classique à base de polymères ou de petites molécules qui va générer des excitons singulets et triplets à un dopant phosphorescent. Pour ce faire, il est nécessaire que la molécule dopante possède un fort couplage spin-orbite, et pour que ce soit le cas, l'utilisation de métaux lourds est pertinente. Pour qu'il se produise une conversion inter-système, les excitons triplets émis par les molécules hôtes peuvent être ré-émis de deux façons : par transfert de type Förster ou Dexter, dont nous exposerons le fonctionnement par la suite.

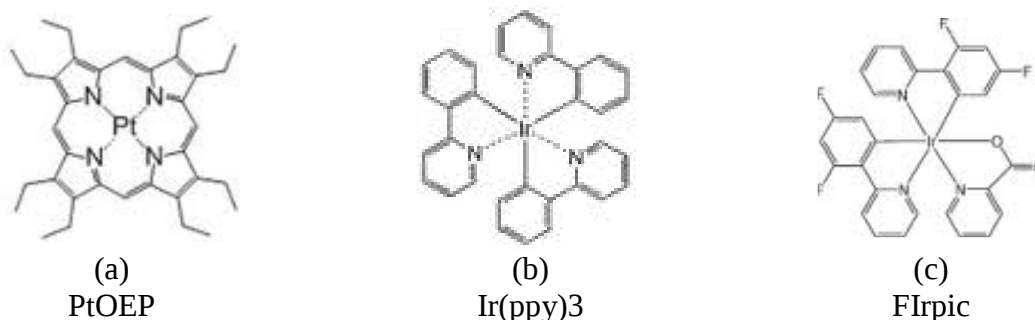


Figure 4 : Exemples de dopants phosphorescent ayant été utilisés ou étant utilisés dans les OLEDs.

Un des premiers dopants utilisé est le PtOEP ou 2,3,7,8,12,13,17, 18-octaethyl-12H, 23H-porphine platinum (II) (**Figure 4(a)**) qui émet dans le rouge vers 650 nm [34]. Il possède une masse molaire de l'ordre de 727 g/mol. Concernant ce type d'espèce, il est nécessaire de préciser certains éléments qui n'ont pas été abordés pour l'instant. En effet, nous avons parlé d'un couplage spin orbite qui doit être fort, c'est-à-dire que les interactions entre le champ magnétique créé par le noyau d'un atome et le spin de ses électrons soient fortement corrélées. Or, cela est le cas pour des métaux lourds qui possèdent de gros noyaux et par conséquent des champs plus forts. Nous devons donc ici tenir compte de l'environnement dans lequel se trouve l'atome central pour comprendre comment des levées de dégénérescence des niveaux énergétiques peuvent s'effectuer dans ce type de matériaux, et comprendre comment s'effectue le transfert de charges entre l'atome central et ses ligands. Il s'agit d'un complexe où l'atome central de platine est compris dans un champ de ligand tétraédrique de type D_{4h} . Dans cette symétrie, il se trouve que les électrons de valence de l'ion Pt^{2+} , à savoir le niveau $5d^8$, ne se recouvrent que très peu avec les électrons π de ses ligands. En effet, les niveaux sont éloignés énergétiquement, ce qui implique que le couplage spin orbite est faible. De plus, un des défauts de ce dopant est qu'il présente des durées de vie de phosphorescence très longues, de l'ordre de la centaine de μs . Or, cela est néfaste pour l'optimisation du transfert de charges puisqu'une durée de vie de l'état triplet trop longue va entraîner une dissipation d'énergie entre le PtOEP et ses voisins [35].

Pour pallier aux désavantages du PtOEP, il est possible d'utiliser le Ir(ppy)₃ ou tris(2-phenylpyridine) iridium (Voir **Figure 4(b)**) qui émet dans le vert avec un maximum vers 514 nm et une masse molaire de 576 g/mol. L'atome central de cette molécule est dans un champ de ligand de type octaédrique O_h . Dans ce cas, il se trouve que les électrons de valence du niveau $5d^6$ de l' Ir^{3+} et ses électrons π sont suffisamment proches pour permettre un meilleur couplage spin-orbite en comparaisons avec le PtOEP. Il devient possible dans cette géométrie, d'atteindre des niveaux énergétiques de type 3MCLT puisque cette fois trois ligands sont en jeu avec un niveau énergétique plus bas et une durée de vie du rayonnement émis de l'ordre de 1 à 40 μs [36]. Le troisième dopant présenté est le FIrpic ou bis [(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}](picolate) iridium(III) (Voir **Figure 4(c)**) qui, lorsqu'il est combiné au CBP, peut émettre dans le bleu vers 470 nm [37] en utilisant le niveau 3MLCT [38]. Il possède une masse moléculaire de 694 g/mol, et des durées de vie de luminescence de l'ordre de 0.4 μs [39]. Actuellement, ce dopant phosphorescent permet d'améliorer les rendements ainsi que les durées de vie.

L'utilisation de ces dopants phosphorescents est actuellement très prisée car cela a permis d'atteindre des performances intéressantes. Ainsi, la société Dupont a réussi à fabriquer des diodes électroluminescentes organiques émettant dans le bleu avec des durées de demi-vie de 33 000 heures en utilisant une technique de dépôt par jet d'encre (« ink jet ») pour une luminance initiale de 200 cd/m^2 [40] . D'un autre coté, la société NOVALED annonce fabriquer des OLED bleues avec des durées de demi-vie de l'ordre de 22 000 heures avec une luminance de départ de $1\,000 \text{ cd/m}^2$.

II- Principe de fonctionnement

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente. Dans un premier temps, il sera exposé le principe général de leur fonctionnement avec quatre principales étapes. Puis, nous nous attarderons aux limitations que nous pouvons rencontrer, et nous verrons comment elles ont pu ou peuvent être améliorées afin d'obtenir des diodes plus performantes.

II-I- Schémas

Nous allons nous intéresser à différents aspects du fonctionnement d'une diode électroluminescente organique. Tout d'abord nous aborderons le principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente organique monocouche afin d'illustrer les quatre grandes étapes de fonctionnement (Voir **Figure 5**) dont nous verrons le détail par la suite.

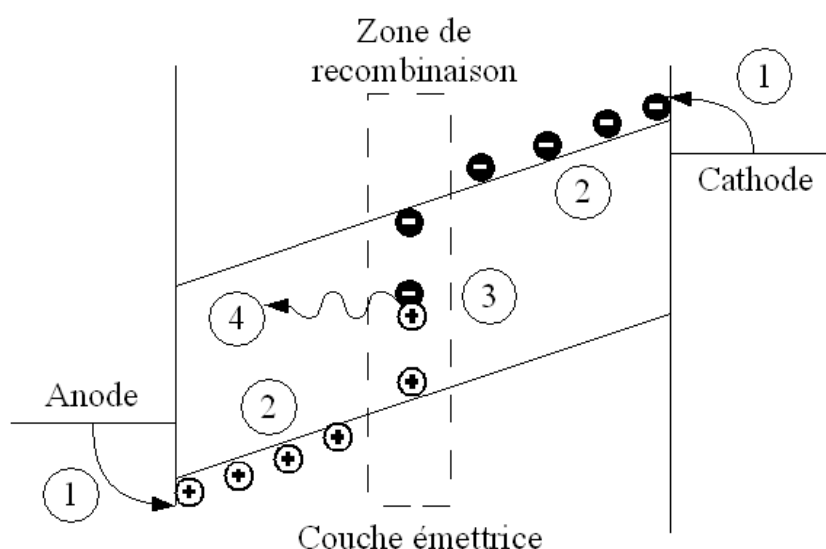


Figure 5 : Principe de fonctionnement d'une OLED de structure anode/couche émettrice/cathode.

Lors de la première étape, des électrons, par la cathode, et des trous, par l'anode, peuvent être créés et injectés dans la couche organique lorsque le champ électrique appliqué est supérieure au champ électrique de contact (Voir II-II.a). Lorsqu'un électron est injecté dans le matériau organique, il va se former un anion du côté de la cathode et un cation du côté de l'anode. Ceci revient à créer une espèce chargée qui a localement été déformée par rapport à son état initial et qui possède ses propres caractéristiques. Par conséquent nous parlerons de polaron négatif du côté de la cathode et de polaron positif du côté de l'anode. Dans le but de simplifier, nous utiliserons le terme trou pour un polaron positif et le terme électron pour un polaron négatif. Une fois injectées, les charges créées doivent pouvoir se déplacer dans le matériau organique. Ceci est rendu possible grâce au recouvrement des orbitales atomiques de type p_z qui permettent aux électrons de se délocaliser le long d'une chaîne ou d'une molécule conjuguée. Dans ce cas, nous pouvons parler de transport intrachaîne (nous utiliserons le terme chaîne comme chaîne de conjugaison qui existe dans le cas de polymères ou de petites molécules). Cependant, ce n'est pas suffisant pour traverser des couches de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur. Par conséquent, il est nécessaire de tenir compte des mécanismes de transport interchaîne qui se font principalement par sauts dont nous parlerons par la suite. Lors du déplacement des espèces chargées, un électron et un trou peuvent se lier par interaction électrostatique de type coulombienne s'ils sont suffisamment proches : on parle dans ce cas d'une paire électron-trou ou exciton. Cet exciton est considéré comme une quasi-particule neutre dans un état excité dont la désexcitation peut se faire de manière radiative (Voir [Figure 6](#)).

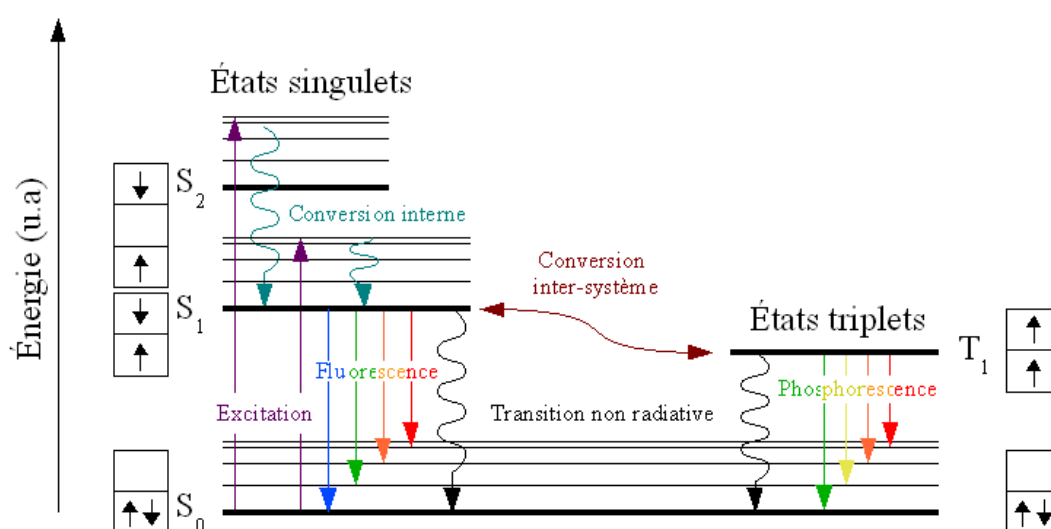


Figure 6 : Diagramme de Jablonski illustrant le principe des mécanismes de fluorescence et de phosphorescence.

Nous verrons ci-dessous, dans la partie II-IV sur la formation des excitons, que certaines lois statistiques entrent en jeu lors de la formation des excitons pouvant conduire à une transition radiative. Cette phase est semblable à ce que nous pouvons trouver dans le phénomène de photoluminescence car seul le mode d'excitation change. En effet, il s'agit d'une excitation lumineuse qui permet de générer cette paire électron-trou ou exciton, en faisant passer un électron dans un état excité.

Nous pouvons observer sur la **Figure 6** qu'après excitation, il va se produire ce qu'on appelle une conversion interne ; c'est-à-dire que l'exciton se trouve dans un état vibrationnel où il va se relaxer de façon à se retrouver dans un état énergétique favorable qu'on appelle état singulet excité, lié aux règles de sélection. L'électron et le trou peuvent alors se recombiner de façon rapide et radiative. Dans le cas de la fluorescence la durée de vie de la radiation s'étend de la ps à la ns. Cependant, il est possible que l'exciton passe d'un état singulet à un état triplet par des conversions intersystèmes, permettant ainsi l'apparition d'un phénomène de phosphorescence dont la durée de vie est plus longue.

Durant cette dernière phase de désexcitation de l'exciton, nous pourrions observer que la recombinaison de la paire électron-trou ne se fait pas uniquement de façon radiative, et nous analyserons les stratégies qui peuvent être employées, que nous avons déjà pu évoquer dans la section concernant les dopants phosphorescents, afin d'améliorer les performances des OLEDs. Il est possible de considérer une cinquième étape, puisqu'une fois émise, la lumière doit pouvoir être extraite de la diode, alors il se produit des réflexions multiples, que ce soit aux interfaces ou à la traversée des différentes couches où elle peut être interceptée. Cette dernière étape n'est pas, à proprement parler, une étape de fonctionnement de la diode, mais une étape qui en résulte. Par conséquent, nous ne rentrerons pas dans les explications concernant cette extraction de la lumière, mais nous pouvons spécifier qu'il existe des architectures privilégiées afin de limiter la perte de photons et d'améliorer les rendements.

II-II- Injection

II-II.a) Potentiel interne

L'injection des charges est la première étape de fonctionnement d'une diode électroluminescente organique. Cette étape est une des plus importantes pour espérer obtenir les meilleurs rendements possibles. En effet, plus il y aura de charges injectées plus les recombinaisons deviendront possibles, et ce tant qu'il y aura des quantités semblables de trous et d'électrons. Pour ce faire, il est nécessaire de tenir compte d'un certain équilibre entre

l'injection de trous et d'électrons dans le système, ce que nous appellerons balance des charges. Cependant, pour que des charges puissent être injectées, il va falloir imposer une tension suffisante. En effet, lorsqu'il n'y a pas de contact entre les bornes d'une diode, les différents éléments la constituant sont comme indépendants les uns des autres et possèdent alors leur propre niveau de Fermi, qui est le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons à 0 K (Voir **Figure 7(a)**). Or, lorsqu'un contact est établi, les niveaux de Fermi des espèces vont s'aligner entraînant une migration et une accumulation des charges aux interfaces, créant alors un champ électrique $\vec{E}_{contact}$ s'opposant à l'injection. Le potentiel dérivant de $\vec{E}_{contact}$ est appelé potentiel interne de contact V_{bi} qu'il va falloir compenser pour injecter les charges (Voir **Figure 7(b)**). Ce potentiel peut se calculer comme étant la différence entre les travaux de sortie des électrodes dans le cas où le transfert de charge entre le métal et le semi-conducteur est négligeable soit [41] :

$$V_{bi} = (W_{anode} - W_{cathode}) / q \quad (1)$$

Dans cette situation, nous arrivons dans ce qu'on appelle un schéma de bandes plates (Voir **Figure 7 (c)**), c'est-à-dire que le potentiel appliqué est suffisant pour permettre de compenser l'inclinaison des bandes induites par le potentiel interne de la diode. Pour des tensions supérieures, les charges peuvent circuler et la diode est passante (Voir **Figure 7 (d)**).

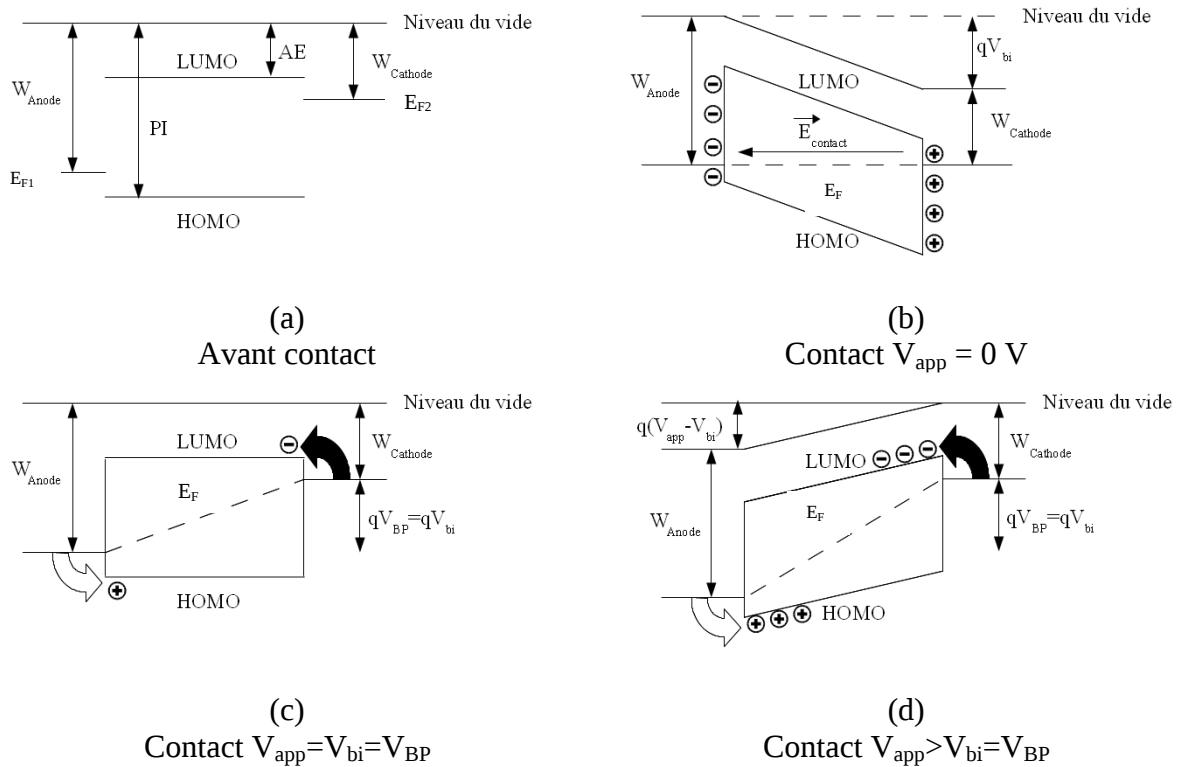


Figure 7 : Évolution de l'inclinaison des bandes en fonction de la tension continue appliquée (Schéma effectué dans l'approximation des bandes rigides car nous nous intéressons principalement à des couches émettrices organiques non dopées).

À noter que cette relation n'est pas toujours valable, puisque si des réactions chimiques se produisent à l'interface, s'il y a une accumulation de charges ou la formation d'un dipôle, alors cela entraînera une variation du potentiel interne de contact. C'est pourquoi, le choix des électrodes est essentiel. En effet, il faut choisir les électrodes en fonction de leurs travaux de sortie et de leur compatibilité avec les matériaux organiques considérés. Aussi, nous avons effectué une liste non exhaustive de certains matériaux qui pourront être utilisés par la suite:

Partie de la diode	Matériaux	Travaux de sortie (W) (eV)	Affinité électronique (AE) (eV)	Potentiel d'ionisation (PI) (eV)
Anode	ITO	4,7	-	-
Couche de transport de trou	NPB	-	3,1	4,9
Couche émissive et de transport d'électron	Alq3	-	3,3	5,1
Couche d'injection d'électron	LiF	-	1	14
Cathode	Ca	2,9	-	-
	Al	4,2	-	-
	Au	4,9	-	-
	Mg	3,2	-	-
	Ni	4	-	-

Tableau 2 : Liste des niveaux énergétiques des structures de bandes des matériaux utilisés.

La notion de potentiel interne est essentielle. En outre, l'injection des charges va dépendre de la hauteur de barrière à franchir entre la cathode et la couche organique, ce qui donnera la nature du contact.

II-II.b) *Charges aux interfaces*

Il existe différents types de contacts qui peuvent se faire entre un isolant ou semi-conducteur et un métal. Cela aura pour conséquence de courber les bandes lorsqu'elles se trouveront en équilibre thermique. Par conséquent, des zones de charges d'espace se forment lors de leurs mises en contact (Voir **Figure 8**).

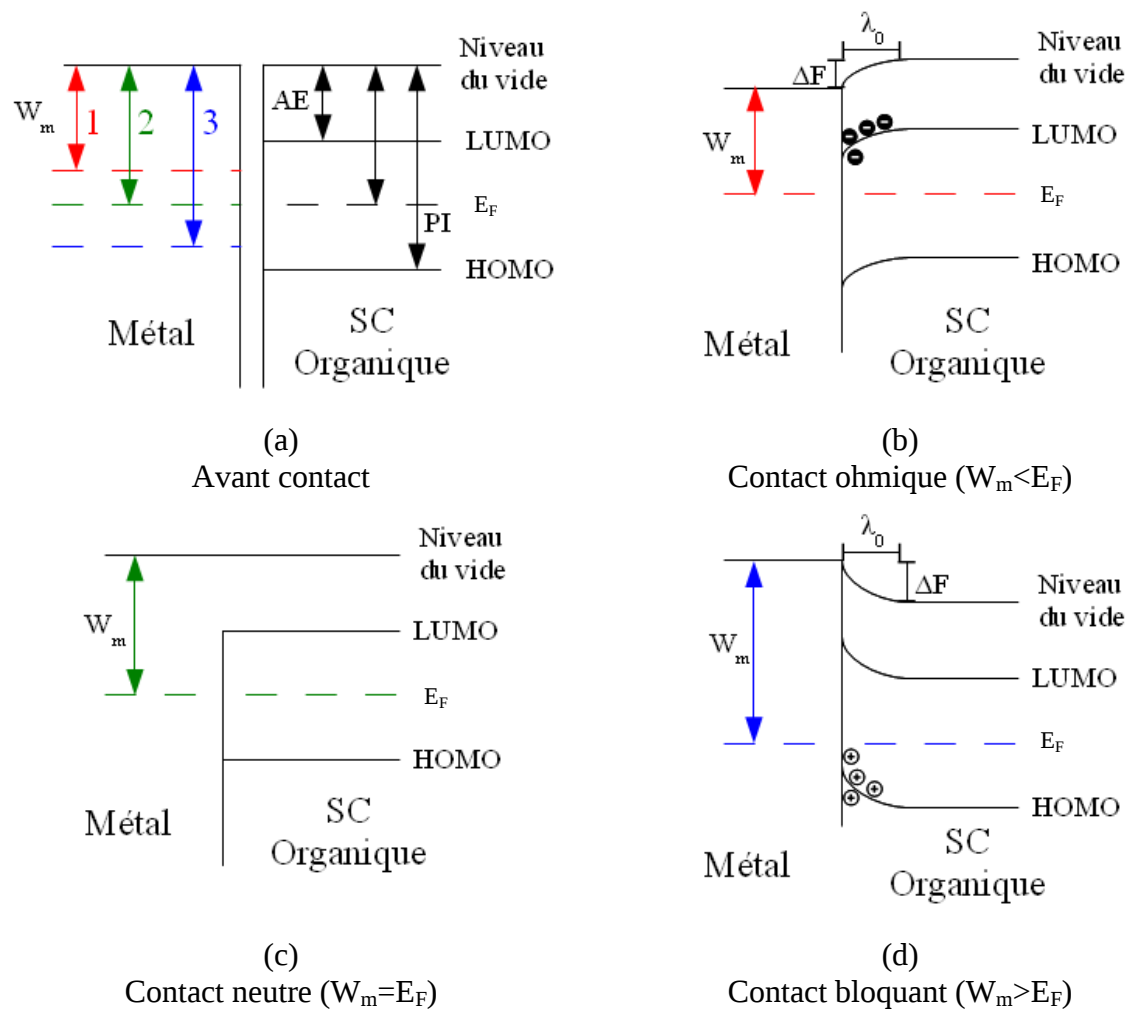


Figure 8 : Type de contact pouvant exister lors de la mise en contact d'un métal avec un semi-conducteur organique non dopé. Schéma de bandes avant contact (a) et après contact (b) (c) (d).

On va pouvoir distinguer les contacts neutres, ohmiques et bloquants (Voir **Figure 8**). La nature de ces contacts va dépendre uniquement du choix du métal et de sa compatibilité avec les matériaux avec lesquels il se mettra en équilibre. On considère qu'un contact est ohmique lorsque l'écart en valeur absolue entre le travail de sortie de l'électrode et le niveau de Fermi du matériau organique est inférieur à 0,6 eV [41]. Ceci est très important, puisqu'on va chercher à avoir des contacts ohmiques (Voir **Figure 8(b)**) pour limiter les pertes et maximiser l'injection de charges.

Lors de la mise en contact, et lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, trois phénomènes peuvent se produire en fonction de la position des niveaux de Fermi de chaque matériau. Si les niveaux de Fermi des matériaux sont les mêmes, alors il ne se produit aucune courbure de bande, on parle alors de contact neutre (Voir **Figure 8(c)**). Si le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semi-conducteur organique, cela va entraîner la formation d'une zone de charge d'espace négative de largeur λ_0 à l'interface avec le semi-conducteur. La

hauteur de la barrière d'énergie étant égale à la différence entre les niveaux de Fermi des matériaux. Dans ce cas, les électrons pourront circuler librement, du semi-conducteur vers l'électrode, et la barrière de potentiel à franchir pour les électrons afin d'injecter les charges sera diminuée : on parle alors de contact ohmique. Dans le dernier cas de figure, lorsque le travail de sortie du métal est inférieur à celui du semi-conducteur, alors il se produit la formation d'une zone de charge d'espace positive appelée zone de déplétion et la barrière de potentiel à franchir pour les électrons sera supérieure. Le contact est dit bloquant ou rectifiant, et cette barrière ne va que s'agrandir en imposant une tension continue dans le sens direct (Voir **Figure 8(d)**).

Pour l'instant, nous avons supposé, pour décrire les phénomènes de contact entre le métal et la couche active, que les matériaux pouvaient s'accorder librement en conservant la continuité du niveau de vide (Voir **Figure 9 (a)**). Or, il a pu être observé, qu'entre le métal et le semi-conducteur, il pouvait se produire une discontinuité du niveau du vide (Voir **Figure 9 (b)**) en raison de la formation d'une couche dipolaire à l'interface métal/semi-conducteur. Cette interface est due à un transfert de charges, qui se produit lors de la mise en contact des espèces, mais aussi aux différences de structures, aux réactions chimiques ou à l'arrangement du nuage électronique. Ces effets ont fait l'objet de nombreuses études durant ces dernières décennies.

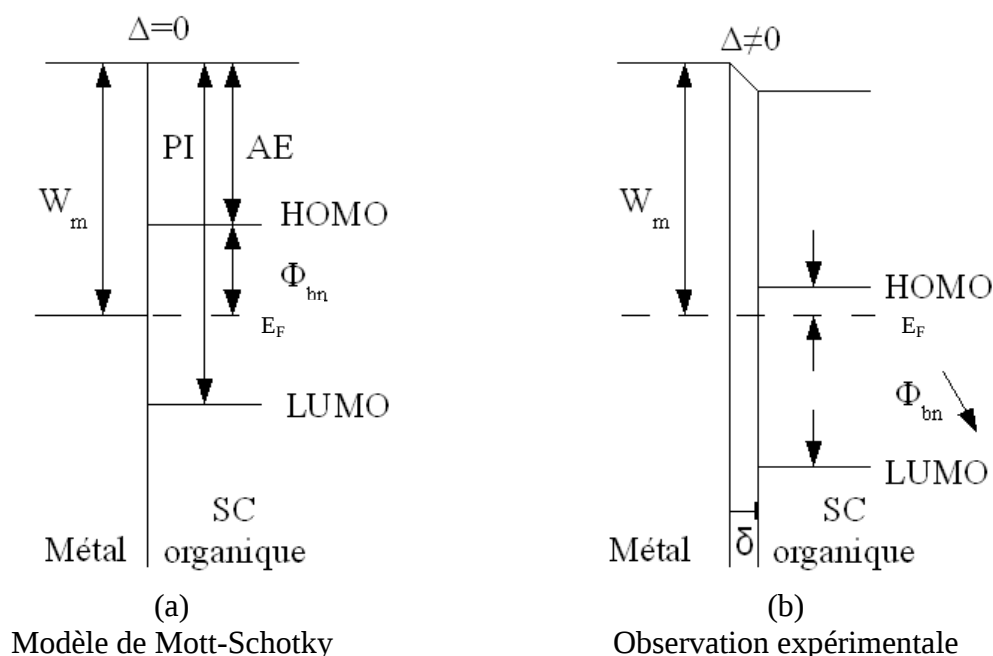


Figure 9 : Discontinuité du niveau du vide observée au niveau de l'interface entre le métal et la couche organique (la nature du contact n'est pas mise dans un but de simplicité et l'interface est modélisée par une couche de largeur δ).

Le premier à mettre en cause le modèle de Mott et Schottky est Bardeen, qui suggère que l'alignement des niveaux ne dépend plus des travaux de sortie du métal, mais d'un niveau dit « Niveau de neutralité des charges » (E_{CNL}) [43]. La création de ce niveau serait due à la présence de charges de surface dans le semi-conducteur assurant la neutralité électrique. Il est alors défini comme étant le niveau en dessous duquel le système est neutre lorsqu'il est rempli positivement. Un des aspects intéressants de cette idée est le fait que le niveau de Fermi va être ancré à ce niveau de neutralité de charge, ce qui pourrait expliquer en partie les observations expérimentales. Cette notion est très importante et sera reprise par la suite. D'un autre côté, Heine a élaboré une théorie ne tenant pas compte de ces charges de surfaces, mais de l'aspect ondulatoire des électrons. En effet, il a supposé que, lors de la mise en contact des matériaux, un électron libre considéré comme une fonction d'onde métallique, pénètre dans le semi-conducteur, ce qui crée une zone dite MIGS pour « Metal Induced Gap States » à l'interface métal/semi-conducteur [44]. L'origine est différente, mais le résultat implique qu'il se crée un niveau d'énergie neutre électriquement qui vient s'aligner avec celui du métal. Les modèles ont depuis beaucoup évolué et on doit considérer tous les effets possibles à l'interface comme : la formation de dipôles, les réactions chimiques, l'orientation des dipôles ou la compression des électrons dans la queue de distribution d'état en raison du principe d'exclusion de Pauli.

Actuellement, deux modèles sont en concurrence afin d'expliquer ces effets d'interfaces, soulignant une des difficultés rencontrées en électronique organique puisque ces deux modèles fonctionnent, bien qu'ils aient des origines physique différentes. L'un de ces modèles est appelé « Induced Density of Interface State » (IDIS) [45]. Il est basé, principalement, sur l'existence du niveau de neutralité des charges et sur le réarrangement des charges à l'interface, pour expliquer la formation de la barrière énergétique à l'interface. La force de ce modèle est qu'il suggère une certaine distribution des états, ce qui dans le cas d'un semi-conducteur organique apparaît cohérent. La deuxième approche consiste à considérer que le transfert de charges est gouverné par les états « polaroniques » des semi-conducteurs organiques, qui vont induire spontanément un transfert de charges dit « Integer Charge Transfer » (ICT) [46]. Cette théorie suggère des états plutôt localisés, contrairement à la théorie IDIS. La question est toujours en suspend bien que des éléments de réponses aient déjà été apportés.

II-II.c) Mécanismes d'injection possibles

Les charges peuvent être injectées de différentes façons au sein d'un matériau isolant ou semi-conducteur organique. Nous développerons ici quatre mécanismes d'injection de charges pouvant se produire entre un métal et un semi-conducteur organique. Comme nous venons de l'examiner cela dépend, dans un premier temps, de la nature du contact. En effet, si nous considérons qu'un contact est bloquant (rectifiant), alors nous pouvons voir sur la **Figure 10** comment peut se produire l'injection des charges.

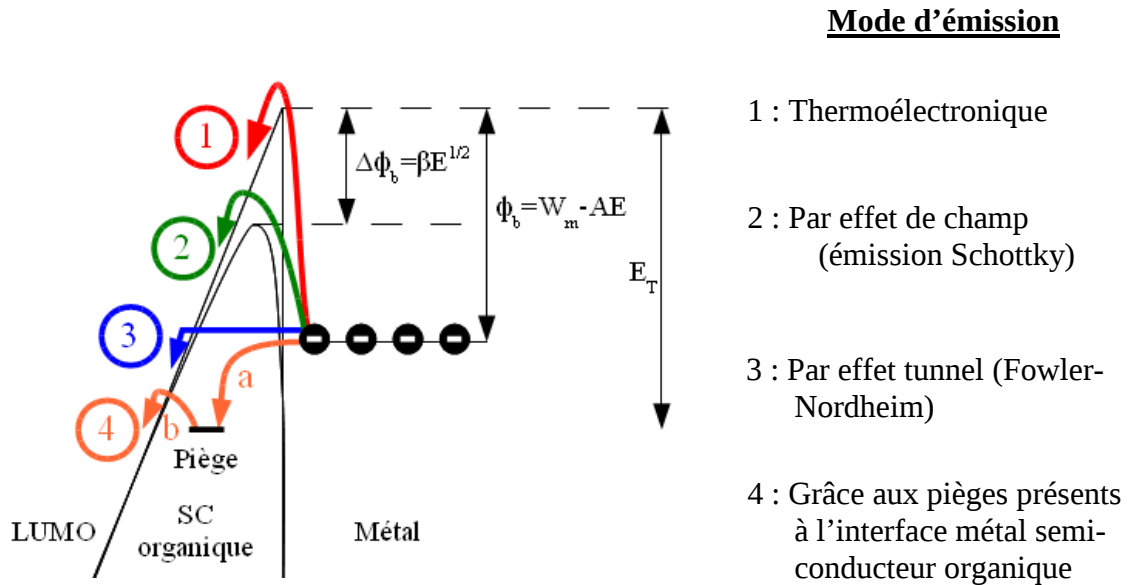


Figure 10 : Mécanismes d'injection de charges possibles à l'interface entre un métal (cathode) et un semi-conducteur organique.

Le mécanisme d'émission thermoélectronique est un mécanisme d'injection lié à la température et par conséquent à l'agitation thermique. Ce modèle suggère que les électrons vont pouvoir franchir la barrière de potentiel comprise entre une électrode et la LUMO, ce qui va créer un courant qui a été modélisé par Richardson sous la forme :

$$J_{th} = A * T^2 \exp\left(-\frac{\Phi b}{kT}\right) \quad (2)$$

A * correspond à la constante de Richardson modifiée qui dépend du matériau considéré [47] :

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

m* correspond à la masse effective d'un électron, q la charge élémentaire d'un électron, k la constante de Boltzmann et h la constante de Planck. Par application numérique, il est possible de simplifier cette expression pour obtenir que A* est égale à 120m* si on choisit A.cm⁻².K⁻² comme unité de A*.

Si l'injection d'un électron du métal vers le matériau organique se produit par effet thermoélectronique, alors cela aura pour conséquence de créer un trou dans le métal. Cet électron de charge $-e$ à une distance x du métal va donc créer une force sur le métal, équivalente à celle qu'exercerait une charge $+e$ à une distance $-x$, que l'on appelle charge image. La distance entre ces deux charges est donc de $2x$ et elles sont liées par interaction coulombienne. Par conséquent, cette force d'interaction est décrite par l'équation (4) :

$$F(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{(2x)^2} \quad (4)$$

Elle dérive d'une énergie potentielle électrostatique donnée par l'équation (5), car $F=qE$ et $E=-\text{grad}V$ et $E_p=U=qV$. Par conséquent l'énergie potentielle électrostatique est de la forme :

$$U(x) = \frac{1}{16\pi\epsilon} \frac{e^2}{x} \quad (5)$$

La barrière d'énergie potentielle va donc être diminuée dans une certaine mesure au voisinage de l'interface selon la relation :

$$\phi(x) = \Phi_b - \frac{1}{16\pi\epsilon} \frac{e^2}{x} \quad (6)$$

Lorsqu'un champ électrique extérieur E est appliqué alors on peut considérer, s'il est uniforme, que le potentiel en résultant est de la forme $Ex + E_0$ avec $E_0=0$ et par conséquent d'énergie potentielle qEx d'où le bilan énergétique suivant :

$$\phi(x) = \Phi_b - \frac{1}{16\pi\epsilon} \frac{e^2}{x} - qEx \quad (7)$$

En dérivant cette expression telle que $d(\Phi(x))/dx=0$, on trouve le maximum

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon E}} \quad (8)$$

Donc on peut en déduire la valeur de la diminution de la barrière de potentiel :

$$\Delta\phi_b = \phi_b - \phi(x_m) = \Phi_b - \Phi_b + \frac{1}{16\pi\epsilon} \frac{e^2}{x_m} + qEx_m = \sqrt{\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon}} \quad (9)$$

Cette diminution de la barrière de potentiel lorsqu'on applique un champ électrique extérieur est ce qu'on appelle l'effet Schottky, et on peut écrire la diminution de la hauteur de barrière de la façon suivante :

$$\Delta\phi_b = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon}} E^{\frac{1}{2}} = \beta_s E^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

On appelle β_s la constante de Schottky et par conséquent la densité de courant créé prendra pour forme [48] :

$$J_{th} = A * T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_b - \Delta\Phi_b}{kT}\right) = A * T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s E^{\frac{1}{2}}}{kT}\right) \quad (11)$$

Cette expression dite de « Richardson-Schottky » peut également s'intituler émission thermoélectronique assistée par effet de champ. Ce phénomène a été utilisé en microscopie électronique à balayage à hautes résolutions [49] pour générer des électrons lorsqu'un métal, typiquement du tungstène, est chauffé sous champ électrique : c'est ce que l'on appelle une « cathode chaude ». Ce type de cathode sera remplacé par la suite par ce qu'on appelle une cathode froide, utilisant l'effet tunnel ce qui a permis de diminuer les températures de fonctionnement et d'augmenter la cohérence des électrons émis. Ce phénomène fut tout d'abord étudié par Fowler et Nordheim. C'est un effet purement quantique qui peut également être assisté thermiquement, traduisant le fait que la probabilité de présence d'un électron de l'autre côté d'une barrière énergétique est non nulle, si cette barrière est suffisamment étroite. Il s'agit d'un problème complexe et les expressions ont évolué par la suite. Cependant, si nous considérons que nous avons une barrière triangulaire étroite, dans le vide à une température de 0 K, en utilisant le modèle des électrons libres pour le métal et celui de WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin), suggérant ainsi que la longueur d'onde des électrons est suffisamment petite afin que leur énergie potentielle ne subisse pas de variation notable pour le semi-conducteur, alors on obtient la relation suivante :

$$J_{th} = \frac{A^*}{\phi_b} \left(\frac{qE}{\alpha k} \right)^2 \exp\left(-\frac{2\alpha\Phi_b^{\frac{3}{2}}}{3kE}\right) \quad (12)$$

Avec A^* la constante de Richardson évoquée précédemment et :

$$\alpha = \frac{4\pi(2m^*)^{\frac{1}{2}}}{h} \quad (13)$$

Enfin, nous allons nous attarder sur un modèle nous permettant d'introduire une notion importante, à savoir la présence de pièges ou de défauts aux interfaces. Nous avons pu voir précédemment comment les effets d'interfaces pouvaient influencer sur la continuité du niveau du vide, et l'importance que cela pouvait avoir sur l'injection de charges. Cette notion va beaucoup nous intéresser, puisque nous allons, par la suite, caractériser les niveaux pièges présents dans nos dispositifs, et nous allons chercher à comprendre leur provenance. Ce mécanisme va nous permettre de faire le lien avec les propriétés de transport ou de conduction dans les semi-conducteurs organiques. En effet, nous allons ici expliquer comment un phénomène d'interface peut engendrer un mécanisme de conduction. Dans un premier temps, les charges injectées vont pouvoir être piégées à proximité ou à l'interface (Voir **Figure 10**), ce qui va créer une zone de charge d'espace. Le taux de capture des charges est défini par la relation suivante, où il est possible d'estimer l'influence du phénomène de piégeage sur le courant [50] .

$$\frac{dn_t(t)}{dt} = \frac{\sigma_{n(p)} J(t)}{q} [N_T - n_t(t)] \quad (14)$$

N_T correspond à la quantité totale de pièges, $n(t)$ à la quantité de piège remplis et $\sigma_{n(p)}$ à la section efficace de capture.

Nous pouvons remarquer que, dans ce cas, le courant injecté peut se faire par émission thermoélectronique, par effet de champ et par effet tunnel. Cependant, le mécanisme d'injection qui sera le plus affecté est indéniablement celui par effet tunnel, puisque dans ce cas l'électron va devoir « traverser » le semi-conducteur. Après le remplissage d'un premier feuillet à l'interface, de nouveaux pièges vont progressivement se remplir jusqu'à atteindre les pièges non plus de l'interface, mais du volume. Par conséquent, à partir de cet instant ce n'est plus l'injection de charges qui gouverne le système, mais le transport de charges dans le semi-conducteur.

II-III- Transport des porteurs de charges

Lorsque les charges ont pu être injectées dans le matériau organique, elles vont pouvoir se déplacer, suivant leurs affinités avec le matériau lui-même. Pour cette partie, nous considérons le cas d'un polymère conjugué agissant comme un bon « conducteur ». Nous allons étudier en détail la façon dont les charges peuvent se déplacer dans les matériaux organiques.

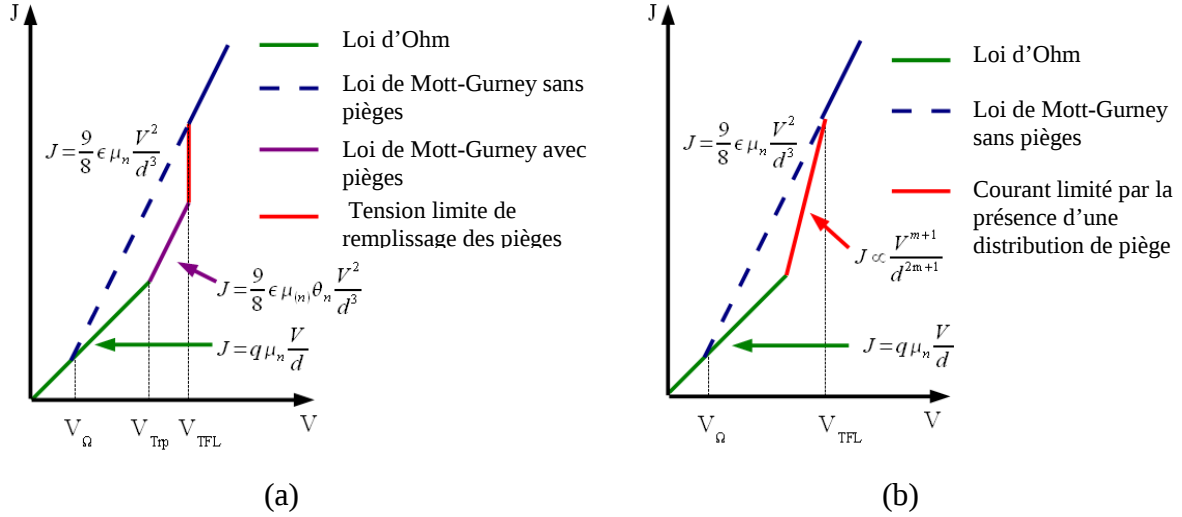
Le premier point que nous devons aborder dans cette partie est celui de la mobilité. En effet, dans les semi-conducteurs organiques, la mobilité des électrons et des trous n'est souvent pas la même, comme nous avons pu le voir dans la partie sur les matériaux électroluminescents. En effet, il est nécessaire d'en tenir compte pour avoir la meilleure balance entre les électrons et les trous et fabriquer des dispositifs dont la recombinaison des charges est optimisée. Nous ne rentrons pas plus dans le détail sur cet aspect, mais nous y reviendrons par la suite ; notons uniquement que la mobilité peut être obtenue de différentes façons : par les mesures de temps de vol, les mesures courant-tension dans l'obscurité, par méthode CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) ou par spectroscopie térahertz résolue en temps.

Nous avons vu précédemment que lors de l'établissement d'un contact ohmique entre un métal et un semi-conducteur, les électrons du semi-conducteur allaient former une zone de charge d'espace à l'équilibre thermodynamique. Lors de l'application d'un champ électrique extérieur, si nous considérons un semi-conducteur avec une densité de porteurs n , alors tant

que les charges injectées seront inférieures au nombre de porteurs intrinsèques, le courant suivra une loi ohmique de telle sorte que $J = \sigma E_j = qn\mu_n E$ pour un porteur donné :

$$J = qn\mu_n \frac{V}{d} \quad (15)$$

d étant l'épaisseur de la couche active, μ_n la mobilité des électrons et n la densité de porteurs de charges.



Loi de Mott-Gurney avec un niveau de pièges discret

Évolution de la loi de Mott-Gurney vers la loi de Child pour une distribution exponentielle de pièges

Figure 11 : Loi SCLC (a) dans le cas où un seul électron est injecté et avec un niveau de piège discret ou (b) dans le cas d'une distribution exponentielle.

Dès lors que le nombre de porteurs intrinsèques est compensé par les charges injectées, ce ne seront plus elles qui limiteront le courant, mais la mobilité des espèces dans la couche. Dans ce cas, le courant est dit limité par la charge d'espace et suivra une loi quadratique qui a été décrite par Mott et Gurney de la forme suivante (Voir **Figure 11** (a))

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu_n \frac{V^2}{d^3} \quad (16)$$

Cette loi est valable dans le cas où aucun piège ne contribue à la conduction. Ainsi, dans le cas de la **Figure 11** (a) cela peut correspondre au cas où il n'y a pas de pièges dans le semi-conducteur organique, à savoir la courbe en pointillé bleu. De même, dès lors que le piège considéré est rempli alors on retrouve la loi de Mott et Gurney. Pour expliquer ce modèle, nous allons nous placer dans des conditions particulières puisque, dans un premier temps, nous allons considérer un système pour lequel un seul électron est injecté. Nous supposons également que la mobilité des porteurs est constante tout en négligeant les éventuels effets de diffusion.

Considérant la présence d'un niveau de piège discret peu profond, c'est à dire compris entre le niveau de Fermi et sa bande caractéristique (LUMO pour les pièges à électrons et HOMO pour les pièges à trous), si un électron est piégé proche de la LUMO, il va capter des charges et par conséquent modifier la mobilité globale des porteurs. Alors, seules les charges libres vont permettre de générer un courant, donc la mobilité des porteurs libres devient minorée d'un certain facteur θ qui va traduire en quelque sorte le rendement de charges participant à la conduction, $\theta = \frac{n_{\text{libre}}}{n_{\text{totale}}} = \frac{n_{\text{libre}}}{n_{\text{injectée}} + n_{\text{piégée}}}$ de telle sorte que $\mu_n = \theta\mu$. Par conséquent lorsque le

piège se remplit le courant sera minoré par ce paramètre comme suit :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (17)$$

Dès lors que le piège est rempli, il ne pourra plus capter de charges, le courant suivra une loi de type Mott-Gurney. Il nous est possible, à l'aide de ces expressions, de calculer divers paramètres comme les tensions de transition entre les régimes, la mobilité ou la densité de porteurs initiale dans le semi-conducteur. Si on considère un régime sans pièges, alors la transition se fera pour :

$$V_{\Omega} = \frac{8}{9} \frac{qnd^2}{\varepsilon} \quad (18)$$

Et dans le cas d'un piège discret, cette tension devient

$$V_{\Omega} = \frac{8}{9} \frac{qnd^2}{\theta \varepsilon} \quad (19)$$

La tension limite de remplissage correspond à la tension à appliquer pour que le piège soit rempli, autrement dit pour que θ soit égal à 1. A ce stade, nous pouvons différencier deux cas liés à la profondeur des pièges. Pour un semi-conducteur dégénéré, alors la probabilité de capture d'un électron par un piège est donnée par la statistique de Fermi Dirac. Aussi, à partir des lois de l'électromagnétisme, on en déduit que pour un piège discret peu profond la tension limite de remplissage s'exprime de la façon suivante :

$$V_{TFL} = \frac{qnd^2}{\varepsilon} \quad (20)$$

et pour des pièges profonds :

$$V_{TFL} = \frac{q(n - n_0)d^2}{\varepsilon} \quad (21)$$

n_0 correspond à la densité d'électrons piégés à l'équilibre thermodynamique, en l'absence de champs électrique appliqué.

Cette loi SCLC de type Mott-Gurney ne considérant que des pièges discrets, peut se vérifier dans certains cristaux, et les pièges vont induire une déformation de la maille très localisée. Cependant, les semi-conducteurs organiques ne présentent pas le même ordre et sont plus généralement amorphes ou semi-cristallins ; cela va conduire au fait que les pièges ne sont pas discrets, mais distribués. Deux types de distributions énergétiques peuvent être suggérées et ont été considérées : les distributions gaussiennes et exponentielles. Nous avons donc décidé de montrer l'importance de ce phénomène sur l'évolution du courant, limité par la présence de pièges ; cette loi porte son propre nom puisqu'on parle de modèle TCLC pour « Trapped Charge Limited Current » (Voir **Figure 11** (b)) :

$$J = q^{1-m} \mu_n N_C \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \left(\frac{m}{m+1} \frac{\varepsilon}{N_t} \right)^m \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (22)$$

Cette expression peut-être valable dans le cas d'une distribution exponentielle ou gaussienne s'il s'agit de pièges profonds, seul le paramètre m varie. Ainsi, pour une distribution exponentielle il prendra la forme :

$$m = \frac{T_t}{T} = \left(\frac{E_T}{kT} \right) \quad (23)$$

T_t étant la température caractéristique et E_T l'énergie d'activation du niveau piège, alors que pour une distribution gaussienne avec des pièges profonds :

$$m = \left[1 + \frac{2\pi\sigma_{\text{var}}^2}{16k^2 T^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Pour des pièges peu profonds on retrouve l'expression d'un piège discret. Nous pourrions par la suite utiliser ces expressions afin de déterminer les énergies d'activation des pièges principaux en utilisant les caractéristiques courant-tension.

Pour finir, avec le modèle SCLC, nous pouvons considérer le cas d'un système d'injection bipolaire, c'est-à-dire que des électrons sont injectés à la cathode et des trous à l'anode. Ce mécanisme est complexe et nous devons tenir compte d'un certain nombre d'interactions, qui, pour l'instant, ont été négligées comme le phénomène de recombinaison ou la capacité des pièges à capturer une charge. Nous ne le développerons pas ici, mais il existe dans la littérature d'excellents ouvrages sur le sujet [50] .

Ce modèle SCLC est bien connu et se produit souvent dans les semi-conducteurs organiques, néanmoins ce n'est pas suffisant pour expliquer les observations expérimentales. En effet, nous avons supposé que la mobilité des porteurs était constante, indépendante de la température et du champ appliqué. Or, cela n'est pas toujours vrai et l'une des façons d'introduire cet effet de champ est d'utiliser l'effet Poole-Frenkel, qui peut se produire

lorsque le champ électrique appliqué est important comme dans le régime SCLC. Cet effet est dû à l'interaction entre le champ électrique extérieur et les pièges. Cela va permettre d'inclure la notion de dépendance de la mobilité en champ électrique qui devient [51 52] :

$$\mu = \mu_0(T) \exp(\beta_{PF} \sqrt{E}) \quad (25)$$

avec

$$\beta_{PF} = B \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) \quad (26)$$

B étant une constante à déterminer expérimentalement

Dans le cas où la mobilité dépend du champ électrique appliqué et que le courant est limité par la charge d'espace, alors la densité de courant peut s'exprimer de la forme suivante (Voir chapitre 2):

$$J_{th} = \frac{9}{8} \epsilon \mu_0 \frac{V^2}{d^3} \exp(0.89 \beta_{PF} \sqrt{V/d}) \quad (27)$$

Cet effet est apparenté à l'effet Schottky que nous avons vu précédemment lors du mécanisme d'injection, il existe une relation directe entre les effets puisque $2\beta_s = \beta_{PF}$ lorsqu'ils ne sont pas associés à un autre mécanisme. En effet, ils ont la même origine physique puisque lorsqu'un piège va émettre une charge capturée, alors il va se créer une force image qui, sous l'effet du champ électrique, va abaisser la barrière de potentiel du piège en question.

Il découlera de cet effet un phénomène de dépiégeage, modifiant la mobilité des porteurs de charges dépendant de la température [53] :

$$\mu = \mu_\infty \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \quad (28)$$

La modification de la mobilité peut également être expliquée dans le cas où on considère un modèle de désordre gaussien. Cela suppose que le transport inter et intra chaîne s'effectue d'état gaussien en état gaussien, aussi, dans ce cas, la mobilité peut s'exprimer de la façon suivante [53 54] :

$$\mu = \mu_\infty \exp\left(-\left(\frac{2\sigma_{var}}{3kT}\right)^2 + C\left(\left(\frac{\sigma_{var}}{kT}\right)^2 - 2.25\right)\sqrt{E}\right) \quad (29)$$

μ_∞ est la mobilité limite lorsque la température tend vers l'infini, C est une constante et σ_{var} est la largeur de la distribution gaussienne. L'avantage de ce modèle est qu'il tient compte de la variation de la mobilité avec le champ électrique et la température.

Nous arrivons maintenant au mécanisme qui est certainement le plus important dans les matériaux organiques, à savoir le transport par sauts. En effet, les matériaux organiques sont souvent désorganisés et de nombreux pièges sont présents. Par conséquent, les porteurs sont bloqués et ne peuvent se déplacer d'un puits de potentiel à l'autre que si l'agitation thermique est suffisante. Par exemple, dans le cas de polymère conjugué, il a pu être démontré que le

transport inter chaîne se faisait par sauts. Le modèle de désordre gaussien considère ce phénomène de transport. Un autre type de mécanisme pouvant en tenir compte est appelé mécanisme de piégeage multiple. Dans ce modèle, deux hypothèses peuvent être émises, soit les charges piégées sont dépiégées par agitation thermique ou effet Poole-Frenkel et repassent par la LUMO pour ensuite être repiégées, soit l'énergie apportée n'est pas suffisante pour repasser par la LUMO, mais suffisante pour passer directement d'un site à l'autre par effet tunnel.

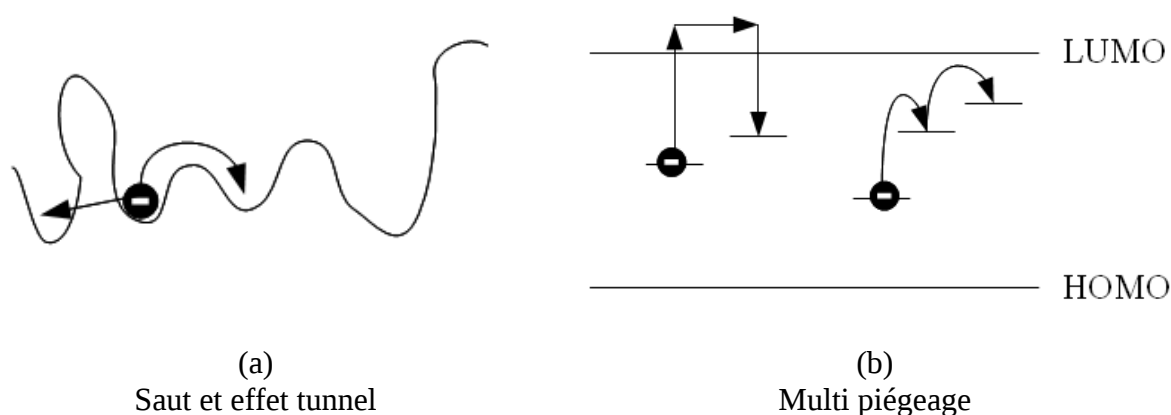


Figure 12 : Schématisation des mécanismes de transport intervenant dans les matériaux organiques (a) transport entre états localisés par saut ou par effet tunnel et (b) transport par multi piégeage.

Nous avons évoqué pour l'instant le cas de conduction et de transport que nous pouvons qualifier de « normaux ». Toutefois, lorsque le transport se fait principalement par multi piégeage ou bien par multi saut lié à la présence de pièges distribués dans un milieu désordonné, alors il peut se produire ce qu'on appelle une anomalie de transport ou transport dispersif. Dans ce cas, le temps de transit des porteurs de charges dans la couche est modifié. Cela a pu être prouvé par Brütting et al. dans le cas de diodes à base d'Alq3 [56]. Pour le démontrer, on peut utiliser des mesures de photoconductivité, de spectroscopie d'impédance ou de temps de vol. Cependant, nous verrons dans cette étude que cela peut éventuellement être observé lors de mesures de déclin du courant en fonction du temps.

II-IV- Formation des excitons

Lorsque deux espèces chargées, typiquement un électron et un trou, se croisent à une distance suffisamment faible, il va se produire une interaction coulombienne entre ces charges et se former ce qu'on appelle un exciton ou paire électron-trou. Cette paire électron-trou se forme donc lorsque les forces d'interactions coulombiennes sont supérieures à celle de l'agitation

thermique, qui se produit dès qu'elles sont à une distance définie par le rayon d'Onsager, qui a pour relation :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT} \quad (30)$$

Si on considère un matériau ayant une permittivité diélectrique relative de l'ordre de 3 à une température de 300 K, alors le rayon d'Onsager est d'environ 19 nm.

L'origine de l'exciton dépend de l'environnement dans lequel il se crée. Principalement, il va être possible de différencier deux types d'excitons qui vont diverger de par les interactions qui les gouvernent, que ce soit les interactions coulombiennes, les forces interatomiques, intermoléculaires ou entre les dipôles. Nous parlerons ici de deux types d'excitons à savoir les excitons de Frenkel et ceux de Wannier –Mott (Voir Figure ci-dessous).

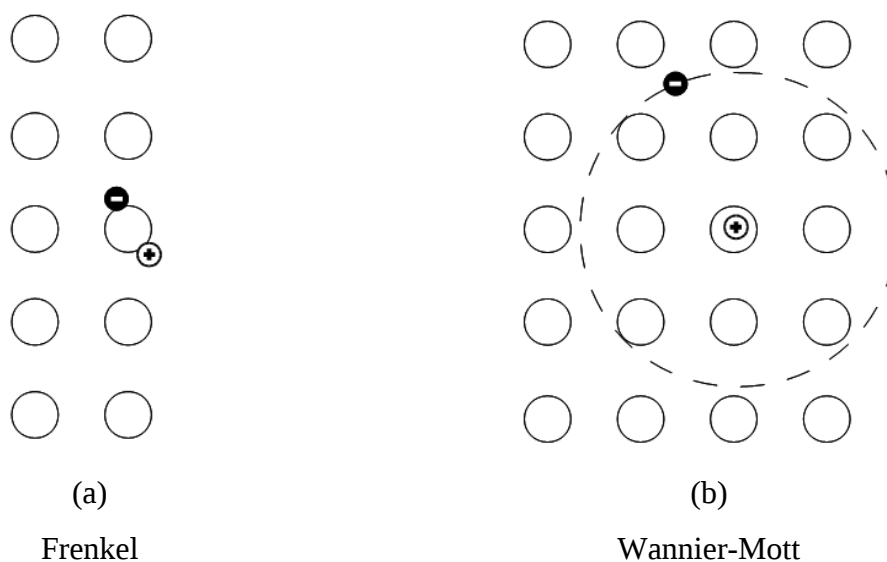


Figure 13 : Deux types d'excitons peuvent exister représentés en deux cas extrêmes (a) excitons de Frenkel et (b) excitons de Wannier-Mott.

Si nous prenons une approche localisée de la charge sur une molécule ou sur ses plus proches voisins autrement appelé « modèle polaronique », alors les excitons formés seront du type Frenkel [57]. Ce modèle considère qu'il existe une interaction forte entre les charges et la molécule, où les liaisons covalentes seront beaucoup plus importantes que celles de Van der Waals (interaction faible agissant entre les molécules). Cela implique qu'il est possible de considérer que chaque atome soit isolé. Ce type d'exciton est le plus probable dans les semi-conducteurs organiques où la mobilité des porteurs de charges et la permittivité diélectrique relative sont faibles et où le recouvrement des orbitales est peu important. Ce modèle a notamment permis d'expliquer de nombreux phénomènes de photoluminescence dans les cristaux moléculaires.

Le deuxième cas est celui de l'exciton de type Wannier-Mott [58] qui se produit lors de l'utilisation de matériaux à grand « gap » qui présente des mobilités élevées. Ce modèle peut-être comparé à celui d'un ion hydrogénoïde, car il existe une interaction faible entre l'électron et le trou, qui peut se faire sur de longues distances. Il existe un cas intermédiaire appelé exciton à transfert de charges qui considère que la distance entre le trou et l'électron est plus importante que dans le cas de l'excitons de Frenkel. Dans ce cas, ils sont situés sur des molécules voisines qui possèdent des groupements donneurs et accepteurs. Ce type d'excitons a pu être observé par exemple, à l'interface de deux matériaux organiques différents.

Cette phase de formation des excitons est très importante, puisque c'est durant cette phase que va se jouer le fait qu'une transition radiative se produise ou non, lors de sa désexcitation. En effet, les électrons et les trous injectés sont indépendants et possèdent chacun leur spin. Par conséquent, lors de la formation des excitons, il va y avoir quatre possibilités pour les spins de s'associer, et seuls les excitons de multiplicité de spin nulle donneront naissance à une transition radiative : c'est ce qu'on appelle des états singulets qui statistiquement ne peut se faire que dans 25 % des cas en première approximation. Il reste donc 75 % des excitons qui vont former un état dit triplet d'une multiplicité de spin de 1. Or cela limite drastiquement les rendements des diodes électroluminescentes organiques puisque très peu d'états triplets vont entraîner une transition radiative. Il a déjà pu être démontré que l'annihilation d'état triplet pouvait entraîner la formation d'un état singulet engendrant une transition radiative : c'est ce que l'on nomme la fluorescence décalée. C'est pourquoi, il est important d'utiliser des matériaux phosphorescents, afin de récupérer ces 75% d'excitons perdus. Actuellement, beaucoup de recherches sur l'utilisation de ces triplets existent et nous allons revenir en détail sur la façon dont ces excitons vont pouvoir se transférer à partir de conversion inter système, donnant naissance à un nouvel état. Une fois formés, les excitons peuvent se déplacer de quelques nm, néanmoins cela aura pour conséquence de les dissocier.

II-V- Émission par recombinaison

Une fois constitués, les excitons peuvent subir des transferts d'énergies entre molécules qui vont se faire principalement par deux types de mécanismes. Dans le premier cas, un mécanisme de transfert va s'effectuer entre les états singulets, c'est ce qui est appelé un transfert de Förster [59] . Pour ce faire, une espèce donneuse et une espèce acceptrice sont nécessaires, c'est par exemple le cas lors de l'utilisation de dopant phosphorescent. La propriété de phosphorescence apparaît dans les systèmes où il existe un très fort couplage spin

orbite dans les molécules afin de contrer les règles de sélection. Le couplage spin orbite est dû à l'interaction entre le spin du noyau et le champ magnétique créé par un électron en mouvement, qui augmente avec le numéro atomique, ce dernier devant être suffisamment élevé pour permettre une modification de la configuration des spins. L'état singulet va pouvoir donner naissance à un état triplet qui peut générer de la phosphorescence, il s'agit d'un transfert à longue distance. Le second mécanisme de transfert possible est appelé mécanisme de Dexter [60] et il va permettre le transfert direct entre les états triplets ; ce transfert est à plus courte distance car il s'agit d'un transfert électronique par contact (Voir figure ci-dessous).

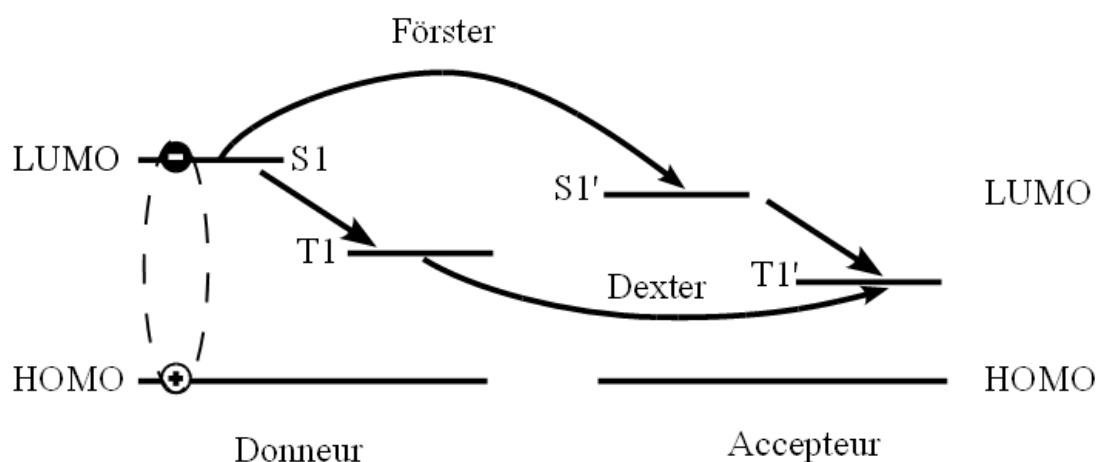


Figure 14 : Transfert d'énergie possible entre un donneur et un accepteur d'excitons.

L'utilisation d'état triplet est essentielle afin d'améliorer les rendements des diodes, aussi ces deux mécanismes sont inévitables pour comprendre l'apparition et l'optimisation des OLEDs. Lorsque tout le transfert est effectué, l'électron et le trou vont se recombiner de manière radiative ou pas et par conséquent annihiler les porteurs. Lorsque le transfert fait intervenir une transition d'un état excité singulet vers l'état fondamental singulet, on parle de fluorescence, dont les radiations possèdent des durées de vie de la ps à la ns. Lorsque la transition se fait d'un état triplet vers l'état fondamental, il peut se produire plusieurs phénomènes, soit une transition non radiative qui se traduira par la création de phonons, soit un phénomène de recombinaison nettement plus lent, appelé phosphorescence. Dans ce dernier cas les durées de vie des photons émis sont nettement plus longues puisqu'elles vont de la μs à la ms. Durant ce processus de recombinaison entre l'électron et le trou (Voir **Figure 15** étape 1), il peut se produire un phénomène qui va limiter l'émission. En effet, s'il y a

présence de niveaux pièges dans la bande interdite, alors l'électron va pouvoir être capturé (Voir **Figure 15** étape 2).

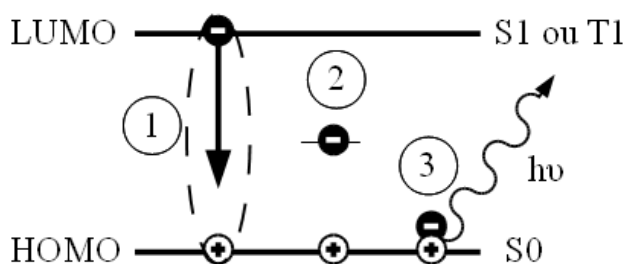


Figure 15 : Processus de recombinaison de la paire électron-trou.

Ce processus de piégeage est néfaste pour le rendement des diodes électroluminescentes organiques, car si la charge est dé-piégée alors la recombinaison de l'électron et du trou ne se fait pas avec la même longueur d'onde et le plus souvent de façon non radiative. Ces pièges peuvent être liés à différents facteurs : des impuretés, qui vont essentiellement générer des niveaux discrets, des défauts structuraux ou des réactions chimiques dues au vieillissement de la couche active ou bien à son oxydation. Cependant, lorsque la transition radiative va pouvoir s'effectuer, un photon va pouvoir être émis. Dans ce cas, il doit être extrait de la couche active pour pouvoir être perçu. Pour ce faire, il va être primordial de limiter les réflexions, par exemple en diminuant le nombre d'interfaces ou en faisant en sorte que les photons possèdent une certaine cohérence et qu'ils soient émis dans la même direction, avec des architectures particulières. Des dispositifs transparents peuvent être envisagés, dans ce cas on limite la quantité d'interfaces ainsi que la distance à parcourir pour extraire les photons.

III- Mécanismes de dégradation

Les mécanismes de dégradation ont donné lieu à de nombreuses études durant la dernière décennie, dans le but d'améliorer les performances et la durée de vie des dispositifs. Ces études ont montré que deux types de dégradation peuvent avoir lieu dans les dispositifs organiques : les dégradations extrinsèques et intrinsèques. Le premier type de dégradation sera lié principalement à l'environnement dans lequel va se trouver la diode alors que le second sera lié aux vieillissements du matériau ou du dispositif lors de son fonctionnement.

III-I- Dégradation extrinsèque

Les définitions concernant les mécanismes de dégradation sont diverses et variées. Par conséquent, dans cette étude, nous choisissons de donner notre définition. Lorsque nous parlerons de mécanisme de dégradation extrinsèque, nous considérerons les modifications qui peuvent être induites par la présence de contaminants extérieurs, pouvant entraîner des réactions chimiques dans des dispositifs ou des couches minces non protégées.

III-I.a) Formation de points noirs

La formation des points noirs dans les clichés d'électroluminescence a été mise très rapidement en évidence, lors de la préparation de diodes électroluminescentes à base d'Alq3 sur des dispositifs non encapsulés, comme ont pu le montrer Burrows et al. [61] (Voir **Figure 16**).

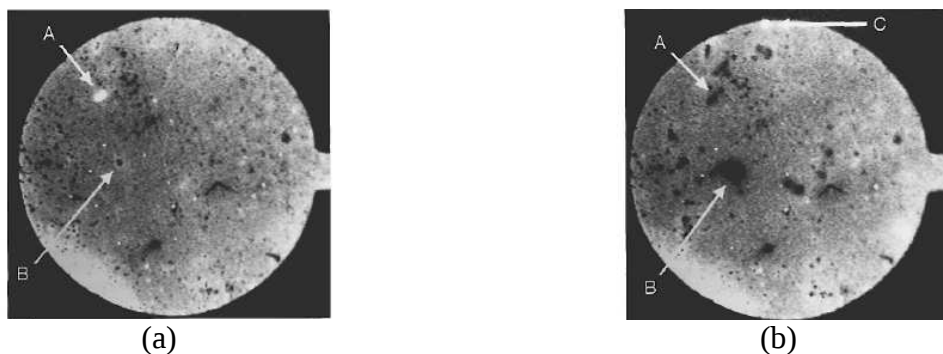


Figure 16 : Mise en évidence du phénomène de formation de points noirs sur les clichés d'électroluminescence (a) dispositif neuf (b) après 4 min de fonctionnement [61] .

Il est possible de remarquer sur ces clichés la façon dont vont croître ces points noirs ainsi que leur cinétique, puisque seulement quatre minutes séparent ces images. Ceci indique que les films organiques sont très fragiles lors de leur fonctionnement et qu'il faut trouver une solution pour améliorer la durée de vie de ces dispositifs. En outre, cela entraîne une diminution de l'intensité émise et une augmentation de la résistance interne, ce qui provoque une diminution du courant et par conséquent une décroissance des rendements [62] .

Plusieurs explications ont été envisagées et il semblerait que plusieurs processus soient en concurrence. En effet, lorsque les films d'Alq3 sont déposés, ils sont souvent amorphes ou du moins très peu cristallins, or il apparaîtrait que lors de l'exposition de la molécule d'Alq3 à l'humidité il se formerait des zones cristallines dues à la nucléation des espèces [63 64] . D'un autre côté, il a pu être observé une trans-complexation de l'Alq3 avec l'eau qui crée de

nouvelles espèces. Il a notamment été proposé que les ligands résiduels de l'oxydation de l'Alq3 puissent polymériser en présence d'eau et d'oxygène, afin de créer un polymère non émissif (Voir **Figure 17**) [65 – 69].

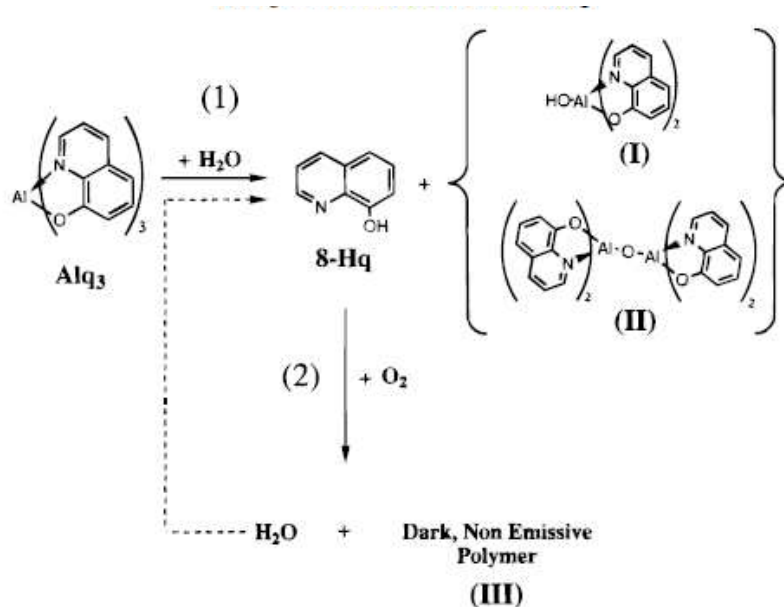


Figure 17 : Mécanisme de dégradation de la molécule d'alq3 amorphe en présence d'eau [65 – 69].

Nous pouvons observer, lors de la première étape, qu'il se forme en présence d'eau des groupements 8-hydroxyquinoline ainsi que deux espèces dérivées de l'Alq3 qui seront également émettrices mais à des longueurs d'onde décalées, augmentant ainsi la largeur des spectres d'émission.

L'explication de la formation des points noirs vient du fait que les groupements hydroxyquinoline provenant de l'oxydation de l'Alq3 polymérisent pour former un polymère non émissif, qui absorbe entre 600 et 800 nm avec un gap optique de l'ordre de 1,53 eV [65]. Ceci aura pour conséquence de diminuer le nombre de molécules émettrices et de provoquer le déclin de luminescence observée pour des dispositifs à base de petites molécules non encapsulées.

III-I.b) Cassures irréversibles

Une autre cause de dégradation extrinsèque est liée à la stabilité thermique des matériaux organiques. Nous venons de voir que la formation des points noirs était liée à des réactions chimiques, entre l'eau et l'Alq3. Ici, nous allons nous intéresser aux modifications liées à la température. Pour illustrer son importance, des clichés sont représentés sur la **Figure 18**

obtenue par Zhou et al. [70] lors du fonctionnement d'une diode électroluminescente organique non encapsulée.

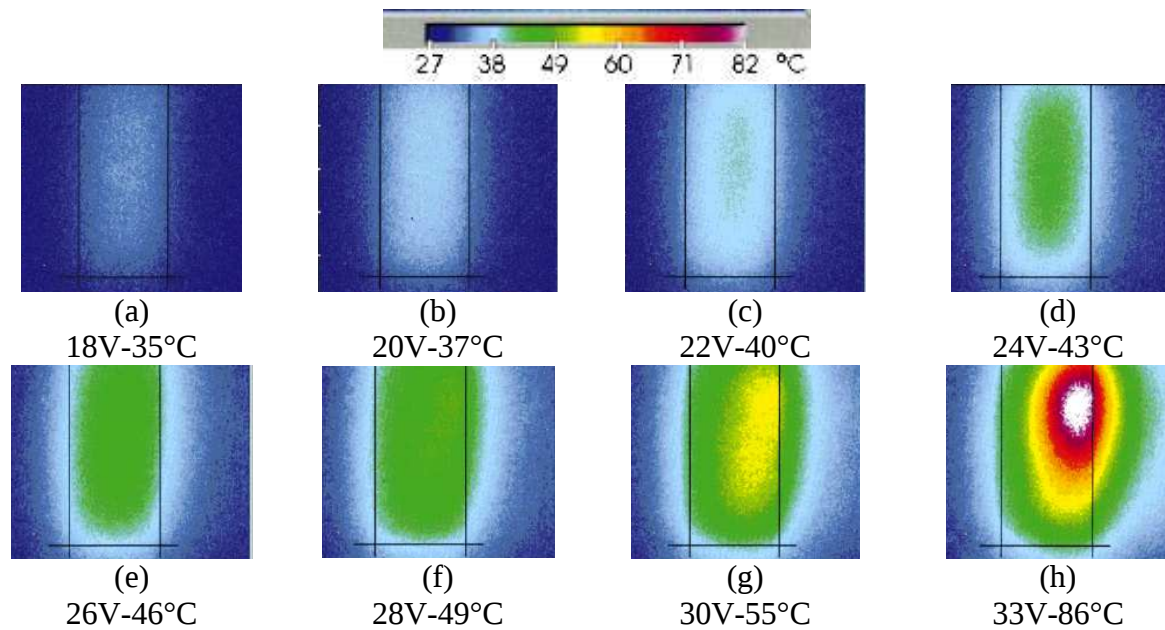


Figure 18 : Clichés de caméra IR obtenus pour différentes tensions de fonctionnement

Nous pouvons constater que jusqu'à l'application d'une tension de l'ordre de 30 V il se produit une augmentation régulière de la température de fonctionnement, puis on assiste brusquement à une élévation de température de 55 °C à 86 °C pour une tension de 33 V. Les auteurs expliquent ce phénomène de la façon suivante : lorsque la diode est allumée (ici la tension de seuil est inférieure à 10 V) et qu'un fort champ électrique est appliqué alors il se produit une décomposition de l'anode, à savoir ici de l'ITO, cela va entraîner une diffusion d'indium et d'oxygène dans la couche organique, qui va créer de forts courants de fuite. En augmentant la tension, on va augmenter le chauffage par effet Joule, ce qui accélère la décomposition de l'ITO. Il faut préciser ici que les auteurs ont utilisé le TPD comme couche de transport de trous entre l'anode et la couche organique, ayant une température de transition vitreuse de l'ordre de 60 °C. Lorsque la température sera suffisante, la couche de TPD va cristalliser, ce qui va entraîner la création de courts-circuits et une forte augmentation de la température détruisant irrémédiablement la diode [71]. Par conséquent, il est important d'améliorer la stabilité thermique des diodes, en utilisant des matériaux présentant des températures de transition vitreuse plus élevées, soit en dopant les matériaux, soit en les remplaçant. Ainsi, le TPD a pu être remplacé par le NPB.

III-II- Dégradation intrinsèque

Comme pour la dégradation extrinsèque nous établissons notre définition. Nous parlerons de dégradation intrinsèque lorsque nous considérerons les modifications induites par l'utilisation du matériau, ou des dispositifs, lorsqu'ils sont protégés des sources de contaminations extérieures. Ceci aura pour conséquence de provoquer le déclin des propriétés électriques et d'émission. Différentes causes ont pu être mises en évidence comme la stabilité thermique, la dégradation des interfaces ou des électrodes ainsi que la présence de pièges ou extincteurs de luminescence. Dans le cadre de cette thèse, nous allons essayer de corréliser la présence de pièges avec les processus de dégradation intrinsèque, afin d'améliorer les dispositifs.

III-II.a) Instabilité thermique et effet Joule

Ce phénomène d'instabilité thermique peut être lié aux phénomènes de destruction irréversibles que nous avons analysés dans le paragraphe précédent. De même, nous venons de voir dans la partie précédente, que pour fonctionner à fort champ il était nécessaire d'utiliser des matériaux possédant des températures de transition vitreuse élevée. Cependant, il a pu être montré par Adachi et al. [72] que la durée de vie n'était pas forcément liée à la stabilité thermique, et que cela dépendait de l'application visée. Par exemple, pour une application dans le domaine de l'éclairage où il va être nécessaire d'appliquer des champs électriques élevés, alors la stabilité thermique des matériaux organiques est indispensable. C'est pourquoi, actuellement, de nombreuses études sont menées afin de synthétiser des matériaux présentant de bonnes propriétés de transport de trous, tout en ayant des températures de transition vitreuse supérieures à 100°C et stables. Ces instabilités thermiques sont typiques des matériaux amorphes, qui lorsqu'ils dépassent leur température de transition vitreuse se réorganisent entraînant une modification des propriétés optoélectroniques.

III-II.b) Pièges et extincteurs de luminescences

Cette partie sera consacrée à la notion de piège ou d'extincteur de luminescence. Le terme piège sera plutôt utilisé, car le terme extincteur de luminescence peut porter à confusion, puisque cela amène à penser que les niveaux pièges vont intervenir uniquement lors de la recombinaison de la paire électron-trou, induisant alors une extinction de la luminescence. Or, les pièges interviennent dans toutes les étapes de fonctionnement et vont modifier les propriétés d'injection de transport et de recombinaison. Les pièges peuvent être considérés comme des niveaux énergétiques discrets ou distribués se comportant comme des puits de

potentiel coulombiens. Cela signifie que lorsqu'une charge sera dans le rayon d'action de ce piège elle sera capturée et il faudra fournir une certaine énergie, dite énergie d'activation, afin qu'elle soit libérée. Il va être possible de différencier les pièges par leur position énergétique par rapport à l'HOMO (on parlera de piège à trou) ou la LUMO (on parlera de piège à électron) **Figure 19** (a). Lorsqu'ils sont vides ou inoccupés, ils présenteront différents caractères : attracteurs, neutres ou répulsifs (**Figure 19**(b), (c), (d)).

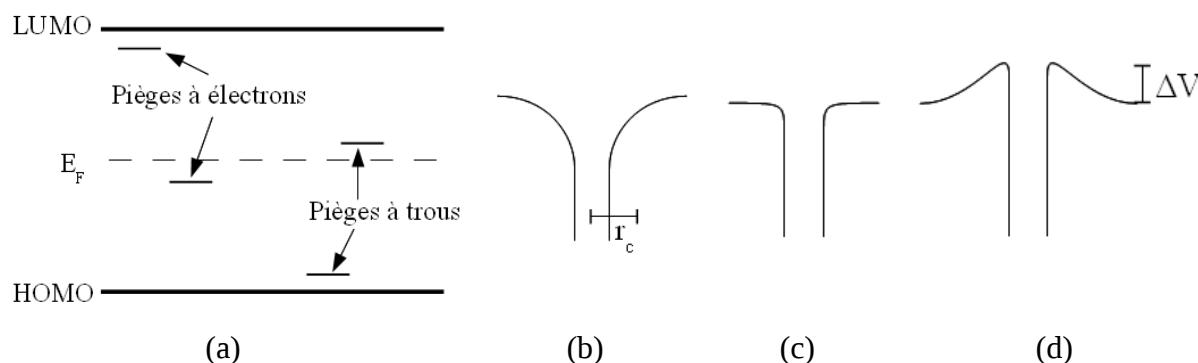


Figure 19 : Schéma représentant la profondeur des pièges (a) et les formes des puits de potentiel coulombien (pièges) pouvant exister (b) attracteur (c) neutre (d) répulsif [73] .

Les pièges peuvent être de différentes origines. En effet, ils peuvent avoir une origine chimique, où l'on pourra trouver des niveaux de pièges discrets dus par exemple à des impuretés ou à des défauts structuraux, engendrant des distributions exponentielles ou gaussiennes. Ce qui va les différencier est leur section efficace de capture. Si la section de capture des trous est supérieure à celle des électrons, alors on parle de piège à trous et réciproquement. Lorsque les pièges sont profonds, c'est-à-dire au-delà de l'écart énergétique entre la bande considérée et le niveau de Fermi, alors la section efficace de capture des trous et des électrons est proche. Dans ce cas, les pièges agiront principalement comme des centres de recombinaisons. Typiquement, les sections efficaces de capture montrent un aspect attractif lorsqu'elles sont de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-14} cm^2 , neutre entre 10^{-15} cm^2 et 10^{-19} cm^2 et répulsif lorsqu'elles sont inférieures à 10^{-19} cm^2 [74] . C'est une caractéristique essentielle des pièges, car elle définit la capacité d'un piège à capturer une charge. Pour la calculer, il faut, dans un premier temps, considérer le taux de capture des charges de la forme :

$$\frac{dn}{dt} = -C_n n N_n \quad (31)$$

Avec cette équation, on estime le taux d'occupation des électrons capturés par des pièges à électron. En supposant que les électrons ont la même énergie et la même vitesse, il est

possible de déduire que la section efficace de capture et le coefficient de capture sont liés par la relation suivante :

$$C_n = v\sigma_n \quad (32)$$

Il est possible d'en déduire que la section efficace de capture des porteurs peut être écrite de la façon suivante :

$$\sigma_{n,p} = \frac{C_{n,p}}{\left(\frac{3kT}{m_{e,h}^*}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (33)$$

Ainsi, la section efficace de capture va dépendre de la température, mais aussi du champ appliqué. Dans le cas d'un piège attracteur, il devient possible d'estimer le rayon de capture des charges :

$$r_c = \frac{3q^2}{16\pi\epsilon kT} \quad (34)$$

La section efficace de capture peut s'écrire dans ce cas de la façon suivante :

$$\sigma_{n,p} = \pi r_c^2 = \frac{\pi 9q^4}{(16\pi\epsilon kT)^2} \quad (35)$$

Dans le cas de piège dit répulsif, une barrière de potentielle ΔV doit être franchie pour pouvoir piéger les charges, on parle dans ce cas de piégeage assisté par effet de champ engendrant une résistance négative et une oscillation du courant. Nous verrons par la suite qu'il est possible de la déterminer expérimentalement en utilisant des mesures comme la technique des courants thermiquement stimulés, ou la spectroscopie de piège profond par la charge. Nous ne devons pas oublier que la mobilité des porteurs est faible dans les semi-conducteurs organiques, par conséquent, ils seront facilement piégés. De plus, la densité de pièges au sein des matériaux organiques peut varier de 10^{12} à 10^{19} cm^{-3} , ce qui implique qu'ils vont jouer un rôle essentiel lors du processus de dégradation des OLEDs.

I-I.b) Dégradation des interfaces

Un des mécanismes de dégradation des interfaces est dû à la formation d'une couche d'oxyde à l'interface entre le métal et la couche active. Ceci est très important, car l'apparition d'une zone isolante entre le semi-conducteur et les électrodes va engendrer une diminution des performances. En effet, les charges sont plus difficilement injectées, entraînant une augmentation de la tension de seuil. La dégradation des interfaces va être particulièrement importante dans le cas de dispositifs possédant de nombreuses couches. La maîtrise des

mécanismes de dégradation à l'interface entre la couche de transport de trous et la couche de transport d'électrons est essentielle dans l'amélioration des durées de vie. En effet, il a pu être démontré par Hamada et al. [75] que lorsque la couche émettrice se situait dans la couche de transport de trous et non dans la couche de transport d'électrons, alors la durée de vie était largement augmentée. Ainsi, elle a été augmentée d'un facteur 10 en créant une zone mixte, constituée du matériau émetteur et de transport de trous à l'interface entre la couche de transport de trous et d'électrons. Ce principe sera par la suite largement utilisé dans le cas de diodes phosphorescentes. Cependant, cela n'est pas toujours valable, notamment dans le cas de l'hétérojonction NPB/Alq3 où de très faibles variations de la stabilité ont pu être observées. Pour expliquer l'amélioration de la stabilité observée dans certains dispositifs moins stables que ceux de l'hétérojonction NPB/Alq3, il a été suggéré que le mélange des espèces permet d'éliminer la présence de contaminants, initiateurs du processus de dégradation. Cette notion est essentielle puisque cela suggère qu'il va éventuellement être possible de retarder le processus de dégradation. De plus, cela expose également une des difficultés rencontrées avec les matériaux organiques, à savoir leurs perpétuels mouvements entre différentes formes d'équilibre, ce qui suppose des processus réversibles ou, dans le cas de dégradation plus profonde, irréversibles. Or, la dégradation des interfaces est inéluctable et certainement irréversible s'il se produit des modifications morphologiques (cristallisation ou expansion thermique) ou s'il se produit des réactions chimiques. Ce phénomène de dégradation des interfaces est pour l'instant très difficile à comprendre et des études utilisant des analyses XPS, en gravant progressivement chaque couche après fonctionnement des dispositifs, sont ou seront nécessaires afin d'apporter des éléments de réponses suffisants à la compréhension de ces phénomènes.

III-II.c) Dégradation des électrodes

La dégradation des électrodes est l'une des premières dégradations qui ont pu être observées. Nous pouvons constater lorsque la tension est trop élevée que des courts circuits peuvent être générés par les « pinhole » ou aspérités de l'ITO. Par conséquent, de l'indium va diffuser par ces pics dans les couches, or il a pu être démontré que la présence d'indium dans la couche émettrice entraîne des extinctions de luminescence. En effet, l'indium est un métal, il va donc empêcher la recombinaison des paires électrons-trous dans le matériau fluorescent en capturant les électrons.

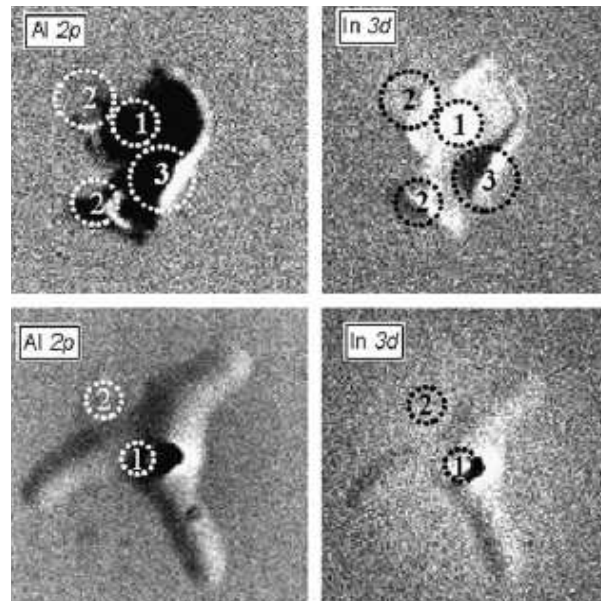


Figure 20 : Image obtenue par analyse de photoélectrons de rayon X sur les différents éléments [76] .

Sur la Figure 20, on peut clairement observer ce phénomène d'inter diffusion des couches entre elles, et nous pouvons voir comment et où se forment les courts circuits. Nous pouvons constater également que lors de la formation de ces courts circuits, il va se produire une expansion locale des couches ou de l'électrode en forme d'éperon. Ceci est lié à l'instabilité thermique (Voir Chapitre 1 partie III-1.b)) et une des solutions trouvées est de dissoudre les pics de l'ITO, soit par attaque acide (HCl : 9 M) [77] , soit par traitement plasma UV-Ozone [78 79]. Il a pu être démontré dans ce cas que les dispositifs étaient plus stables et se dégradaient moins rapidement.

IV- Conclusion

Nous avons pu constater que les diodes électroluminescentes organiques et les matériaux utilisés avaient fait d'énormes progrès depuis le début de leur utilisation. Cependant, la physique des semi-conducteurs organiques est complexe, et l'utilisation de modèles ou de mécanismes connus dans les semi-conducteurs classiques n'est pas toujours adaptée. Ceci indique qu'il s'agit d'un domaine à part entière et que le travail de compréhension des semi-conducteurs organiques est encore loin d'être terminé. Néanmoins, il nous est tout de même possible de comprendre, dans une certaine mesure, le fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques, et nous avons pu voir comment ont pu évoluer différents modèles afin d'interpréter les observations expérimentales. Cela implique qu'actuellement, de nombreuses hypothèses sont convaincantes, mais qu'il est encore impossible de trouver une

loi d'unification pour les semi-conducteurs organiques, de par leur nature et leurs propriétés si différentes, les rendant quasiment uniques. Ce travail étant consacré à l'étude de la dégradation des diodes électroluminescentes organiques en utilisant des mesures électriques et thermiques, nous avons pu observer que les phénomènes étaient souvent liés entre eux, et par conséquent difficiles à caractériser. Du point de vue des mesures électriques, nous nous intéressons particulièrement à l'étude des pièges et à leurs provenances, qu'ils soient d'origine physique ou chimique, afin d'estimer leur rôles éventuels dans les mécanismes de dégradation intrinsèque, qui sont pour l'instant peu compris. Du point de vue des mesures thermiques, nous souhaitons connaître, dans un premier temps, les propriétés thermiques et observer comment elles vont pouvoir évoluer dans le cas de dégradations volontaires. Par la suite, nous étudierons l'évolution des propriétés optoélectroniques et thermiques de couche minces d'Alq3, dans le but d'obtenir des informations sur les modifications induites par leurs vieillissements dans différentes conditions. Puis, nous étudierons, l'évolution des propriétés électriques et les paramètres de pièges pour des dispositifs vieillis par la soumission d'un stress électrique prolongé.

V- Références

- [1] A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, Vol.50 (1953) p.64. "Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques".
- [2] A. Bernanose, P. Vouaux, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, Vol.50 (1953) p.261. "Electroluminescence organique: étude du mode d' émission".
- [3] A. Bernanose, P. Vouaux, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, Vol.52 (1955) p.509. "Relation entre l'électroluminescence organique et la concentration en produit actif".
- [4] A. Bernanose, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, Vol.52 (1955) p.396. "Sur le mécanisme de l'électroluminescence organique".
- [5] E. F. Gurnee, R. T. Fernandez, United States Patent Office 3 172 862 (1965) "Organic Electroluminescent Phosphors".
- [6] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.38 (1963) p.2042. "Electroluminescence in Organic Crystals".
- [7] Digby F. Williams, M. Schadt, United States Patent Office 3 621 321 (1971) "Electroluminescent Device with Light Emitting Aromatic, Hydrocarbon Material".
- [8] C. Tang, S. VanSlyke, *Applied Physics Letters*, Vol.51 (1987) p.913. "Organic electroluminescent diodes".
- [9] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1977) p.578. "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)".
- [10] R. H. Partridge, United States Patent Office 3 995 299 (1976) "Radiation sources".
- [11] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, Vol.347 (1990) p.539. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers".
- [12] M. Stolka, <http://lighting.sandia.gov/lightingdocs/StolkaMOLEDRoadmap200103.pdf> "Organic light emitting diodes (OLEDs) for general illumination".
- [13] OLLA, http://www.hitechprojects.com/euprojects/olla/external%20deliverables/PUBLIC%20OLLA_FINAL_ACTIVITY_REPORT_V3.0.pdf "The OLLA project: final activity report".
- [14] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Applied Physics Letters*, Vol.64 (1994) p.815. "White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes".

- [15] <http://www.oled100.eu/homepage.asp> "OLED100.EU".
- [16] S. Grabowski, http://www.oled100.eu/pdf/OLED100Newsletter_April_2011.pdf "OLED100.eu Newsletter-April 2011".
- [17] OLED-Info.com, http://www.oled-info.com/philips-releases-oled-lighting-roadmap-sees-flexible-1x1-meter-oleds-2018?goback=%2Egde_2865654_member_97541799 "Philips releases an OLED lighting roadmap, sees flexible 1x1 meter OLEDs by 2018".
- [18] http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ssl_manuf-roadmap_july2011.pdf "Solid states lightning reseach and development: manufacturing roadmap".
- [19] T. Nakayama, K. Hiyama, K. Furukawa, H. Ohtani, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Vol.38 (2007) p.1018. "Development of Phosphorescent White OLED with Extremely High Power Efficiency and Long Lifetime".
- [20] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, M. R. Wertheimer, *Thin Solid Films*, Vol.511–512 (2006) p.349. "A new encapsulation solution for flexible organic solar cells".
- [21] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Applied Physics Letters*, Vol.56 (1990) p.799. "Blue light-emitting organic electroluminescent devices".
- [22] C. Bratschkov, *European polymer journal*, Vol.37 (2001) p.1145. "FTIR spectroscopy study of the UV irradiation induced changes in an anthracene containing copolymer".
- [23] Y. Zheng, M. Micic, S. V. Mello, M. Mabrouki, F. M. Andreopoulos, V. Konka, S. M. Pham, R. M. Leblanc, *Macromolecules*, Vol.35 (2002) p.5228. "PEG-Based Hydrogel Synthesis via the Photodimerization of Anthracene Groups".
- [24] R. G. Kepler, *Physical Review*, Vol.119 (1960) p.1226. "Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals".
- [25] D. M. J. Compton, W. G. Schneider, T. C. Waddington, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.27 (1957) p.160. "Photoconductivity of Anthracene. III".
- [26] G. W. Sears, E. R. Hopke, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.71 (1949) p.1632. "Vapor Pressures of Naphthalene, Anthracene and Hexachlorobenzene in a Low Pressure Region".
- [27] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Applied Physics Letters*, Vol.63 (1993) p.2627. "Bright blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole)".
- [28] S. Forero, P. H. Nguyen, W. Brütting, M. Schwoerer, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.1 (1999) p.1769. "Charge carrier transport in poly(p-phenylenevinylene) light-emitting devices".
- [29] D. Braun, A. J. Heeger, *Applied Physics Letters*, Vol.58 (1991) p.1982. "Visible light emission from semiconducting polymer diodes".

- [30] D. Braun, A. J. Heeger, H. Kroemer, *Journal of electronic materials*, Vol.20 (1991) p.945. "Improved efficiency in semiconducting polymer light-emitting diodes".
- [31] D. J. Choo, A. Talaie, Y. K. Lee, J. Jang, S. H. Park, G. Huh, K. H. Yoo, J. Y. Lee, *Thin Solid Films*, Vol.363 (2000) p.37. "Examination of EL and PL properties of MCHM-PPV and MEH-PPV: a study towards introduction of a new series of thin film EL devices".
- [32] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, *Journal of Applied Physics*, Vol.79 (1996) p.2745. "Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes".
- [33] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Advanced Materials*, Vol.12 (2000) p.1737. "Progress with light-emitting polymers".
- [34] T. Tsuboi, M. Tanigawa, *Thin Solid Films*, Vol.438-439 (2003) p.301. "Optical characteristics of PtOEP and Ir(ppy)₃ triplet-exciton materials for organic electroluminescence devices".
- [35] O. G. Gardens, *Nova Publishers*, (2007) "Trends in Optical Materials Research".
- [36] T. Tsuboi, N. Aljaroudi, *IEICE Electronics Express*, Vol.1 (2004) p.281. "Photoluminescence lifetime of Ir(ppy)₃ used for organic light emitting diodes".
- [37] S.-J. Yeh, M.-F. Wu, C.-T. Chen, Y.-H. Song, Y. Chi, M.-H. Ho, S.-F. Hsu, C. H. Chen, *Advanced Materials*, Vol.17 (2005) p.285. "New Dopant and Host Materials for Blue-Light-Emitting Phosphorescent Organic Electroluminescent Devices".
- [38] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Applied Physics Letters*, Vol.79 (2001) p.2082. "Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials".
- [39] T. Tsuboi, H. Murayama, S.-J. Yeh, M.-F. Wu, C.-T. Chen, *Optical Materials*, Vol.31 (2008) p.366. "Photoluminescence characteristics of blue phosphorescent Ir³⁺-compounds FIrpic and FIrN4 doped in mCP and SimCP".
- [40] DUPONT, http://origin.dupont.com/OLED/en_US/assets/downloads/pdf/DuPont_OLED_Technology.pdf "DUPONT OLED TECHNOLOGY ENABLES NEXT-GENERATION, LARGE-FORMAT DISPLAYS WITH SIGNIFICANT MANUFACTURING COST SAVINGS".
- [41] G. Hadziioannou, P. F. van Hutten, *Wiley-VCH*, Weinheim, (2005) "Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering".
- [42] A. Moliton, *Springer*, (2011) "Electronique et optoélectronique organiques".
- [43] J. Bardeen, *Physical Review*, Vol.71 (1947) p.717. "Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact".

- [44] V. Heine, *Physical Review*, Vol.138 (1965) p.A1689. "Theory of Surface States".
- [45] F. Flores, J. Ortega, H. Vázquez, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.11 (2009) p.8658. "Modelling energy level alignment at organic interfaces and density functional theory".
- [46] S. Braun, W. R. Salaneck, M. Fahlman, *Advanced Materials*, Vol.21 (2009) p.1450. "Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces".
- [47] O. W. Richardson, *Nobel Lecture, December*, Vol.12 (1929) p.1929. "Thermionic phenomena and the laws which govern them".
- [48] T. P. Nguyen, P. Destruel, *Handb. Lumin. Dispalys Mater. Devices*, American Scientific Publishers, (2003) "Electroluminescent devices based on organic materials and conjugated polymers".
- [49] H. PAQUETON, J. RUSTE, *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, (2006) "Microscopie électronique à balayage: images, applications et développements".
- [50] K. C. Kao, *Dielectr. Phenom. Solids*. Academic Press, (2004) p. 327. "6 - Charge Carrier Injection from Electrical Contacts".
- [51] D. M. Pai, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.52 (1970) p.2285. "Transient Photoconductivity in Poly(N-vinylcarbazole)".
- [52] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, M. G. van Munster, *Physical Review B*, Vol.55 (1997) p.R656. "Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene)".
- [53] G. Ottaviani, *Journal of Applied Physics*, Vol.44 (1973) p.360. "Hole mobility and Poole-Frenkel effect in CdTe".
- [54] H. Bässler, *physica status solidi (b)*, Vol.175 (1993) p.15. "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study".
- [55] H. C. F. Martens, P. W. M. Blom, H. F. M. Schoo, *Physical Review B*, Vol.61 (2000) p.7489. "Comparative study of hole transport in poly (p-phenylene vinylene) derivatives".
- [56] S. Berleb, W. Brütting, *Physical Review Letters*, Vol.89 (2002) p.286601. "Dispersive Electron Transport in tris(8-Hydroxyquinoline) Aluminum (Alq₃) Probed by Impedance Spectroscopy".
- [57] J. Frenkel, *Physical Review*, Vol.37 (1931) p.17. "On the Transformation of light into Heat in Solids. I".
- [58] G. H. Wannier, *Physical Review*, Vol.52 (1937) p.191. "The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals".
- [59] T. Förster, *Discussions of the Faraday Society*, Vol.27 (1959) p.7. "Transfer mechanisms of electronic excitation".

- [60] D. L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.21 (1953) p.836. "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids".
- [61] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson, *applied physics letters*, Vol.65 (1994) p.2922. "Reliability and degradation of organic light emitting devices".
- [62] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats, R. L. Moon, *Journal of Applied Physics*, Vol.80 (1996) p.6002. "Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes".
- [63] P. F. Smith, P. Gerroir, S. Xie, A. M. Hor, Z. Popovic, M. L. Hair, *Langmuir*, Vol.14 (1998) p.5946. "Degradation of organic electroluminescent devices. evidence for the occurrence of spherulitic crystallization in the hole transport layer".
- [64] H. Aziz, Z. Popovic, S. Xie, A.-M. Hor, N.-X. Hu, C. Tripp, G. Xu, *Applied Physics Letters*, Vol.72 (1998) p.756. "Humidity-induced crystallization of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices".
- [65] F. Papadimitrakopoulos, X. M. Zhang, D. L. Thomsen III, K. A. Higginson, *Chemistry of materials*, Vol.8 (1996) p.1363. "A chemical failure mechanism for aluminum (III) 8-hydroxyquinoline light-emitting devices".
- [66] M. S. Xu, J. B. Xu, *Synthetic Metals*, Vol.145 (2004) p.177. "Nanoscale study on origins of the bright clusters in/on moisture-exposed tris(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films".
- [67] K. A. Higginson, X. M. Zhang, F. Papadimitrakopoulos, *Chemistry of materials*, Vol.10 (1998) p.1017. "Thermal and morphological effects on the hydrolytic stability of aluminum tris (8-hydroxyquinoline)(Alq3)".
- [68] F. Papadimitrakopoulos, X.-M. Zhang, *Synthetic Metals*, Vol.85 (1997) p.1221. "Environmental stability of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq3) and its implications in light emitting devices".
- [69] J. E. Knox, M. D. Halls, H. P. Hratchian, H. Bernhard Schlegel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.8 (2006) p.1371. "Chemical failure modes of AlQ3-based OLEDs: AlQ3 hydrolysis".
- [70] X. Zhou, J. He, L. S. Liao, M. Lu, X. M. Ding, X. Y. Hou, X. M. Zhang, X. Q. He, S. T. Lee, *Advanced Materials*, Vol.12 (2000) p.265. "Real-time observation of temperature rise and thermal breakdown processes in organic LEDs using an IR imaging and analysis system".
- [71] P. Fenter, F. Schreiber, V. Bulović, S. R. Forrest, *Chemical Physics Letters*, Vol.277 (1997) p.521. "Thermally induced failure mechanisms of organic light emitting device structures probed by X-ray specular reflectivity".

- [72] C. Adachi, K. Nagai, N. Tamoto, *Applied Physics Letters*, Vol.66 (1995) p.2679. "Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes".
- [73] K. C. Kao, *Dielectr. Phenom. Solids*. Academic Press, (2004) p. 327. ""7 - Electrical Conduction and Photoconduction".
- [74] A. G. Milnes, *Wiley*, (1973) "Deep impurities in semiconductors".
- [75] Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata, K. Kuroki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.34 (1995) p.L824. "Influence of the Emission Site on the Running Durability of Organic Electroluminescent Devices".
- [76] S. Gardonio, L. Gregoratti, P. Melpignano, L. Aballe, V. Biondo, R. Zamboni, M. Murgia, S. Caria, M. Kiskinova, *Organic Electronics*, Vol.8 (2007) p.37. "Degradation of organic light-emitting diodes under different environment at high drive conditions".
- [77] C. Huang, Y. Su, S. Wu, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.84 (2004) p.146. "The effect of solvent on the etching of ITO electrode".
- [78] Z. H. Huang, X. T. Zeng, X. Y. Sun, E. T. Kang, J. Y. H. Fuh, L. Lu, *Organic Electronics*, Vol.9 (2008) p.51. "Influence of plasma treatment of ITO surface on the growth and properties of hole transport layer and the device performance of OLEDs".
- [79] S.-M. Park, K. Ebihara, T. Ikegami, B.-J. Lee, K.-B. Lim, P.-K. Shin, *Current Applied Physics*, Vol.7 (2007) p.474. "Enhanced performance of the OLED with plasma treated ITO and plasma polymerized thiophene buffer layer".

Chapitre 2 : Mesures électriques

II- Présentation des techniques de mesures

II-I- Mesures Courant-Luminance-Tension (I-L-V)

Lors de l'étude de diodes électroluminescentes, les plus importantes et indispensables mesures qu'il est nécessaire d'effectuer sont celles qui portent sur les caractéristiques courant-tension-luminance. En effet, ces mesures vont nous donner les premières informations sur leurs conditions de fonctionnement ainsi que sur leurs performances. Pour ce faire, nous utilisons le dispositif expérimental représenté sur la **Figure 21**.

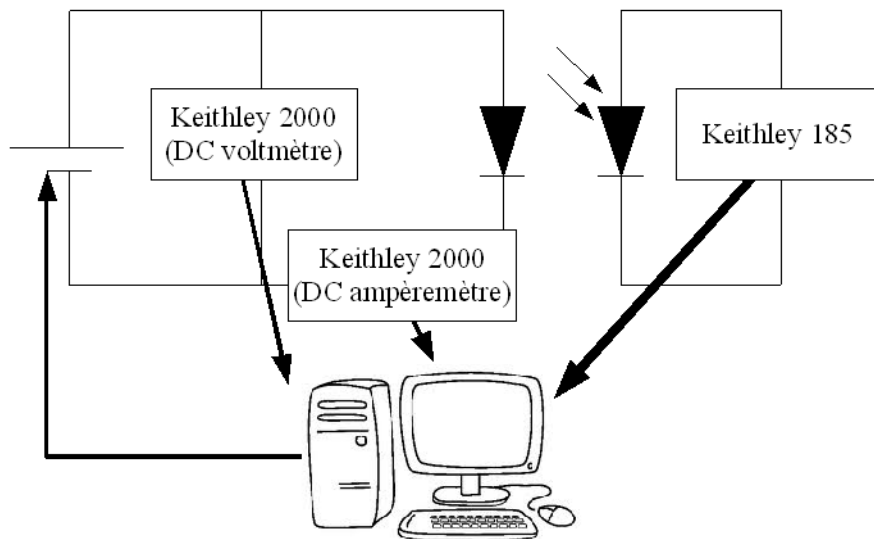


Figure 21 : Schématisation du dispositif expérimental permettant de réaliser les mesures des caractéristiques courant-tension-luminance.

Nous pouvons voir sur ce schéma que trois appareils sont nécessaires pour pouvoir effectuer cette expérience. La source de tension continue utilisée est un Keithley 2000, il va aussi nous permettre de mesurer le courant et la tension aux bornes de la diode. Le dispositif expérimental est monté dans une cellule placée sous vide primaire. L'échantillon est placé sur une photodiode silicium qui nous permet de savoir si la diode électroluminescente émet correctement. Nous pouvons ainsi obtenir la valeur de la tension de seuil ou d'allumage de la diode électroluminescente, que nous définirons comme la tension minimale pour laquelle elle émet de façon continue. L'ensemble de la manipulation est automatisé et contrôlé par ordinateur via des connexions GPIB grâce à un programme d'acquisition élaboré par Philippe Lereu. Pour corroborer ces idées, j'ai simulé une courbe courant-tension-luminance afin de définir certaines notions comme celles de la tension de seuil, ainsi que pour montrer le type de comportement que nous attendons lorsque la diode est polarisée dans le sens direct (Voir **Figure 22**).

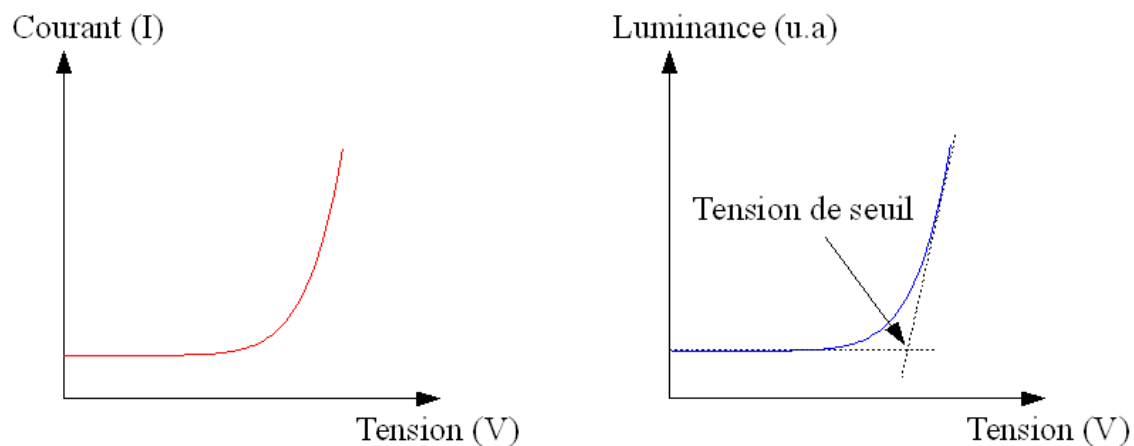


Figure 22 : Exemple simulé de caractéristiques (a) courant-tension et (b) luminance-tension pouvant être obtenues.

Nous pouvons constater sur la **Figure 22** que la première information que nous allons obtenir est celle de la tension de seuil ou d'allumage. Nous pouvons remarquer également que l'aspect de la courbe luminance-tension apparaît, aux premiers abords, semblable à celle de la courbe courant-tension. Cependant, lorsque la tension appliquée est suffisante et que la luminance maximale est atteinte, la diode se dégrade rapidement ce qui entraîne une destruction de l'échantillon. C'est pourquoi, dans nos études, nous nous sommes focalisés sur le dépassement de la tension de seuil, afin de pouvoir étudier en détail les mécanismes de dégradation qui peuvent intervenir après la soumission d'un stress électrique. Nous ne nous attarderons pas dans cette partie sur l'allure de la courbe courant-tension. Nous testerons par la suite les divers mécanismes de transport et/ou d'injection de charges pouvant intervenir, que nous tenterons alors d'analyser pour chaque type de structures utilisées. Nous verrons, dans la suite de ce chapitre, que nous pouvons déterminer différents paramètres comme les mobilités des porteurs de charges, les densités d'état ou de pièges. Cependant, nous verrons également que cela dépend fortement de l'interprétation. Par conséquent, d'autres mesures sont nécessaires afin de caractériser directement les niveaux pièges, comme la technique des courants thermiquement stimulés (TSC) ou la spectroscopie de pièges profonds par la charge (Q-DLTS).

II-II- Spectroscopie de pièges profonds par la charge

Cette méthode de mesure permet d'apporter directement des informations sur les paramètres des niveaux pièges. Il s'agit d'une technique complémentaire à celle des courants thermiquement stimulés (TSC) principalement utilisée pour ce type d'étude. Cette méthode est plus sensible que la TSC, mais elle ne permet pas d'avoir des informations sur la distribution des niveaux énergétiques. La spectroscopie de pièges profonds (DLTS) a été développée par Lang [1] afin de caractériser des diodes inorganiques. Cette technique consiste à mesurer la variation temporelle de capacité induite par l'application d'une impulsion de tension. Elle a été utilisée dans les matériaux inorganiques et organiques. Cependant, la faible mobilité des porteurs, au sein des semi-conducteurs organiques, implique que le temps de relaxation des charges est très grand, et induit de faibles variations de la capacité. Afin d'augmenter la sensibilité, il est possible d'utiliser une méthode dérivée, à savoir la spectroscopie de pièges profond par la charge (Q-DLTS), qui va consister non plus à mesurer les variations de capacité mais de charge. Cette technique a fait ses preuves [2 – 8] et a démontré qu'elle était plus appropriée à l'étude des matériaux organiques. Le dispositif expérimental utilisé est assez simple, il est décrit sur la **Figure 23**.

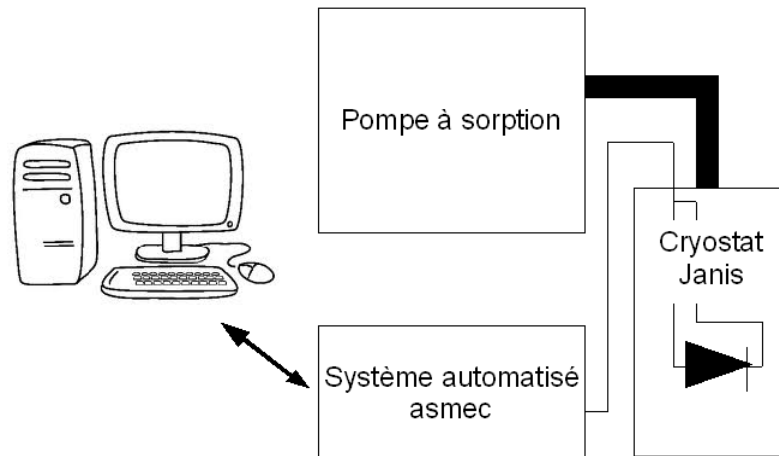


Figure 23 : Schématisation du dispositif expérimental de la spectroscopie de pièges profonds par la charge (Q-DLTS).

Nous utilisons un système automatisé ASMEC, fourni par InOmtech, afin d'effectuer les mesures. Les diodes sont montées dans un cryostat Janis, dans lequel est effectué un vide primaire poussé à l'aide d'une pompe à sorption refroidie par azote liquide. Typiquement, les mesures s'étendent dans une gamme de températures allant de 250 K à 320 K par pas de 10 K. Cette plage de températures est utilisée car en dessous de 250 K les niveaux pièges ne

sont plus activés dans nos dispositifs et nous ne dépassons pas 320 K pour limiter leurs détériorations. Ce système nous permet également de contrôler les caractéristiques I-V des dispositifs. Cependant, nous sommes limités à des courants mesurés de l'ordre de 3 mA et nous ne pouvons appliquer qu'une tension maximale de 10 V. Le principe de fonctionnement du dispositif est décrit dans la **Figure 24**.

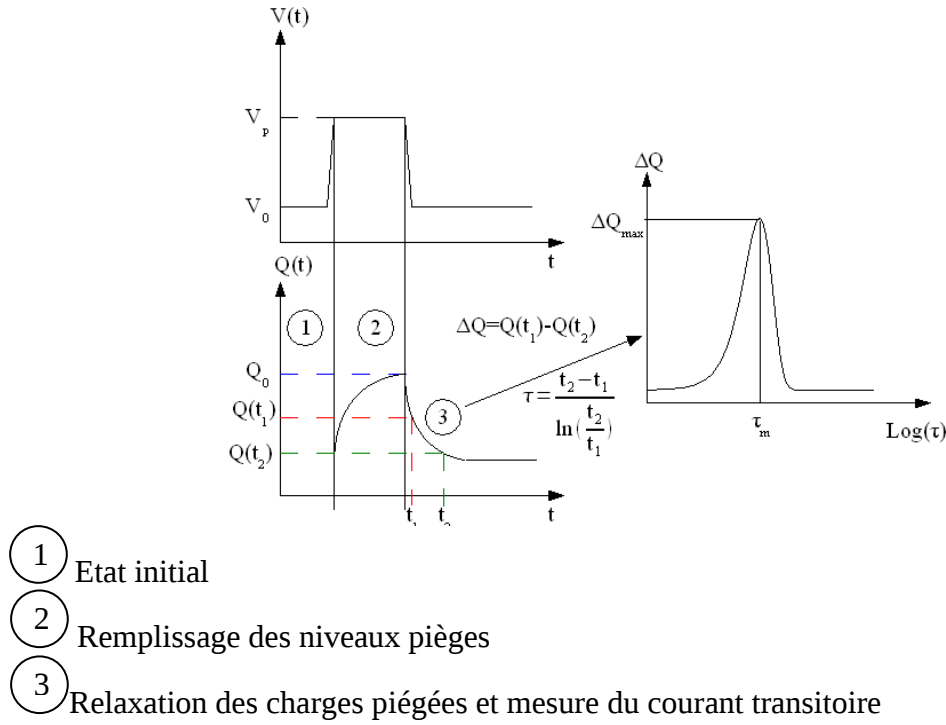


Figure 24 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie de pièges profonds par la charge (Q-DLTS).

La diode, dans son état initial (étape 1 de la **Figure 24**), est polarisée en appliquant une impulsion dont la durée est appelée temps de charge (τ_c) compris, dans nos études, entre 200 μs et 5 s. Durant cette phase, les pièges sont remplis progressivement en augmentant le temps de charge avec une charge Q_0 . Nous nous arrêtons à 5 s car souvent les niveaux pièges sont saturés, à l'exception des niveaux profonds compris à des temps de relaxation entre 1 s et 10 s. L'échantillon est ensuite court-circuité, et la charge transitoire relaxée est mesurée dans une fenêtre de temps définie par la relation [9 10] .

$$\tau = (t_2 - t_1) / \ln(t_2/t_1) \quad (36)$$

Si on suppose que la charge décroît exponentiellement, et que le taux d'émission des pièges (e_n) est nettement inférieur au temps d'intégration (t), alors il est possible d'écrire :

$$\Delta Q = Q(t_2) - Q(t_1) = Q_0 (\exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n t_2)) \quad (37)$$

Avec

$$Q_0 = \int_0^{\infty} Q_0(t) dt \quad (38)$$

et

$$e_{n(p)} = \tau_m^{-1} = \sigma_{n(p)} \Gamma_{n(p)} T^2 \exp(-E_a / kT) \quad (39)$$

$e_{n(p)}$ étant le taux d'émission d'électrons ou de trous libérés par le piège, $\sigma_{n(p)}$ sa section efficace de capture qui va traduire l'activité du piège et $\Gamma_{n(p)}$ une constante définie par la relation :

$$\Gamma_{n(p)} = 2\sqrt{3}k^2 m_{n(p)}^* (2\pi / k^2)^{\frac{3}{2}} \quad (40)$$

h et k sont les constantes de Planck et Boltzmann respectivement et $m_{n(p)}^*$ est la masse effective d'un électron ou trou. Par conséquent dans le cas d'un électron $\Gamma_{n(p)}$ est égale à $3.25.10^{21} \text{ cm}^2$.

Une des particularités de la spectroscopie de pièges profonds par la charge se trouve également dans le fait que le rapport t_2/t_1 est gardé constant, et il peut être démontré que le taux d'émission est maximal lorsque le rapport est égal à 2. Les expressions précédentes peuvent se simplifier comme suit $t_1 = \tau \ln 2$ et $e_{n(p)} = \tau_m^{-1}$ ce qui permet de déterminer la densité du niveau piège, d'où :

$$N_t = \frac{4\Delta Q_{\max}}{qS} \quad (41)$$

Dans ce cas nous avons un maximum, alors il est possible de simplifier l'équation (37) qui devient :

$$\Delta Q = Q_0 (\exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n 2t_1)) = Q_0 (\exp(-\frac{\tau \ln 2}{\tau_m}) - \exp(-\frac{2\tau \ln 2}{\tau_m})) \quad (42)$$

En traçant cette charge, en fonction du logarithme décimal de la fenêtre de temps, nous obtenons dans le cas d'un niveau discret, la courbe caractéristique représentée sur la **Figure 24** . Les spectres apparaissent sous forme de massif que nous allons devoir décomposer en utilisant la formule de l'équation (42).

Nous procédons de la façon suivante : pour une température donnée, nous faisons varier le temps de charge entre 200 μs et 5 s afin de remplir progressivement les niveaux pièges, ce qui nous permet par la suite de décomposer les spectres obtenus de façon précise. En effet, le remplissage d'un niveau piège se fait à un temps de relaxation donné, donc si le maximum du massif se déplace vers des temps de relaxation plus élevés, alors de nouveaux niveaux pièges plus profonds se remplissent et contribuent au signal Q-DLTS. Nous pouvons, après avoir

positionné les niveaux, suivre leurs évolutions en faisant varier la température, ce qui nous permet d'obtenir les paramètres de pièges.

II-III- Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance, ou spectroscopie diélectrique, est l'une des techniques de caractérisation électriques les plus répandues car elle peut être utilisée dans différents milieux (liquide, solide). Dans cette thèse, nous avons utilisé cette technique afin de caractériser diélectriquement des OLEDs. Cette technique est puissante car elle permet d'obtenir des informations sur les mécanismes liés aux interfaces grâce à la pénétration d'une onde électromagnétique dans les dispositifs. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure ci-dessous (cf **Figure 25**).

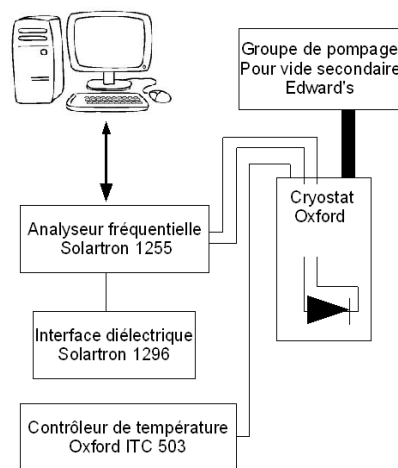


Figure 25 : Schématisation du dispositif expérimental utilisé en spectroscopie d'impédance (IS).

Nous utilisons un analyseur fréquentiel Solartron 1255 combiné à une interface diélectrique 1296 qui nous permettent de balayer un domaine de fréquence compris entre 10 mHz et 1 MHz. Les échantillons sont montés dans un cryostat Oxford instrument dans lequel est effectué un vide secondaire, et les mesures sont régulées grâce à un contrôleur de température ITC 503 entre 80 K à 320 K.

Le principe de mesure est assez simple et est présenté sur la **Figure 26**. Il s'agit d'envoyer une onde électromagnétique dans un échantillon et de mesurer les déphasages ainsi que les variations d'amplitude induites par la traversée de l'onde (**Figure 26 a**)).

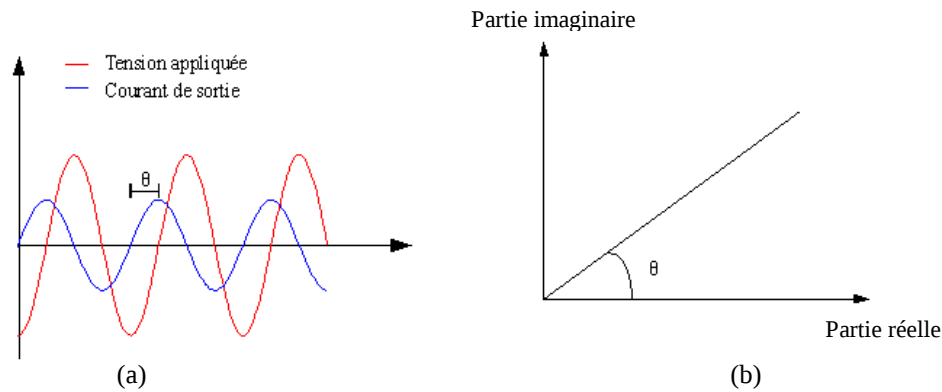


Figure 26 : a) Principe de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance et b) définition de l'angle de pertes diélectriques.

En mesurant les variations d'amplitude et le déphasage de l'impédance réelle et imaginaire, en fonction de la fréquence de l'onde incidente (cf **Figure 26** (a)), alors il devient possible d'obtenir des spectres qui vont nous renseigner sur le comportement diélectrique des différentes couches constituant le dispositif. Ces spectres portent différents noms en fonction de ce qu'ils représentent. Par exemple, lorsque nous nous intéressons aux mesures en fonction de la fréquence, il conviendra de parler de diagrammes de Bode. Ils vont nous permettre de déterminer les propriétés électriques du dispositif et son circuit équivalent. Lorsqu'on trace la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance, il convient de parler de diagrammes de Nyquist. Par ailleurs, si nous nous intéressons à la permittivité imaginaire en fonction de la permittivité réelle, il conviendra, dans ce cas, de parler de diagrammes de Cole et Cole ou d'Argand. Ceux-ci vont nous renseigner sur les propriétés diélectriques et notamment sur les différents phénomènes de relaxation. Le premier modèle proposé fut celui de Debye, introduisant la notion de viscosité électrique liée à la traversée des matériaux par l'onde incidente. De nos jours, de nombreux modèles existent mais nous expliciterons uniquement le plus complet, à savoir celui proposé par Havriliak et Negami car les autres modèles comme celui de Cole et Cole ainsi que celui proposé par Davidson et Cole y sont inclus. Dans le modèle de Havriliak et Negami la permittivité suit une loi de la forme [11]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_s}{(1 + (j\omega\tau)^{\alpha})^{\beta}} \quad (43)$$

avec ε_s et ε_{∞} respectivement la permittivité statique (basse fréquence) et infinie (haute fréquence) τ le temps de relaxation et α et β qui sont des termes de distribution.

Nous verrons par la suite que nous utiliserons principalement des formes simplifiées, mais souvent les diagrammes de Nyquist et de Cole et Cole sont liés par leur forme. Ceci va nous permettre d'obtenir une description détaillée de nos dispositifs expérimentaux concernant le

rôle des interfaces, mais également sur la morphologie en utilisant la notion de perte diélectrique ($\tan\delta$). Celle-ci est obtenue en traçant la partie réelle et imaginaire de l'impédance ou de la permittivité diélectrique. Sur la **Figure 26** (b) est représenté non pas δ mais θ correspondant au déphasage entre la partie réelle et imaginaire. Néanmoins, il est préférable d'utiliser δ car de nombreux modèles sont établis en utilisant cette notion de pertes diélectriques résultant du fait que l'onde va être retenue en traversant la couche. Par exemple, le modèle de Maxwell-Wagner-Sillars [12] va informer sur l'organisation ou la morphologie des couches. Cela pourra également renseigner sur différents mécanismes de relaxation dipolaire ou de relaxation mécanique de type α , β ... [13] pouvant être observés dans certains polymères dans des domaines de température proches de leur transition vitreuse. Nous ne nous attarderons pas davantage sur le principe de fonctionnement, ni sur les différents modèles qui peuvent exister, car nous n'utiliserons que peu d'entre eux par la suite. De plus amples informations peuvent être trouvées dans des ouvrages dédiés tels que celui de E. Barsoukov et J. R. Macdonald [14].

III- Résultats obtenus sur des échantillons neufs

Durant cette partie, nous allons nous intéresser aux résultats que nous avons obtenus sur des échantillons fraîchement préparés, par l'équipe du Dr S. H. Yang au laboratoire « Institute of Lighting and Energy Photonics » de l'université de Chiao Tung à Taiwan, dans le cadre d'une collaboration scientifique. Nous allons examiner des mesures courant-tension-luminance, de spectroscopie d'impédance et de spectroscopie de pièges profonds par la charge. Nous devons préciser que tous nos dispositifs sont encapsulés en utilisant une résine époxy, sur laquelle est déposée une lame de verre, ce qui est jusqu'à présent une des méthodes comprenant une des plus basses barrières de perméation à l'eau, de l'ordre de 10^{-6} g/m²/jour pour la vapeur d'eau et environ 10^{-5} cm³/m²/jour pour l'oxygène, afin de limiter le plus longtemps possible l'oxydation des matériaux utilisés [15]. Cela nous servira de base pour le chapitre 4 sur la dégradation.

III-I- ITO/Alq3/Ca/Al

La première structure que nous avons étudiée est la plus simple. Elle est constituée d'une anode en oxyde d'étain et d'indium (ITO) d'une centaine de nm. Puis une couche de tris (8-hydroxynoline) aluminium est déposée par évaporation thermique sous vide à une vitesse de $0.5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une épaisseur de l'ordre de 100 nm. Pour finir, la cathode est constituée d'une

couche de calcium (30 nm) couverte d'une couche d'aluminium (100 nm). La couche d'aluminium sert de couche protectrice pour celle de calcium qui est beaucoup plus sensible au phénomène d'oxydation. Nous avons rapporté sur la **Figure 27** la structure de bande des différents matériaux utilisés dans cette diode électroluminescente organique. Les valeurs prises sont extraites de la littérature à titre indicatif. En effet, il existe une certaine disparité des valeurs trouvées pour les potentiels d'extraction des électrodes, ainsi que pour la position des bandes de l'Alq3 [16 – 18]. Cette liste n'est pas exhaustive et permet juste d'apprécier la diversité des résultats qui peuvent être trouvés.

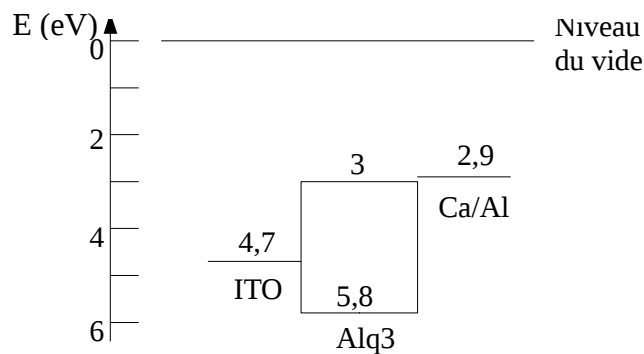


Figure 27 : Diagramme énergétique représentant la structure de bande des matériaux utilisés hors contact.

Le premier point pouvant être commenté concerne le choix de l'électrode supérieure en calcium. Nous pouvons constater, sur la **Figure 27**, que le travail de sortie du calcium (2.9 eV) est très proche de celui de l'affinité électronique de l'Alq3 (3 eV) ce qui donne une différence en valeur absolue de l'ordre de 0,1 eV. Par conséquent, l'injection des électrons par la cathode devrait se faire relativement aisément. A contrario, la barrière énergétique à franchir entre l'ITO (4.7eV) et l'HOMO de l'Alq3 (5.8 eV) est importante, de l'ordre de 1.1 eV, ce qui signifie que les trous seront difficilement créés au sein du dispositif et se feront, probablement, par effet tunnel lorsque la tension appliquée sera suffisante pour incliner les bandes. Ceci va limiter directement la capacité du dispositif à générer des excitons et donc à émettre des photons. De plus, dans ce type de dispositif la génération des excitons doit se faire très proche de l'interface entre l'ITO et l'Alq3. Il sera donc nécessaire par la suite d'utiliser une couche permettant d'injecter des trous plus facilement.

III-I.a) Caractéristique courant-tension-luminance

La première mesure effectuée est celle des caractéristiques courant-tension-luminance afin d'obtenir des informations sur le fonctionnement de la diode, ainsi que sur les mécanismes

d'injection et de transport des charges au sein du dispositif (Voir **Figure 28**). Notons que nos échantillons possèdent tous une surface active de 6 mm².

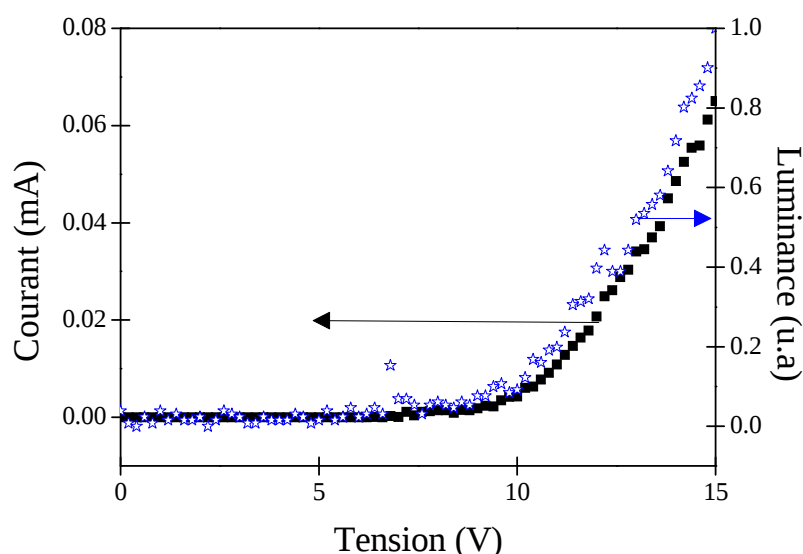


Figure 28 : Courbe courant-tension-luminance obtenue pour des échantillons neufs de structure ITO(100 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Tout d'abord, nous pouvons observer le caractère rectifiant de la diode, c'est-à-dire la façon dont elle limite la tension. Nous pouvons noter qu'il n'est pas très important pour cette structure car le courant généré est assez faible, probablement en raison de la présence d'une seule couche de faible épaisseur. Cependant, nous pouvons remarquer qu'un courant est généré au sein de la photodiode en silicium, ce qui nous permet de constater que l'OLED fonctionne et émet des photons. Dans ce cas, nous pouvons estimer que la tension d'allumage de la diode se trouve aux alentours de 10 V, ce qui est un ordre de grandeur raisonnable pour ce type de structure [19] . L'injection des trous au sein du dispositif étant nécessairement plus difficile que celle des électrons, elle ne peut se faire qu'à partir d'une valeur proche de la tension d'allumage, de façon à ce que les électrons et les trous se recombinent. Pour vérifier et déterminer certains paramètres de transport, nous avons mené une étude systématique de certains mécanismes fondamentaux d'injection et de transport de charges, afin d'évaluer si un ou plusieurs de ces modèles pouvaient être adaptés. En effet, un des problèmes majeurs de l'électronique organique est l'organisation des couches, nettement plus complexe que dans le cas des matériaux inorganiques pour lesquels ont été établis ces modèles. Par conséquent, on observe fréquemment l'intervention de nombreux mécanismes, de façon complémentaire, en fonction des conditions expérimentales et de la modification de l'échantillon.

Nous commençons donc par vérifier si le modèle d'injection de charge, dit thermo-électronique assisté par effet de champ, peut expliquer certains comportements aux faibles

champs électriques appliqués. La logique voudrait que ce modèle ne se produise que pour les faibles champs électriques, puisqu'il s'agit d'analyser une hauteur de barrière à franchir par les porteurs d'une électrode vers la couche active. Pour plus de détails sur les modèles nous pouvons consulter un article de revue écrit par Brütting et al. [20] détaillant précisément chaque modèle et ses implications (Voir **Figure 29**) .

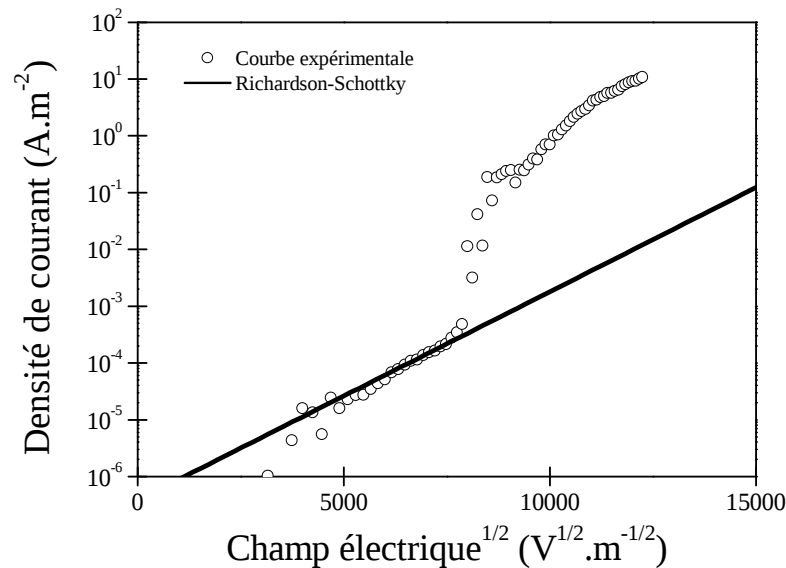


Figure 29 : Densité de courant en fonction de la racine carrée du champ électrique appliqué pour des échantillons neufs de structure ITO(100 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30nm)/Al(100 nm).

Lors de l'utilisation de ce modèle nous considérons que la mobilité des trous et des électrons est la même au sein de l'Alq3. L'ensemble des données expérimentales, des constantes et des résultats sont répertoriés dans le tableau 3 à la fin de cette section. Nous avons pu déterminer la hauteur de barrière à franchir et la réduction de barrière réalisées par la force image, générée par l'injection de ces charges. Aussi, nous déterminons que si les charges sont injectées grâce au mécanisme thermoélectronique assisté par effet de champ, alors elles doivent franchir une barrière énergétique de l'ordre de 0,56 eV. La constante de Richardson-Schottky est calculée et fixée pour une permittivité diélectrique relative de 3. Nous verrons que nous pourrions la déterminer de l'ordre de 3,3 par spectroscopie d'impédance (Voir **Figure 35 a**)), en utilisant la valeur de capacité géométrique, proche des valeurs de la littérature [21] . Nous essayerons d'expliquer, dans la partie comparative en fin de chapitre, la provenance de cette barrière d'injection probablement liée à une des interfaces.

Nous nous sommes intéressés aux mécanismes pouvant se produire à faible champ électrique appliqué, nous allons donc à présent nous intéresser à ceux pouvant intervenir à fort champ. Un des mécanismes pouvant être observés à fort champ est l'effet tunnel. Cet effet, peut être

observé à température ambiante s'il est suffisamment important. A des fins de simplicité, nous avons répertorié dans la **Figure 30** les différents mécanismes qui peuvent avoir lieu dans ces conditions.

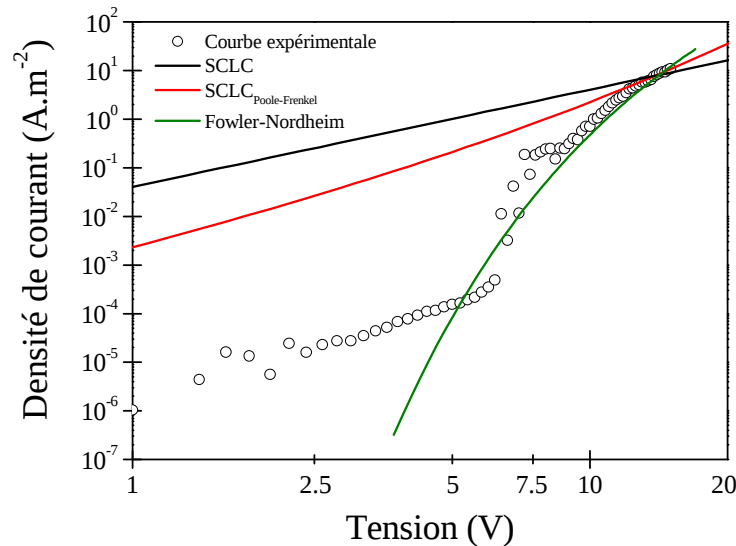


Figure 30 : Représentation des modèles pouvant être utilisés pour les forts champs électriques appliqués pour la structure ITO(100nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Tout d'abord, arrêtons-nous sur la courbe en vert correspondant à un effet tunnel de type Fowler-Nordheim. Nous pouvons remarquer que, pour des tensions comprises entre 7,5 V et 10 V, le modèle de Fowler-Nordheim et la courbe expérimentale apparaissent très semblables. Ceci indiquerait que dans cette zone l'injection des charges se ferait par effet tunnel, et que l'énergie à fournir pour franchir la barrière serait de 0,225 eV. Cette valeur apparaît vraisemblable, et l'observation de cet effet dans ce domaine de tension est cohérente avec l'apparition de la luminance, puisque nous avons une tension de seuil de l'ordre de 10 V. Par conséquent, les excitons peuvent se former à cette tension. Les trous commencent à être injectés vers 7-7,5 V, entraînant la création des excitons pour une tension légèrement supérieure.

D'après cette analyse, il semblerait que nos attentes vis-à-vis de la structure de bande et la mesure courant-tension-luminance soient en accord. Cependant, nous pouvons remarquer qu'il est difficile d'ajuster correctement la courbe, ce qui signifie qu'un autre effet doit être présent. L'allure de la courbe en double échelle logarithmique nous fait penser à un effet de type charge d'espace. Pour le vérifier en ce qui concerne les forts champs, nous avons représenté le modèle SCLC classique pour un niveau de pièges, représenté en noir sur la **Figure 30**.

Nous pouvons voir que les courbes ne convergent pas correctement, ce qui suggère, dans un premier temps, que le courant n'est pas limité par la charge d'espace. Toutefois, un des problèmes du modèle SCLC est qu'il suppose que la mobilité des porteurs est indépendante de la température et du champ électrique appliqué, ce qui paraît approximatif dans les matériaux organiques [22]. Durant cette étude, la température est constante, donc seul le champ électrique peut modifier l'injection et la conduction. Cette dépendance en champ, de la mobilité des porteurs de charge, peut être introduite (Voir chapitre 1) sous une forme apparentée à un effet de type Poole-Frenkel ou par l'utilisation d'une loi puissance. Dans notre cas, nous préférons utiliser un effet de type Poole-Frenkel.

En ajoutant cet effet (représenté par la courbe rouge) les courbes expérimentales et théoriques paraissent converger. La régression nous indique que la mobilité des porteurs serait de l'ordre de $\mu = 3.10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et que l'abaissement de la barrière par effet Poole-Frenkel serait de $\beta = 3,75.10^{-4} \text{ m}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2}$ ce qui correspond aux ordres de grandeurs trouvés dans ce type de matériau [20].

Pour expliquer l'aspect de la courbe expérimentale, il semblerait que nous ayons la succession de deux effets pour des tensions appliquées supérieures à 7 V. En effet, les charges seraient injectées par effet tunnel, et, lorsque tous les pièges seraient remplis, la conduction ne serait plus limitée par l'injection des charges mais par la présence de charge d'espace dont la mobilité dépendrait du champ électrique appliqué.

Nous venons d'introduire la notion de charge d'espace, nous devons donc à présent vérifier si cela est possible. La loi SCLC est une loi puissance pouvant être observée en traçant la densité de courant en fonction de la tension en double échelle logarithmique. Typiquement, trois régions peuvent être observées dans le cadre de ce modèle, comme décrit dans le chapitre 1, et nous allons voir que nous allons faire certaines hypothèses afin d'obtenir des informations sur les niveaux pièges présents dans le système. (Voir **Figure 31**)

Dans ce modèle SCLC, la première région est régie par la loi d'ohm représentée en rouge sur la figure ci-dessous. A partir de 6 V, nous constatons que le comportement change et nous supposons que les niveaux pièges ne sont pas discrets mais distribués de façon exponentielle. Dès lors, le courant sera limité par les pièges en régime TCLC (trapped charge limited current). Nous émettons cette hypothèse car les matériaux organiques sont assez désordonnés, donc il paraît peu probable qu'il existe des niveaux pièges discrets dans la bande interdite de ce type de semi-conducteur. En effet, il est difficile de différencier une distribution gaussienne et exponentielle (qui va correspondre au pied de la distribution gaussienne) à partir de ce type de mesure mais cela simplifie fortement les équations, notamment pour estimer l'énergie

d'activation du niveau de piège principal qui va être directement proportionnel à la pente ($m=E_A/kT$ cf chapitre 1).

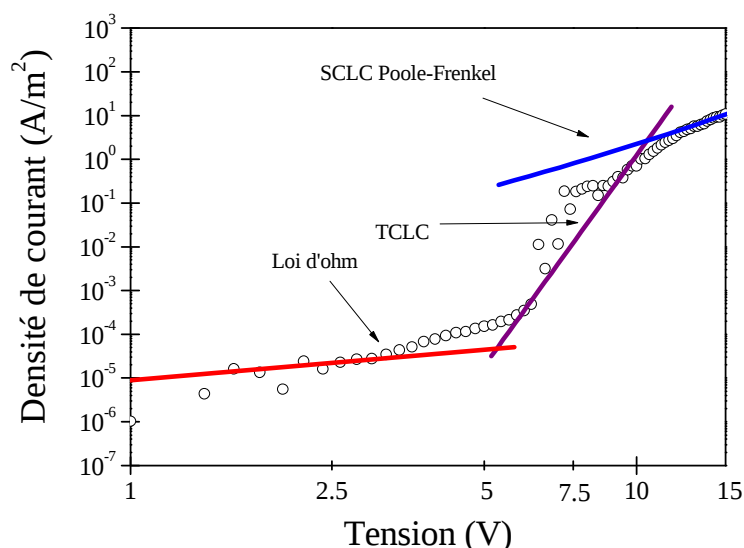


Figure 31 : Densité de courant en fonction de la tension en double échelle logarithmique des échantillons neufs de structure ITO(100 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

En utilisant ce modèle, nous déterminons le niveau piège principal à une énergie de 0.39 eV avec une densité de l'ordre de $6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Une fois les pièges remplis, la conduction devient limitée par la charge d'espace modifiée par effet de champ. Les valeurs des paramètres des différents modèles sont répertoriées dans le tableau ci dessous.

Modèle					
Fowler -Nordheim	$\Phi_b = 3,6.10^{-20} \text{ J}$ $= 0,225 \text{ eV}$	$m^*=9,1.10^{-31} \text{ Kg}$	$A^*=0,012 \text{ A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$		
Richardson-Schottky	$\Phi_b=9.01.10^{-20} \text{ J}$ $=0,56 \text{ eV}$	$\beta_{RS}=3,5.10^{-24}$ $\text{m}^{1/2}.\text{V}^{-1/2}$	$A^*=0,012 \text{ A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$	$\epsilon_r=3$	
Loi d'Ohm	$N=1.10^{27} \text{ m}^{-3}$	$\mu = 5,5.10^{-21} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$			
TCLC	$N_c=6.10^{18} \text{ m}^{-3}$	$N_t=3,4.10^{23}$ m^{-3}	$m=15$ $E_a=0,39 \text{ eV}$	$\mu=9,9.10^{-9}$ $\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\epsilon_r=3$
SCLC	$\mu = 1,3.10^{-12} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$		$\epsilon_r=3$		
SCLC _{Poole-Frenkel}	$\mu=1,10^{-14} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$		$\epsilon_r=3$	$\beta=4,6.10^{-4}$ $\text{m}^{1/2}.\text{V}^{-1/2}$	

Tableau 3 : Paramètres obtenus et constantes utilisés lors de l'application de différents modèles pour la structure ITO(100 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

L'analyse de cette caractéristique I-L-V nous montre bien la complexité des mécanismes à injection bipolaire puisque nous observons plusieurs phénomènes distincts, liés d'une part à l'injection des charges et d'autre part à leur transport au sein des dispositifs.

En résumé, nous pouvons dire que dans ce cas l'injection des charges peut se faire par effet thermoélectronique ainsi que par effet tunnel, et que la conduction est limitée par la charge d'espace. Nous verrons que grâce à la spectroscopie d'impédance, nous aurons des informations supplémentaires. Nous proposerons un scénario de fonctionnement dans la dernière partie de ce chapitre, en prenant en considération chacune des observations faites sur chaque structure étudiée.

III-I.b) Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est un outil performant qui apporte énormément d'informations. Toutefois ce point fort est également, à mon sens, une difficulté, non pas en terme de mesures mais du point de vue de son dépouillement. Nous allons donc essayer de conserver une ligne directrice pour ne pas perdre notre objectif de vue, c'est-à-dire identifier le rôle des différentes couches et comprendre leur comportement diélectrique.

III-I.b.1) Détermination du circuit équivalent

Nous commençons par la mesure la plus rudimentaire car elle va nous apporter des informations sur la nature du circuit équivalent, en étudiant l'évolution de la partie réelle et imaginaire de l'impédance, en fonction de la fréquence reportée sur la **Figure 32**.

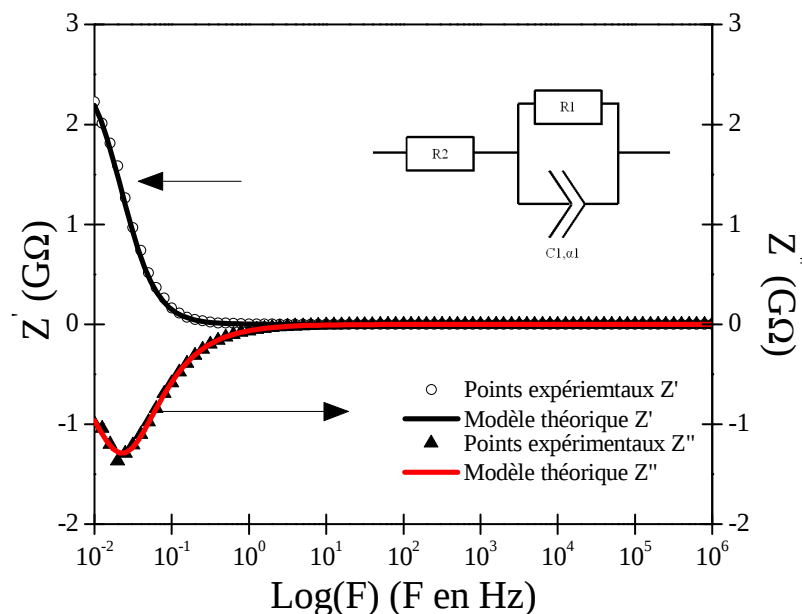


Figure 32 : Evolution fréquentielle de la partie réelle et imaginaire de l'impédance pour des échantillons neufs de structure ITO(100nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Nous préférons utiliser cette représentation pour montrer le nombre de composantes constituant le circuit équivalent, à des fins de simplicité. Par conséquent, nous ne montrerons pas les diagrammes de Nyquist.

Nous pouvons constater sur la **Figure 32** qu'un seul pic est visible, indiquant qu'un seul élément constitue le circuit équivalent. Nous sommes partis du cas le plus complet, à savoir un élément distribué de type Havriliak et Negami (Voir Chapitre 2 II-II). Ce modèle consiste à étudier le comportement d'un circuit RC comprenant deux types de distribution, une symétrique et une asymétrique. Nous nous sommes rendu compte que l'exposant β traduisant l'asymétrie pouvait être négligé car très proche de 1, ce qui est confirmé visuellement puisque le pic de réactance semble symétrique. Cet élément distribué devient donc un élément de type Zarc-Cole qui introduit la notion de distribution en temps de relaxation. Aux premiers abords, α paraissait également très proche de 1, ce qui permettait d'obtenir un circuit RC classique. Cependant, nous observons une légère divergence entre le modèle théorique et expérimental lorsque nous ne considérons qu'un circuit RC, nous avons donc décidé de considérer un élément de type Zarc-Cole. Ce choix a été justifié par l'étude après dégradation, où nous verrons que le terme de distribution α diminue lors du vieillissement. Ceci implique que nous nous éloignons progressivement d'un circuit RC classique. De ce point de vue, nous nous écartons légèrement de certaines études qui ne considéraient qu'un circuit RC [23 24]. Ceci est intéressant dans le cas de l'étude de matériaux organiques, car cela permet d'introduire la notion de désordre au sein des couches, notamment après dégradation (Voir chapitre 4) mais également la présence de pièges [25].

III-I.b.2) Evolution du circuit équivalent en température

Intéressons nous tout d'abord à l'évolution du circuit équivalent en température (Voir **Figure 33** a)). Nous pouvons remarquer qu'il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics dans la partie imaginaire ou de palier dans la partie réelle, ce qui indique que le circuit équivalent proposé à 300 K reste le même lorsque la température varie.

Nous avons rapporté l'évolution des différents paramètres du circuit équivalent lorsque la température évolue, hormis la valeur de la résistance de contact (R_2) que nous pouvons déterminer d'environ 50Ω à 300 K à haute fréquence (1 MHz). En effet, la résistance de contact non discuté ici varie linéairement avec la température et les variations sont assez faibles, d'environ 7Ω pour un écart de température de 230 K. Par conséquent, nous ne considérerons pas son évolution par la suite, car elle est présente mais négligeable par rapport à la résistance parallèle (R_1).

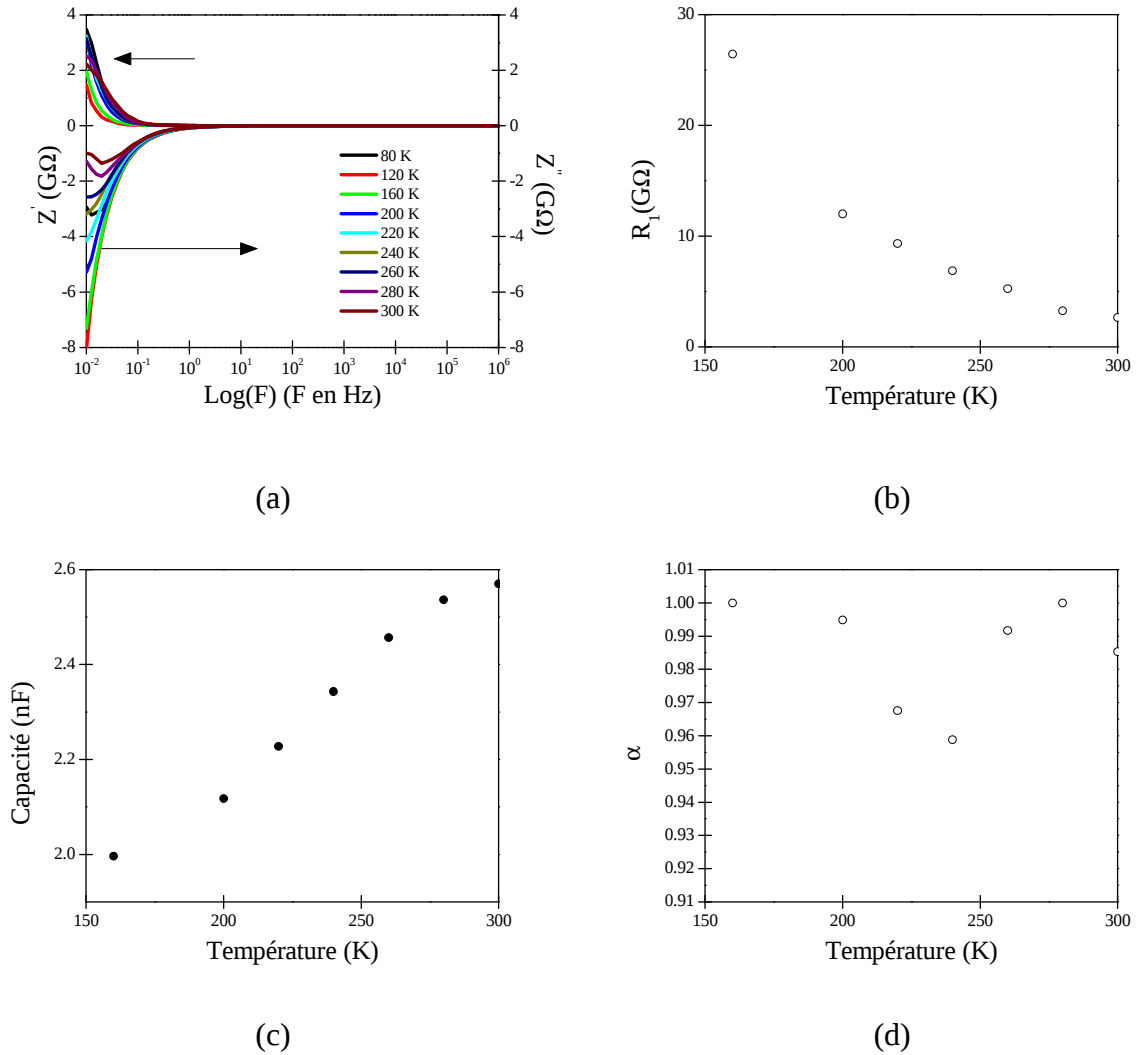


Figure 33 : a) Evolution fréquentielle des parties réelle et imaginaire de l'impédance pour des échantillons neufs de structure ITO(100 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm) b) Evolution du terme de distribution α c) Evolution de la capacité d) Evolution de la résistance parallèle.

Nous pouvons constater que la résistance varie exponentiellement avec la température (Voir **Figure 33** b)), ce qui peut paraître logique pour un semi-conducteur. Concernant la capacité et sa distribution, elle reste constante pour des températures inférieures à 160 K, ce qui indique que le système est stable dans cette gamme de températures. Nous pouvons ensuite remarquer que la capacité augmente avec la température et paraît tendre vers un palier pouvant être caractéristique d'un niveau piège [26] (Voir **Figure 33** c)). La technique utilisée par Sharma et al. [26] pour déterminer l'évolution de la capacité en fonction de la température est particulière, puisqu'elle s'apparente au protocole de la technique des courants thermiquement stimulés (TSC). Nous utilisons des méthodes très proches, mais avec une vitesse de chauffe nettement plus faible et nous laissons l'échantillon relaxer à chaque température. Concernant le terme de distribution α , si nous considérons que les points à 220 K et 240 K sont des points

aberrants, alors il semblerait que le terme de distribution soit constant (Voir **Figure 33** d)). Si nous considérons que tous les points sont corrects, alors cela suggère qu'autour de 240 K le système passe par un état désordonné qui peut faire penser à un changement de phase.

III-I.b.3) Evolution de la permittivité imaginaire en température

Nous allons à présent nous intéresser aux mécanismes de relaxation pouvant se produire dans ce type de structure. Dans un premier temps, nous pouvons examiner les **Figures 34** a) et c) afin d'observer la forme de la partie imaginaire de la permittivité en a). Nous pouvons remarquer qu'un seul pic apparaît et se déplace en température et qu'il semble symétrique. Le diagramme d'Argand en c) présente une forme de cercle qui serait centré sous l'axe des abscisses. Ce type de relaxation peut être analysé en utilisant le modèle de Cole et Cole, qui est un cas particulier du modèle d'Havriliak et Negami lorsque β est égal à 1.

Nous avons donc utilisé le modèle de Cole et Cole pour analyser ce mécanisme de relaxation, mais cela ne suffit pas pour expliquer l'augmentation des pertes diélectriques à basses fréquences. Nous avons, dans un premier temps, supposé qu'il s'agissait d'un mécanisme de conduction continue classique, cependant cela ne nous permettait pas d'avoir un bon accord entre la courbe théorique tracée en violet sur la **Figure 34** b) et la courbe expérimentale tracée en point blanc. Nous pouvons trouver l'explication en ajoutant un mécanisme de conduction par saut à celui de la conduction continue, que nous pouvons observer en traçant la conductance en fonction de la fréquence. Nous ne l'avons pas représentée ici, mais à 0 V nous observons bien un palier sur la courbe de conductance qui suggère ce transport par saut [14 27] . Nous pouvons confirmer ce choix, en observant l'évolution de la partie réelle de l'impédance et la présence de paliers, à moyenne et basse fréquence, indiquant que la conduction par saut se produit à 0 V et 300 K.

L'évolution de la partie imaginaire de la permittivité peut donc s'expliquer en utilisant un modèle de relaxation de type Cole et Cole, associé à un mécanisme de conduction continue et par saut. Nous pouvons observer également le début d'une seconde relaxation à plus hautes fréquences, que nous ne pouvons identifier ou caractériser pouvant traduire éventuellement des mécanismes de relaxation à plus petites échelles, comme une relaxation dipolaire.

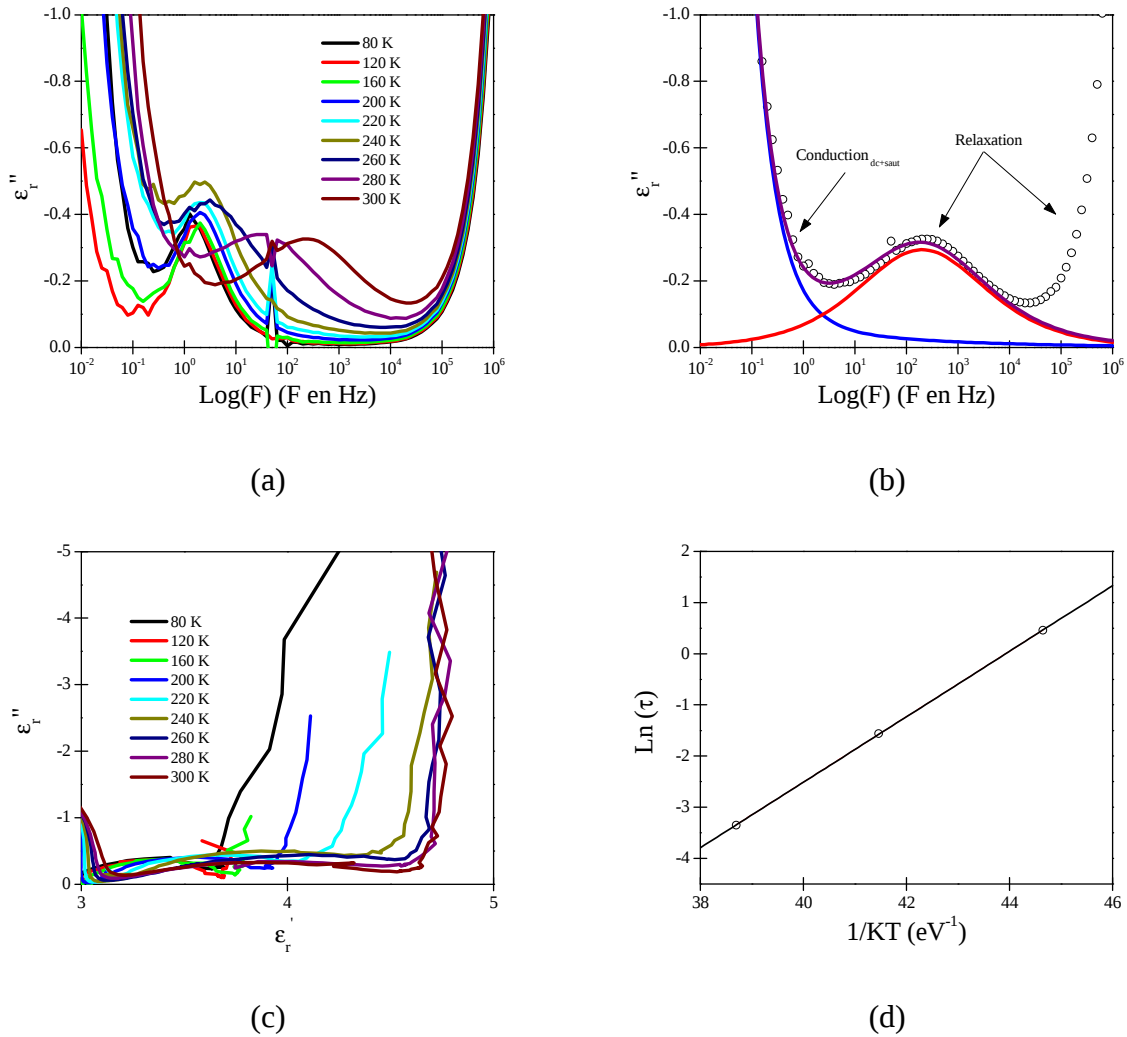


Figure 34 : a) Evolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative en fréquence
 b) mécanisme observé à 300 K, 0 V c) diagramme d'Argand en température
 d) tracé d'Arrhenius représentant l'évolution de τ en fonction de $1/kT$ pour la structure ITO(100 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

En utilisant cette analyse, nous pouvons déterminer l'évolution des différents paramètres du modèle de Cole et Cole, notamment le paramètre τ qui correspond au temps de relaxation, et qui va suivre une loi d'Arrhenius avec la température que nous avons représenté sur la **Figure 34 d)**. Nous obtenons une énergie d'activation de l'ordre de 0,64 eV et un temps de relaxation de l'ordre de 7.10^{-13} s. Cette valeur est très proche de ce que nous avons pu déterminer, à partir des caractéristiques I-V et du modèle thermo-électronique assisté par effet de champ. S'il s'agit du même mécanisme, nous obtenons une information sur la distribution de cette barrière énergétique. En effet, nous avons déterminé que le terme distributif (α) était de l'ordre de 0.4 indiquant qu'elle est très distribuée, ce qui peut être cohérent dans des matériaux très désordonnés comme les matériaux organiques notamment aux niveaux des interfaces. L'autre point intéressant est le temps de vie au sein du puits de potentiel qui est de

l'ordre de 7.10^{-13} s. Par comparaison entre les résultats obtenus grâce aux caractéristiques I-V, nous pouvons suggérer que ce mécanisme de relaxation est lié à l'interface entre l'Alq3 et la cathode.

III-I.b.4) Evolution de la capacité en tension

Les mesures ont également été effectuées en superposant une tension continue à la tension alternative, ce qui va nous renseigner sur l'évolution des propriétés d'injection de charges au sein du dispositif. Nous ne reportons ici que l'évolution de la capacité en fonction de la tension continue appliquée, car nous n'avons pas observé de changement significatif sur le circuit équivalent. Nous pouvons remarquer sur le diagramme de Bode de la capacité que pour une fréquence de 10 Hz un palier de capacité est visible (Voir **Figure 35** (a)), et nous étudions l'évolution de la capacité en fonction de la tension continue superposée. Lorsque la tension est négative, la capacité est constante, donc aucune charge n'est injectée. Nous pouvons également déterminer le potentiel de bandes plates de l'ordre de $1,5 \pm 0,5$ V (Voir **Figure 35** (b)) ce qui est très proche des valeurs trouvées dans la littérature [28] et pour des tensions supérieures, les charges seront injectées librement.

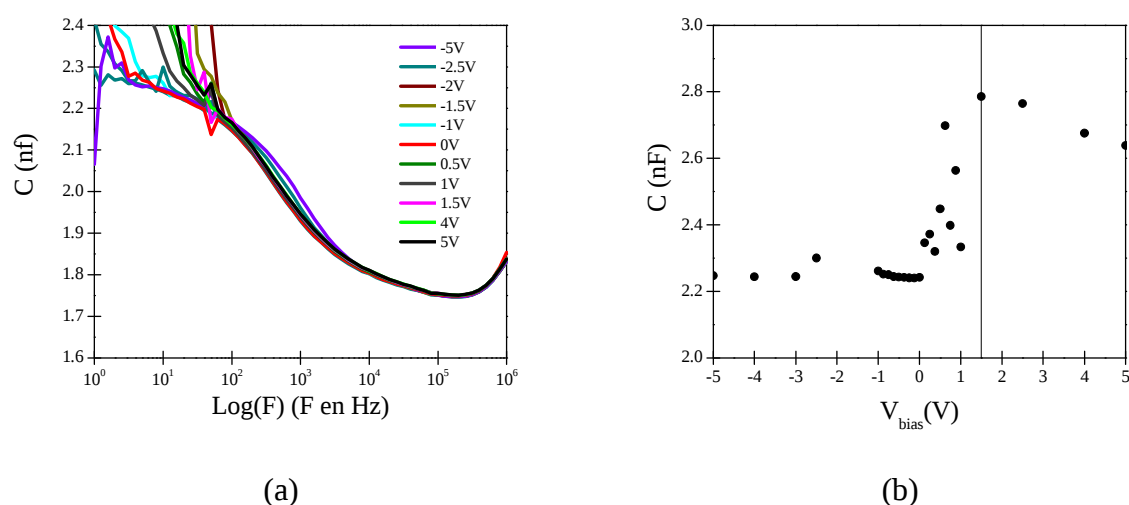


Figure 35 : a) Evolution fréquentielle de la capacité b) évolution de la capacité en fonction de la tension continue superposée appliquée pour une fréquence de 10 Hz pour des dispositifs neufs de structure ITO(100 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Nous pouvons voir que le potentiel de bande plate est très proche de la différence entre le niveau de Fermi de l'ITO et de l'électrode de calcium, ce qui suggère que le mécanisme d'injection des charges est contrôlé par les électrodes. Maintenant que nous connaissons le comportement diélectrique, nous pouvons nous intéresser plus directement aux pièges en utilisant une technique de caractérisation directe des niveaux pièges : la spectroscopie de pièges profonds par la charge (Q-DLTS).

III-I.c) *Q-DLTS*

Nous présentons les premiers résultats de spectroscopie de pièges profonds par la charge. La structure que nous utilisons ITO/Alq3/Ca/Al n'est composée que de la couche active, donc l'information sur les niveaux de pièges que nous allons trouver ne peut être liée qu'à cette couche et à ses interfaces. Nous allons expliquer la démarche que nous avons utilisée, et tenter d'interpréter les spectres obtenus.

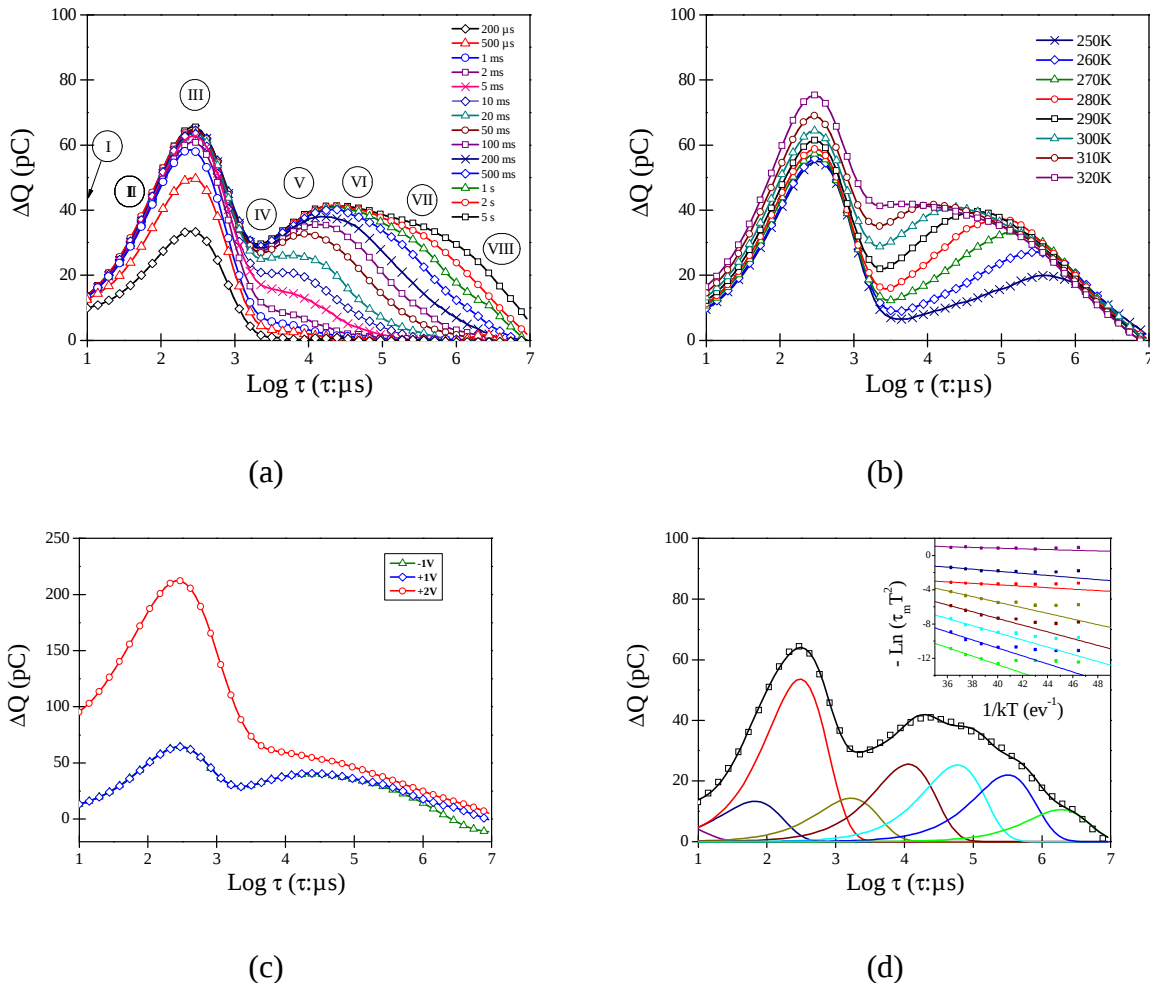


Figure 36 : Spectroscopie de piège profond par la charge a) en faisant varier le temps de charge à 300 K et une tension de 1 V b) en faisant varier la température et pour un temps de charge de 1 s et une tension de 1 V c) en faisant varier la tension avec un temps de charge de 1 s à 300 K d) décomposition du spectre obtenu à 300 K, 1 V et 1 s et le tracé d'Arrhenius en encart.

La variation du signal Q-DLTS obtenue en faisant varier le temps de charge est présentée sur la **Figure 36 a)**. Cette évolution est sûrement la plus importante puisque que c'est elle qui va nous permettre de positionner les différents niveaux pièges présents. En effet, c'est l'évolution des spectres, lors de l'apparition des différents niveaux, qui vont nous renseigner sur le temps que mettent les porteurs piégés d'un niveau à se relaxer. L'augmentation du temps de charge permet à des niveaux plus profonds de se remplir. Aussi, si un massif se

décale vers des temps de relaxation plus longs, alors cela traduit le remplissage d'un nouveau niveau. Nous pouvons remarquer sur la **Figure 36** (a) que nous avons de nombreuses composantes apparentes qui vont nous permettre de décomposer le signal. Une fois décomposé, nous suivons en température (cf **Figure 36** (b)) chaque niveau dont la position du maximum va suivre une loi de type Arrhenius. Ceci nous permettra de déterminer l'énergie d'activation du niveau grâce à la pente, et la section efficace de capture avec l'ordonnée à l'origine (cf **Figure 36** (d)). La décomposition est faite pour une tension de 1 V afin de ne pas masquer une partie du spectre (longs temps de relaxation) car nous avons constaté que le massif aux faibles temps de relaxation est sensible à la polarisation, notamment entre 1 V et 2 V. Des tensions jusqu'à 6 V (non représentées ici) ont pu être utilisées où nous avons observé une légère augmentation de la densité du massif aux faibles temps de relaxation tandis que le massif aux longs temps de relaxation augmente progressivement. Thurzo et al. [29] sont les seuls à avoir effectué ce type de mesure Q-DLTS sur des échantillons comprenant une couche d'Alq3. Ils ont observé un effet de polarisation géant, lié à l'Alq3, à des temps de relaxation semblable à notre niveau numéroté III.

Les deux premiers niveaux sont peu visibles, par conséquent il nous est difficile de pouvoir en tenir compte, aussi nous plaçons le premier niveau comme indéfini. De plus, étant donnée sa position, le fait que nous ne le voyons pas clairement se déplacer signifie que son énergie d'activation est probablement liée à la déformation de la LUMO [30] .

Les niveaux II et III présentent des sections de capture voisines et des énergies très proches. Cela peut indiquer qu'il s'agit d'un seul niveau piège distribué ou de deux mécanismes très proches. Le dernier niveau, numéroté VIII, dépend de la tension de polarisation et disparaît lorsque nous polarisons en inverse (cf **Figure 36** (c)). Ce niveau est beaucoup plus profond, nous l'avons déterminé aux alentours de 0,5 eV ; sa section efficace de capture indique qu'il est plutôt attracteur (Cf Chapitre 1) et sa dépendance en polarisation indique qu'il doit être probablement lié à une interface. Les quatre autres niveaux sont compris entre 0,33 eV et 0,47 eV et possèdent des sections efficaces de capture allant de $3 \cdot 10^{-19}$ à $1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-2}$ avec des densités comprises entre 10^{14} et 10^{15} cm^{-3} . Nous observons trois comportements différents avec la tension appliquée : les niveaux III et IV, les niveaux V VI et le niveau VII. Ce massif semble être peu dépendant de la tension appliquée, ce qui nous fait penser à un effet lié au volume. Ceci peut être confirmé par le fait que nous trouvons des énergies comprises entre 0,39 et 0,47 eV ; or nous avons déterminé, à partir des caractéristiques I-V, que le piège principal avait une énergie d'activation de l'ordre de 0,39 eV, ce qui est cohérent avec les valeurs trouvées ici. De même, nous avons trouvé un mécanisme de relaxation avec une

énergie d'activation de l'ordre de 0,44 eV, très proche de ce que nous observons et confirme l'idée que ces niveaux sont liés au volume de l'Alq3. Néanmoins, bien que nous ayons un large massif, les niveaux sont tout de même bien définis, cela pourrait indiquer que plusieurs formes coexistent au sein de l'Alq3 donc que les pièges pourraient agir comme des marqueurs.

Nous verrons par la suite, en modifiant les structures, que nous pourrions obtenir des informations sur la nature de l'interface mise en jeu. Dès lors, nous pouvons simplement affirmer que nous avons pu déterminer huit niveaux de pièges, dont sept sont positionnés précisément. L'ensemble des paramètres de pièges que nous avons déterminé pour cette structure est reporté dans le tableau ci-dessous :

Pics	Energie d'activation (eV)	Section efficace de capture (cm^2)	Densité (cm^{-3}) à 300 K
I	Indéfini	Indéfini	Indéfini
II	0,12	6.10^{-21}	5.10^{14}
III	0,08	3.10^{-22}	2.10^{15}
IV	0,33	7.10^{-19}	6.10^{14}
V	0,39	1.10^{-18}	1.10^{15}
VI	0,42	7.10^{-19}	1.10^{15}
VII	0,47	8.10^{-19}	9.10^{14}
VIII	0,50	4.10^{-19}	4.10^{14}

Tableau 4 : Paramètres de pièges obtenus pour la structure ITO/Alq3(100nm)/Ca(30nm)/Al (100 nm).

III-II- ITO/NPB/Alq3/Ca/Al

Nous avons pu constater précédemment que l'injection et le transport des trous au sein de l'Alq3 étaient complexes. Pour améliorer les contacts et favoriser la création de trous, une couche de NPB de 50 nm a été ajoutée. Ce matériau a été préféré au TPD pour des raisons de stabilité thermique car sa température de transition vitreuse (T_g) est supérieure d'environ 30°C (TPD : 65 °C, NPB 95 °C) [31 – 33] . Le diagramme de bandes de nos nouveaux dispositifs est représenté sur la figure suivante ; comme pour l'Alq3 il y a une grande disparité sur la position de l'HOMO et la LUMO du NPB, par conséquent les valeurs reportées sont simplement des ordres de grandeur [34 35] .

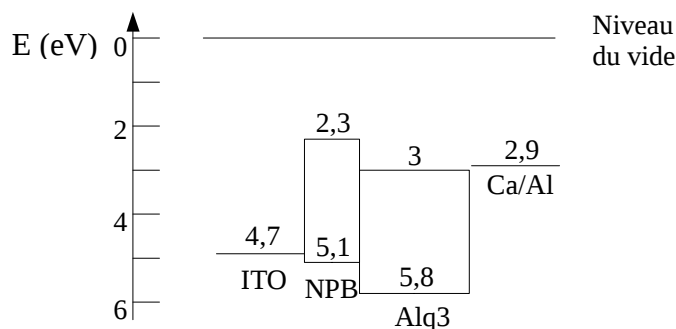


Figure 37 : Diagramme énergétique représentant la structure de bandes des matériaux utilisés hors contact

Nous pouvons voir sur le diagramme de bandes que l'ajout d'une couche de NPB devrait avoir plusieurs conséquences. Tout d'abord la barrière énergétique d'injection de trous est nettement diminuée, ce qui implique que les trous devraient pouvoir plus aisément passer de l'ITO au NPB. En effet, la barrière énergétique à franchir n'est plus que de 0,4 eV. De plus, une barrière importante est créée à l'interface NPB/Alq3, ce qui devrait avoir pour conséquence de bloquer les électrons, et donc d'agir comme un réservoir d'électrons. Il est également possible que les excitons se forment plus facilement puisqu'ils nécessitent moins d'énergie. En effet, les trous de l'HOMO du NPB peuvent se recombiner avec les électrons de la LUMO de l'Alq3. Par conséquent, nous devrions observer une diminution de la tension d'allumage, ainsi qu'une augmentation de la lumière émise par la diode.

III-II.a) Caractéristique courant-tension-luminance

Comme précédemment, nous procédons à la mesure des caractéristiques courant-tension-luminance que nous avons représentées dans la **Figure 38**. Nous devons préciser que nous avons rencontré de nombreux problèmes de stabilité dans ce type de structure, ce qui se traduit directement sur l'aspect des caractéristiques courant-tension mais pas sur les courbes de luminance.

Nous constatons, sur la figure ci-dessous, que les valeurs de courant atteintes sont relativement faibles, pourtant nous pouvons observer que de la lumière est d'ores et déjà émise pour des tensions de l'ordre de 7 V, conforme avec la littérature [36]. Ainsi, comme attendu par l'analyse du diagramme de bandes, nous avons amélioré les performances de la diode en termes d'efficacité énergétique puisque la tension d'allumage est plus faible et que la luminance est plus forte avec des courants plus faibles. Par conséquent, d'après ces mesures l'introduction de la couche de NPB rend le dispositif nettement plus résistif.

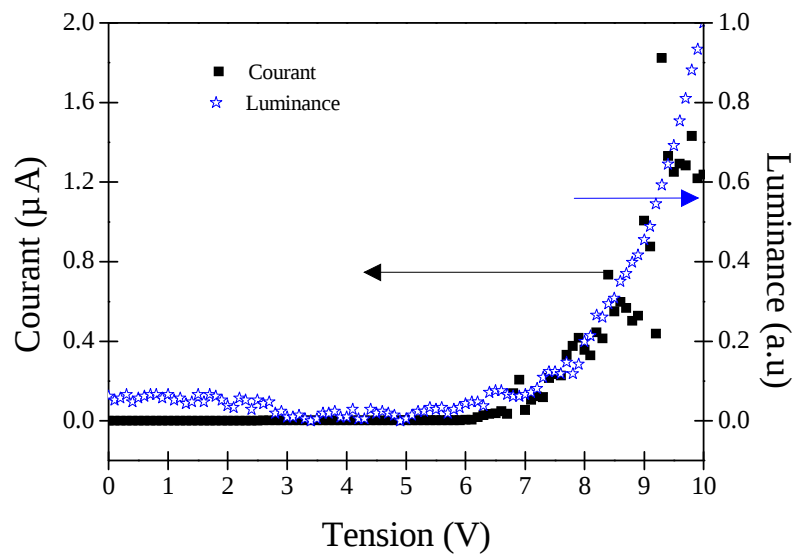


Figure 38 : Caractéristique courant-tension-luminance obtenue pour des échantillons neufs de structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Toutefois, bien que nous ayons une émission supérieure, les dispositifs sont moins stables ce qui peut entraîner une destruction rapide de l'échantillon, probablement liée à l'accumulation des charges aux interfaces.

Comme précisé précédemment, nous souhaitons effectuer une étude systématique. Nous allons donc vérifier si nous pouvons observer des effets similaires à ceux observés dans le cas de la structure avec l'Alq3 seul. D'après notre analyse précédente, nous ne devrions pas modifier la barrière d'injection liée à l'effet thermoélectronique puisque nous n'avons pas modifié l'interface entre l'Alq3 et l'électrode de calcium. Cependant, nous modifions l'autre partie de la diode, notamment les hauteurs de barrières à franchir pour les trous, ce qui implique la possibilité de ne plus observer l'injection des trous par effet tunnel. Sur la **Figure 39**, nous avons représenté l'évolution de la densité de courant, en fonction de la racine carrée du champ électrique appliqué, afin de vérifier si l'injection peut se faire par effet thermoélectronique assisté par effet de champ.

Nous avons représenté sur la **Figure 39** l'évolution du modèle thermoélectronique assisté par effet de champ en faisant varier la permittivité diélectrique relative. Nous pouvons remarquer que ce paramètre influence légèrement l'allure de la courbe, notamment sur la pente, mais ne modifie que très légèrement la hauteur des barrières. Par conséquent, nous ne conserverons que ce paramètre pour commenter nos résultats.

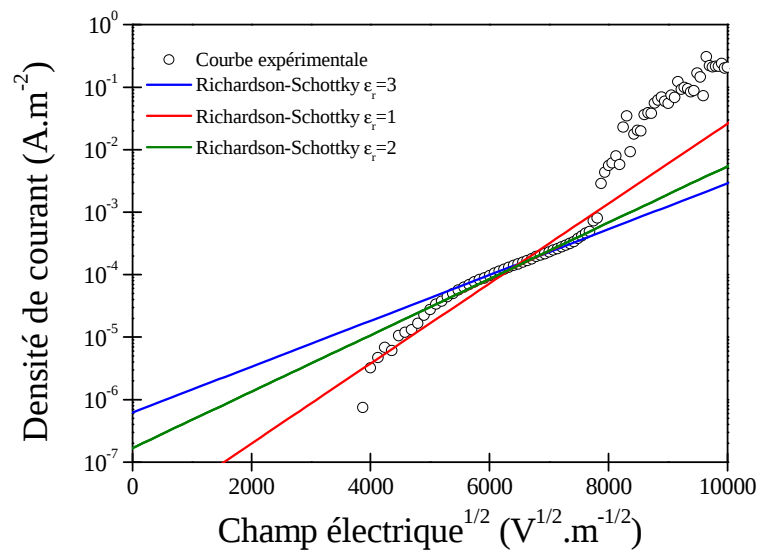


Figure 39 : Densité de courant en fonction de la racine carrée du champ électrique appliqué pour des échantillons neufs de structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Nous avons cette fois plusieurs couches, nous nous retrouvons donc dans une situation où nous devons, soit considérer un dispositif avec des propriétés moyennes, soit considérer chacune des couches et déterminer les propriétés de la nouvelle en utilisant les valeurs précédentes. En particulier, nous devons vérifier si nous avons la même permittivité diélectrique pour le nouveau dispositif. En utilisant la courbe du diagramme de Bode de la capacité, présentée **Figure 45 a)**, nous pouvons calculer, dans le cas d'une géométrie condensateur plan, la permittivité diélectrique relative moyenne déterminée de l'ordre de 2. Si nous considérons les épaisseurs des couches, et que nous conservons la permittivité diélectrique de la couche d'Alq3 trouvée dans les dispositifs précédents, nous déterminons que la permittivité diélectrique du NPB est de l'ordre de 1. Cette valeur est assez éloignée de celles trouvées dans la littérature pour ce matériau, de l'ordre de 3,6 [37] .

Intéressons nous dorénavant aux mécanismes intervenant à des champs électriques suffisamment importants. L'aspect de la courbe peut nous faire penser à un effet tunnel et nous pouvons constater que, contrairement à précédemment, la courbe expérimentale et celle du modèle de Fowler et Nordheim apparaissent plus éloignées.

Comme précédemment, nous allons également vérifier si l'utilisation d'un modèle de type SCLC pourrait convenir. Nous commençons par utiliser le modèle classique à fort champ, représenté en vert sur la **Figure 40**, la concordance entre l'expérience et le modèle s'avère faible, notamment concernant le niveau de pente qui semble infime. Nous pouvons donc ajouter une contribution du champ électrique sur la mobilité, alors nous obtenons la courbe en noir, la concordance est meilleure et les allures semblent correspondre.

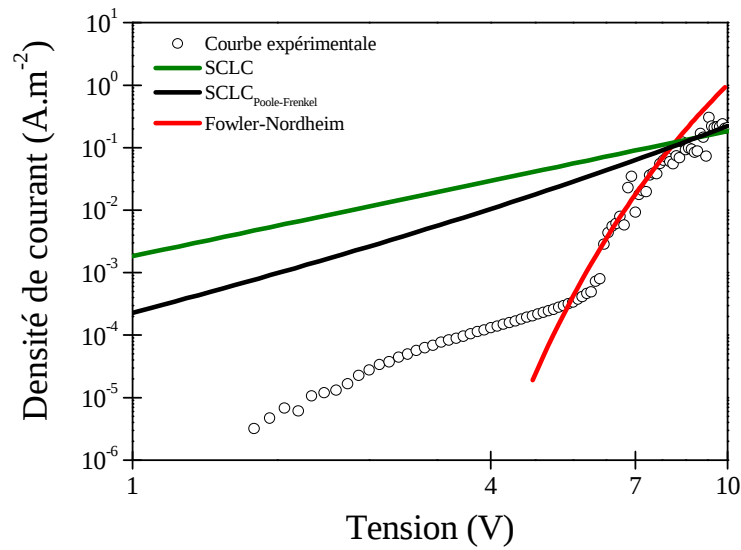


Figure 40 : Mécanismes pouvant intervenir aux forts champs électriques appliqués pour une structure de type ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Nous devons préciser ici que nous ne commenterons pas les valeurs de mobilités ou de densités déterminées à l'aide des différents modèles, car nous avons une dépendance mutuelle de ces paramètres lors des régressions. Par conséquent, nous devons fixer aléatoirement une des valeurs pour déterminer l'autre, ce qui n'est pas objectif puisque nous ne connaissons pas la position du niveau de Fermi, aussi nous devons prendre des valeurs rapportées dans la littérature. Toutefois, il existe une certaine disparité dans les valeurs trouvées. En effet, la mobilité des électrons dans l'Alq3 peut être de 10^{-9} - 10^{-10} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [20 38], et dans une structure double couche les trous auraient une mobilité de 10^{-8} - 10^{-10} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [20 39 40] et de 10^{-4} - 10^{-6} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [41] pour les électrons. Nous avons donc décidé de fixer la valeur de mobilité en utilisant celle trouvée dans le régime SCLC modifié pour la fixer dans le modèle TCLC. Cependant, les valeurs de mobilité sont plus faibles que celles trouvées dans la littérature, ce qui fut déjà observé par Silva et al [42] dans le même type de dispositifs. Aussi nous retrouvons les mêmes ordres de grandeurs pour les divers paramètres. C'est-à-dire que nous trouvons des β ($4.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2}$) réalistes mais des mobilités μ ($1.5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) trop faibles.

Nous allons essayer de voir si l'utilisation du modèle SCLC est appropriée. Si nous nous rappelons de l'allure des courbes aux faibles champs électriques appliqués, nous avons vu que l'injection des charges pouvait se faire par injection thermoélectronique si elle franchissait une barrière de l'ordre de 0,6 eV, que ce soit dans le cas de la structure précédente ou de celle-ci. Nous pouvons donc imaginer que les deux effets se superposent, ce qui peut expliquer l'écart sur la pente entre les courbes expérimentale et théorique. De plus, ici nous ne

traçons pas la densité de courant en fonction de $(V - V_{bi})$ mais uniquement en fonction de la tension. Ceci, nous le verrons, aura de l'importance puisque nous déterminerons que le potentiel de bande plate est de l'ordre de 4 V et va modifier l'aspect de la courbe dans cette zone.

Comme dans la partie précédente, nous utilisons les mêmes arguments afin de justifier l'utilisation d'un modèle de type TCLC suivi d'un régime où la conduction est limitée par la charge d'espace, et où la mobilité dépend du champ électrique appliqué. Nous pouvons voir sur la **Figure 41** que l'accord entre le modèle et nos suppositions paraît cohérent. De plus, si nous considérons uniquement un niveau piège principal distribué de façon exponentielle, nous retrouvons une énergie d'activation de ce niveau de l'ordre de 0.46 eV, ce que nous essayerons de confirmer par spectroscopie de pièges profonds par la charge.

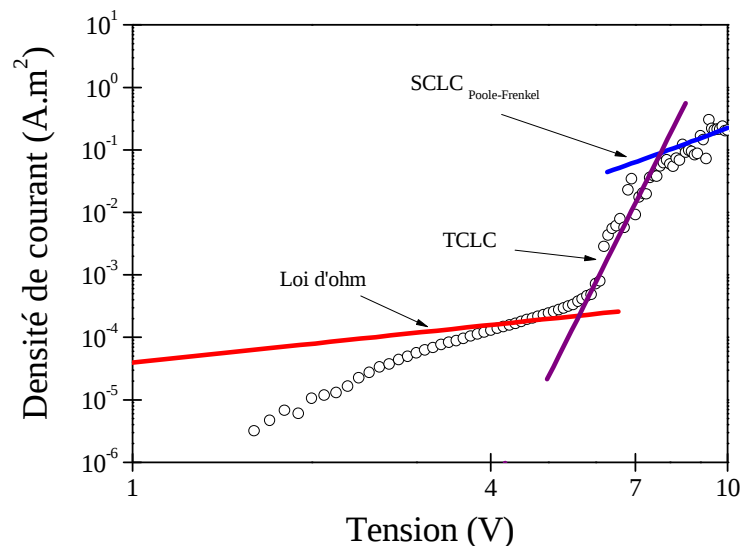


Figure 41 : Utilisation du modèle SCLC pour expliquer l'évolution de la densité du courant en fonction de la tension en double échelle logarithmique pour une structure de type ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Nous avons rapporté dans le tableau suivant l'ensemble des paramètres que nous avons utilisés. Nous avons deux effets principaux dans cette structure. Dans un premier temps, les charges sont injectées par effet thermoélectronique assisté par effet de champ, puis, lorsque les charges commencent à se déplacer un régime ohmique apparaît. Lorsque la tension appliquée est suffisante, le niveau principal piège se remplit et limite la conduction. Dès que le niveau pièges est rempli alors des excitons vont pouvoir se former et de la lumière commence à être émise.

Modèle				
Fowler -Nordheim	$\Phi_b = 3,64.10^{-20} \text{ J} = 0,225 \text{ eV}$	$m^* = 9,1.10^{-31} \text{ Kg}$	$A^* = 0,012 \text{ A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$	
Richardson-Schottky	$\Phi_b = 8,81.10^{-20} - 1,05.10^{-19} \text{ J} = 0,55-0,65 \text{ eV}$	$\beta_{RS} = 3,5-6,08.10^{-24} \text{ m}^{1/2}.\text{V}^{-1/2}$	$A^* = 0,012 \text{ A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$	$\epsilon_r = 1,2,3$
Loi d'Ohm	$n = 1,10^{27} \text{ m}^{-3}$	$\mu = 2,3.10^{-20} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$		
TCLC	$N_c = 6.10^{18} \text{ m}^{-3}$	$N_t = 1.10^{23} \text{ m}^{-3}$	$m = 18 = 0,46 \text{ eV}$	$\mu = 5,5.10^{-7} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ $\epsilon_r = 2$
SCLC	$\mu = 3.10^{-13} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$		$\epsilon_r = 2$	
SCLC _{Poole-Frenkel}	$\mu = 1,5.10^{-14} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$		$\epsilon_r = 2$	$\beta = 4,6.10^{-4} \text{ m}^{1/2}.\text{V}^{-1/2}$

Tableau 5 : Paramètres obtenus et constantes utilisés lors de l'application de différents modèles pour la structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

III-II.b) Spectroscopie d'impédance

III-II.b.1) Détermination du circuit équivalent

Bien que nous n'ayons observé que peu de différences à partir des caractéristiques courant tension-luminance, nous allons voir que l'introduction d'une couche de NPB modifie grandement les caractéristiques diélectriques. En effet, lors des mesures, nous pouvons noter sur la **Figure 42** (a) que l'évolution des parties réelle et imaginaire de l'impédance, en fonction de la fréquence, est très différente de ce que nous avons observé avec la seule couche d'Alq3.

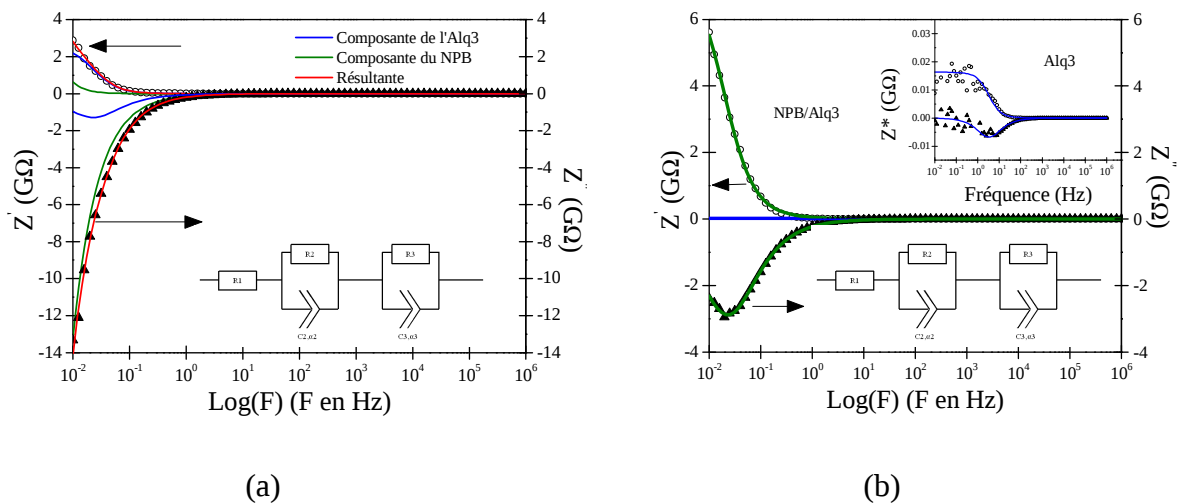


Figure 42 : Diagramme de Bode des impédances réelle et imaginaire et son circuit équivalent obtenus à a) 0 V 300 K b) 5 V 300K. encart : courbe et modèle théorique obtenus pour la structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Afin de justifier notre circuit équivalent, nous avons reporté sur la **Figure 42** (b) les courbes obtenues avec une tension continue superposée de 5 V. Dans ce cas, nous pouvons voir

clairement apparaître une nouvelle composante lorsque nous superposons la composante obtenue dans le cas de la diode constituée avec une couche d'Alq3 pour une tension de 5 V. Le circuit équivalent est donc modifié et pour expliquer son évolution, nous avons ajouté un élément semblable à celui de la couche d'Alq3, soit un élément de Zarc-Cole. En effet, nous observons une évolution particulière en température (Voir **Figure 43**), et l'utilisation de ce modèle nous permet de conserver le même circuit équivalent pour toutes les températures et tensions étudiées. Cela nous permet de voir que l'ajout du NPB aura pour conséquence d'augmenter de deux ordres de grandeurs la résistance du dispositif. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une interface supplémentaire est créée, ce qui va entraîner une viscosité diélectrique plus importante. De nouveau, nous nous écartons légèrement du circuit équivalent que nous pouvons trouver dans la littérature [37 43], ce que nous pouvons justifier grâce à l'évolution en température.

III-II.b.2) Evolution du circuit équivalent en température

Nous avons rapporté l'évolution de la partie réelle et imaginaire en fonction de la fréquence sur la **Figure 43** pour différentes températures de fonctionnement de la diode.

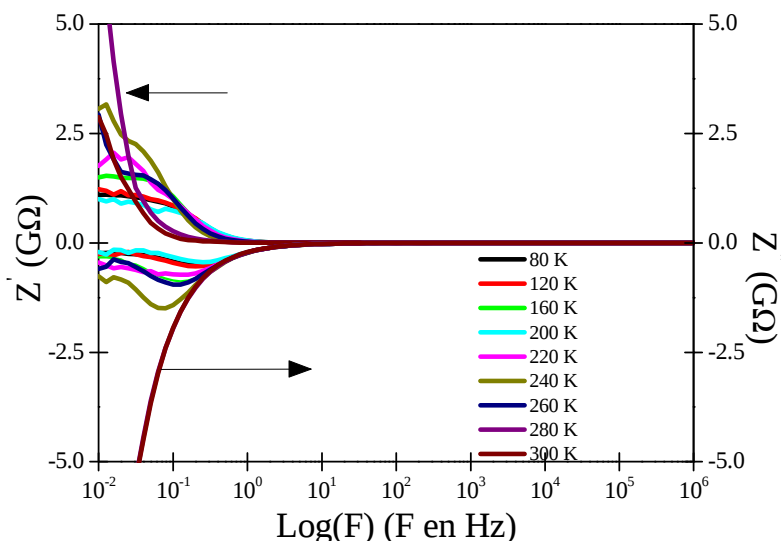


Figure 43 : Diagramme de Bode des impédances réelle et imaginaire en fonction de la température pour une structure de type ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Nous pouvons voir sur **Figure 43** que l'évolution de la partie réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence dépend de la température. Apparemment, nous pouvons séparer le comportement en deux domaines de températures distincts. En effet, en dessous de 260 K, il est possible parfois d'observer deux contributions avec des intensités qui semblent évoluer de façon aléatoire. Au-dessus de 260 K, nous pouvons constater qu'il se

produit une forte augmentation de l'impédance de la composante du NPB. Ce comportement et cette dépendance en température sont surprenants mais intéressants. En effet, en ajoutant une couche de NPB, nous souhaitons améliorer les performances d'émission et de fonctionnement des diodes, et nous avons vu grâce aux caractéristiques courant-tension-luminance que cela était vrai. Cependant, il semblerait que les propriétés du NPB ou de l'interface entre le NPB et l'Alq3 soient dépendantes de la température.

Pour expliquer ce type de comportement, nous pouvons nous baser sur un article de Lee et al. [44] qui ont démontré par réflexion des rayons X que lorsqu'un recuit de 30 °C était effectué au NPB, cela impliquait de grandes modifications morphologiques. En accord avec cette conclusion, nos observations suggèrent deux hypothèses : soit il se produit un changement de phase au sein du NPB vers 260 K, soit une modification de l'interface entre ces deux matériaux. L'expansion thermique du NPB implique probablement des zones de contact plus ou moins importantes avec l'Alq3 en fonction de la température, ce qui peut expliquer la contribution plus ou moins importante du NPB dans le circuit équivalent. L'évolution étant trop chaotique, nous ne reportons pas l'évolution des paramètres du circuit équivalent en température mais nous retiendrons uniquement qu'il se produit un changement important vers 260 K.

III-II.b.3) Evolution de la permittivité imaginaire en température

Nous nous intéressons désormais à l'évolution de la permittivité imaginaire en température. Nous pouvons remarquer sur la **Figure 44** (a) que nous ne voyons plus apparaître aussi nettement la relaxation observée dans le cas de l'Alq3. Bien que difficilement exploitables, nous avons tenté de décomposer, comme précédemment, les spectres obtenus à 300 K et 320 K et nous trouvons des paramètres très proches de ceux que nous avons dans le cas de l'Alq3. Nous déterminons un coefficient de distribution de 0,4 ; quant aux permittivités infinies et statiques, elles sont déterminées à partir des diagrammes d'Argand situés sur la **Figure 44** (c).

Nous n'avons pu obtenir que deux points pour estimer l'énergie d'activation du mécanisme de relaxation, ce qui est trop faible pour être fiable. Cependant, cette estimation permet d'obtenir une énergie d'activation de 0,47 eV avec un temps de résidence de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7}$ s. Nous ne commenterons pas les temps de résidence, car nous ne savons pas si nous pouvons nous fier entièrement à la valeur trouvée. Cependant, les énergies d'activation sont très proches, ce qui indique que le mécanisme de relaxation obtenu dans le cas de l'Alq3 se retrouve ici, et

qu'il n'est donc pas, à priori, lié à l'interface entre l'Alq3 et l'ITO ; mais bien comme nous l'avions supposé lié au volume de l'Alq3.

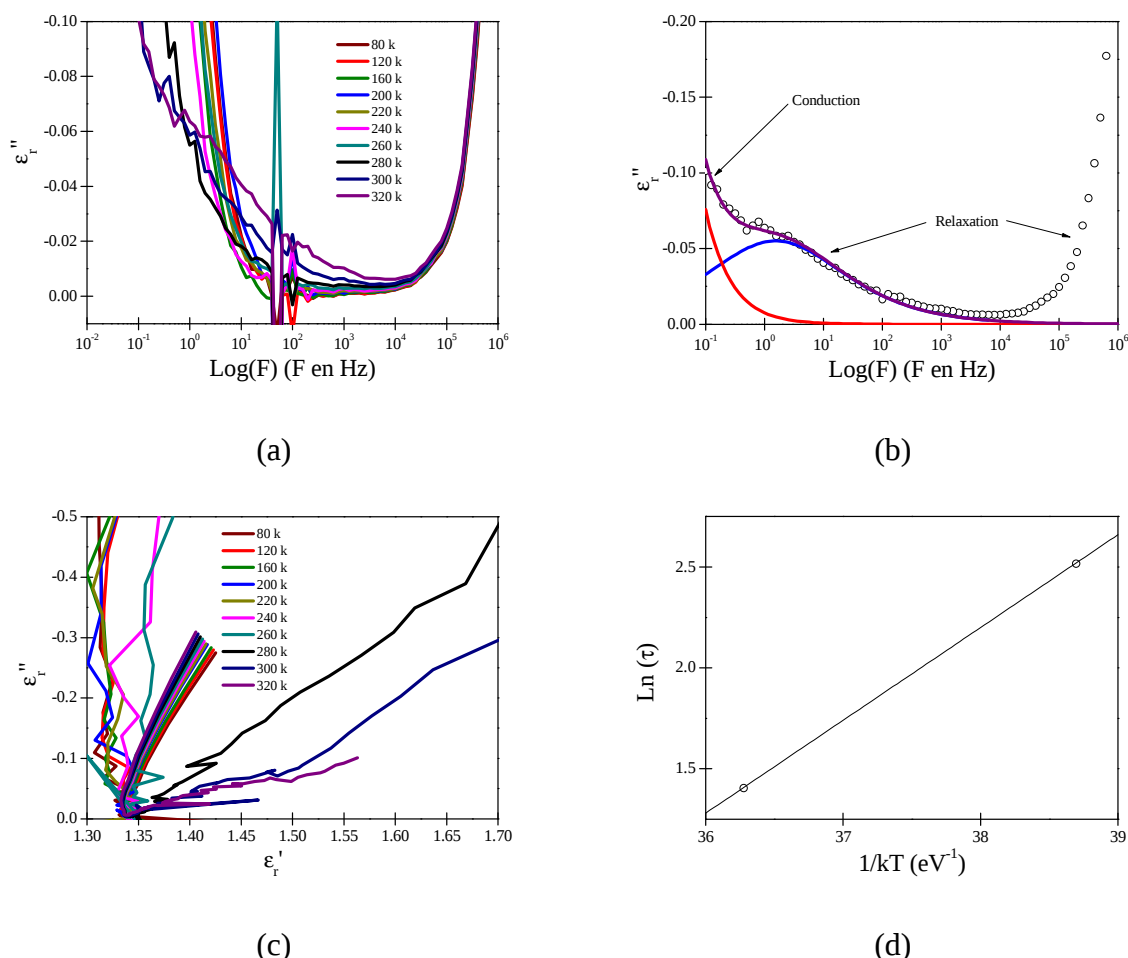


Figure 44 : a) Evolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative en fréquence
 b) Mécanisme observé à 300k 0V c) diagramme d'Argand en température d) tracé d'Arrhenius représentant l'évolution de τ en fonction de $1/kT$ pour la structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

L'évolution de la permittivité imaginaire nous informe également d'un comportement intéressant en température. En effet, lors de l'étude sur les diodes d'Alq3, nous avons pu constater qu'il se produisait une conduction de type continue et par sauts, or ici à partir de 260 K une chute rapide de la conduction par sauts se produit, probablement en augmentant la température. De plus, les courbes de conductance ne montrent plus le palier à basse fréquence en polarisation directe, caractéristique d'un mécanisme de transport par sauts. Ceci implique que la conduction ne se fait plus par sauts mais devient uniquement continue. Ce changement brutal de comportement doit être à nouveau lié à un changement de phase du NPB ou à la modification d'une interface entre l'Alq3 et le NPB. Il en résulte un avantage : la diminution des pertes diélectriques pour des températures supérieures à 260 K.

III-II.b.4) Evolution de la capacité en tension

Nous venons de voir que le NPB est sensible à la température, regardons son comportement avec la tension continue superposée appliquée.

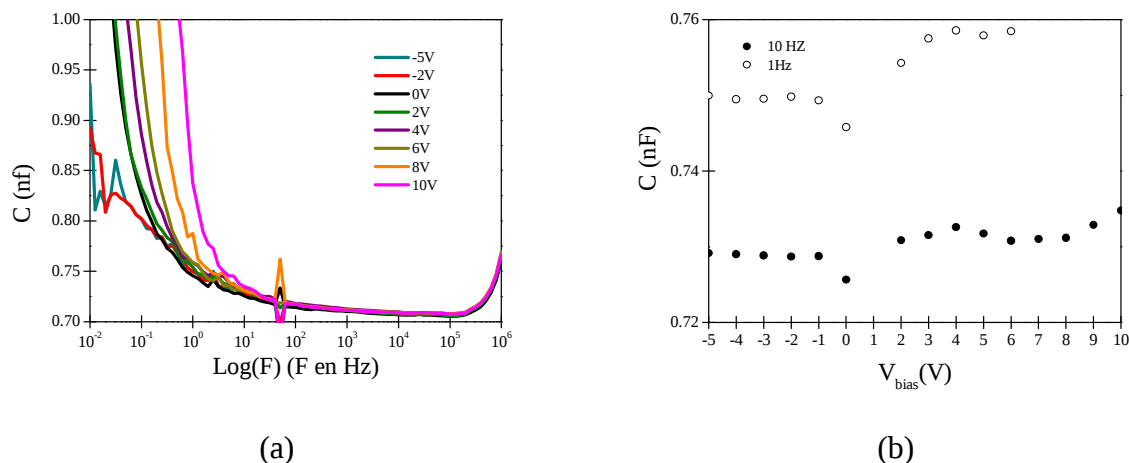


Figure 45 : a) Evolution fréquentielle de la capacité b) évolution de la capacité en fonction de la tension continue superposée pour une fréquence de 1 Hz et 10 Hz pour des dispositifs neufs de structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

L'évolution en fonction de la tension continue appliquée nous renseigne un peu plus sur le fonctionnement interne du dispositif. La **Figure 45** (a) nous informe sur l'évolution de la capacité en fonction de la fréquence à 300 K. Le dispositif est résistif, par conséquent nous ne pouvons plus observer le palier aperçu précédemment dans les diodes d'Alq3. Néanmoins, nous pouvons obtenir des informations en traçant l'évolution de la capacité à la même fréquence que dans les diodes d'Alq3, mais aussi pour une fréquence plus basse de 1 Hz car lorsque nous modifions la fréquence seule l'intensité évolue. Nous pouvons observer que le maximum de capacité est obtenu vers 4 ± 1 V. La tension à appliquer, pour être en condition de bandes plates, est nettement plus importante que dans la structure précédente. Ceci peut s'expliquer par le fait que le niveau de Fermi du NPB et celui de l'Alq3 sont éloignés, donc leur alignement lors de la mise en contact entraînera une augmentation de la tension à appliquer. Nous tenterons dans la dernière partie de justifier ces évolutions en proposant un scénario en fonction de la tension appliquée, comme celui proposé par Nowy et al. dans une structure de type ITO/TPD/Alq3/Al [45].

III-II.c) Q-DLTS

L'introduction d'une couche de NPB a modifié certains mécanismes d'injection et certaines propriétés diélectriques. Nous allons donc étudier comment ont évolué les niveaux pièges et s'ils sont comparables à ceux trouvés dans l'Alq3.

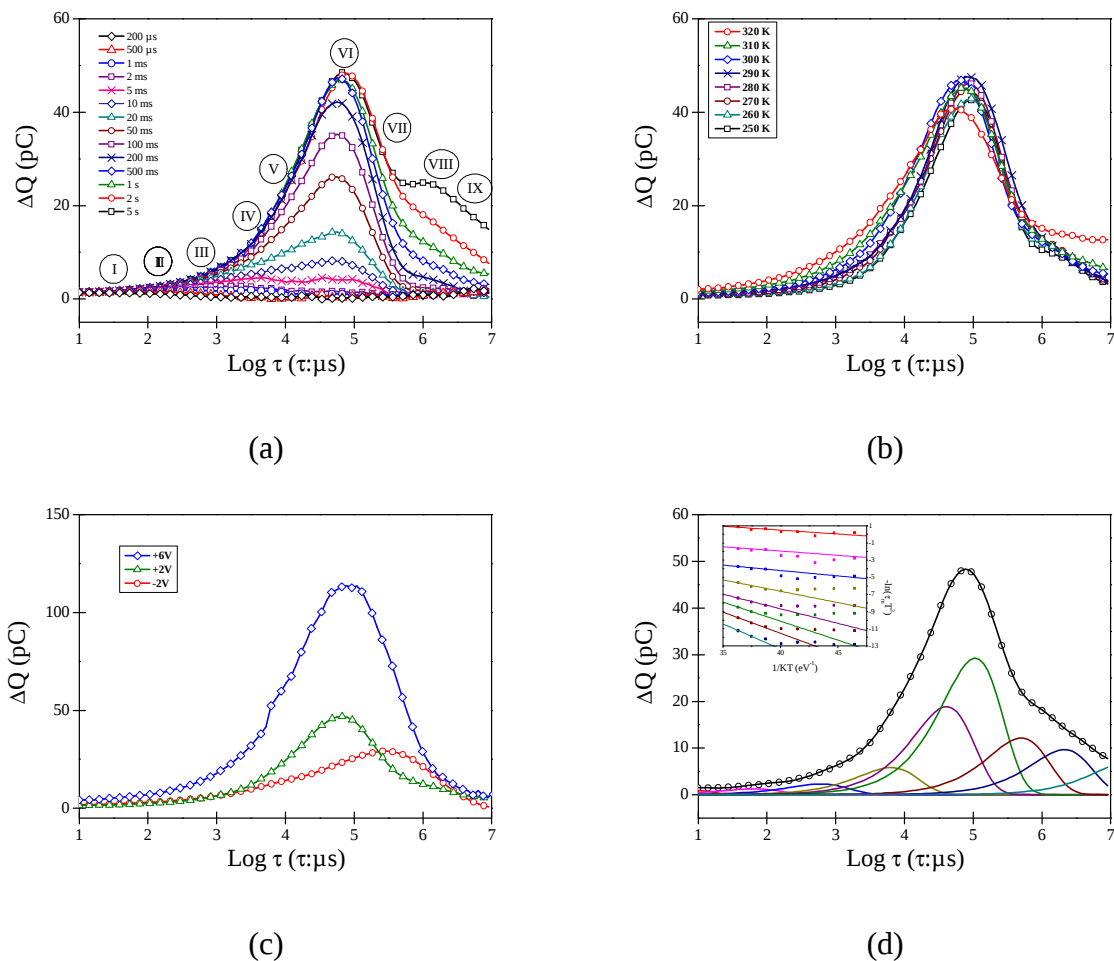


Figure 46 : Spectroscopie de pièges profonds par la charge a) en faisant varier le temps de charge à 300 K et une tension de 1 V b) en faisant varier la température pour un temps de charge de 1 s et une tension de 1 V c) en faisant varier la tension avec un temps de charge de 1 s à 300 K d) décomposition du spectre obtenu à 300 K ,1V et 1s et le tracé d'Arrhenius en encart.

L'évolution des spectres Q-DLTS obtenus en faisant varier le temps de charge est représentée sur la **Figure 46** (a). Huit composantes sont visibles pour toutes les températures et une neuvième peut être observée à 310 K et 320 K, bien que nous n'ayons qu'un seul massif principal pour les longs temps de relaxation. Des niveaux aux faibles temps de relaxation sont présents, mais nettement plus faibles en intensité que dans le cas de l'Alq3. De plus, ils semblent être activés thermiquement car ils se déplacent avec la température (**Figure 46** (b)).

La **Figure 46** (c) nous renseigne sur le fait que le niveau de piège principal semble cette fois dépendre de la tension appliquée. En effet, nous pouvons remarquer, lors de l'application d'une polarisation inverse, que nous avons une modification du niveau piège principal. Ainsi, le niveau VII semble devenir le niveau principal. Ce renseignement est extrêmement important car il nous indique l'origine du piège. En effet, si le niveau VII est favorisé en polarisation inverse, cela peut être lié à l'organisation de la couche ou bien à la présence

d'une forme particulière de l'Alq3 à l'interface entre le NPB et l'Alq3. L'ensemble des niveaux trouvés en décomposant nos spectres est répertorié dans le tableau ci-dessous.

pic	Energie d'activation (eV)	Section de capture (cm ²)	Densité (cm ⁻³) à 300 K 1s
I	indéfini	indéfini	indéfini
II	0,09	2.10^{-21}	5.10^{13}
III	0,13	7.10^{-22}	9.10^{13}
IV	0,26	1.10^{-20}	2.10^{14}
V	0,34	4.10^{-20}	7.10^{14}
VI	0,44	6.10^{-19}	1.10^{15}
VII	0,49	1.10^{-18}	5.10^{14}
VIII	0,58	6.10^{-18}	4.10^{14}

Tableau 6 : Paramètres de pièges obtenus pour la structure ITO (100 nm)/NPB (50 nm)/Alq3 (100 nm)//Ca (30 nm)/Al (100 nm).

Nous pouvons noter que nous trouvons neuf niveaux mais nous ne pouvons en placer correctement que six. Les niveaux s'étendent de 0,1 eV à 0,6 eV avec des densités comprises entre 10^{13} cm^{-3} à 10^{14} cm^{-3} pour des sections efficaces de capture comprises entre 10^{-18} cm^2 et 10^{-21} cm^2 . Nous pouvons remarquer que nous trouvons des pièges profonds avec des énergies plus importantes que précédemment lors de l'ajout du NPB, ce qui suggère que l'ajout du NPB rend accessible des pièges plus profonds au sein de l'Alq3. Toutefois, nous pouvons constater que les niveaux pièges attribués au volume de l'Alq3 sont toujours présents. Seul le niveau VII, le plus haut en énergie, semble être nouveau et plus profond. Par conséquent, ce niveau est soit dû au NPB soit lié à l'interface entre le NPB et l'Alq3. Nous essayerons de proposer un scénario sur l'origine des pièges dans la partie comparative en fin de chapitre, néanmoins il reste difficile d'estimer la provenance des différents niveaux. Les études sur les pièges sont souvent faites sur des structures monocouches comme nous l'avons fait précédemment pour l'Alq3, or dans ce cas tous les niveaux sont remplis [30]. En effet, pour les structures monocouches, différents niveaux pièges ont été déterminés pour ce matériau entre 0,05 eV et 0,6 eV. Dans les structures multicouches, il semblerait logique que les niveaux concernés soient principalement liés à la couche active, à savoir l'Alq3. Cependant, des niveaux pièges principaux ont été trouvés dans le NPB aux alentours de 0,2 eV et 0,4 eV [46 47] et il a été démontré que pour des couches fines de NPB, des pièges profonds étaient créés en raison de la formation de dipôles à l'interface ITO/NPB [48]. Les niveaux décelés dans l'Alq3 se retrouvent mais le niveau IV attire notre attention car nous constatons une énergie légèrement différente. En outre, nous avons vu que ce niveau pouvait être lié à l'interface entre l'ITO et l'Alq3. C'est pourquoi, la modification de cette interface à

probablement fait disparaître ce niveau IV de la structure précédente pour devenir un niveau dû au NPB.

III-III- ITO/NPB/Alq3/LiF/Ca/Al

Une couche de fluorure de lithium (LiF) de 5 nm a été ajoutée afin de modifier l'interface entre la cathode et la couche active d'Alq3. Ce matériau peut être utilisé afin de modifier l'injection des électrons au sein de la couche active, qui devrait se faire principalement par effet tunnel ou en utilisant des niveaux énergétiques disponibles dans la bande interdite du LiF. Pour illustrer ceci nous pouvons voir ci-dessous le diagramme de bandes correspondant à la structure que nous avons utilisée dans cette partie.

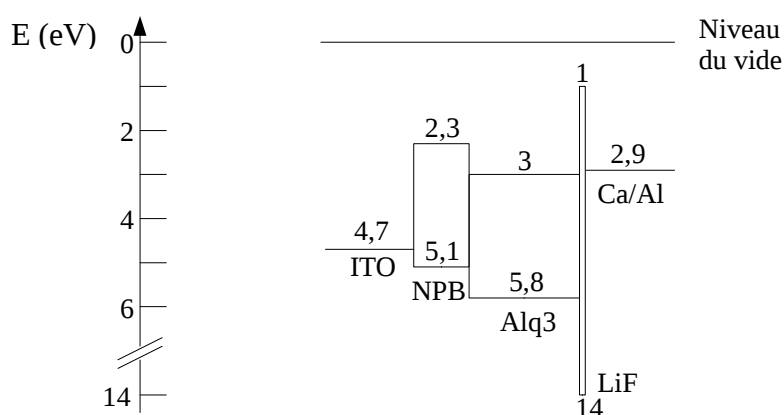


Figure 47 : Diagramme énergétique représentant la structure de bandes des matériaux utilisés hors contact

Nous constatons que les barrières énergétiques à franchir pour les électrons sont très importantes au niveau de l'interface Alq3/cathode. En effet, d'après les valeurs des niveaux énergétiques, il faudrait apporter 1,9 eV à un électron afin qu'il puisse franchir la barrière énergétique, lui permettant de passer sur la LUMO de l'Alq3. Or il se trouve que les dispositifs avec cette fine couche de LiF sont ceux qui fonctionnent le mieux dans notre étude (plus basse tension de seuil). Ceci indique que le LiF agit comme un injecteur d'électrons efficace qui devrait permettre non seulement d'améliorer l'injection d'électrons, mais également d'empêcher les charges de traverser librement les couches ce qui peut entraîner la dégradation rapide du dispositif. Par la suite, nous allons nous intéresser en détails aux différents modèles suggérant des mécanismes d'injection particuliers et nous étudierons comment l'utilisation du LiF influe sur les niveaux pièges et modifie les propriétés diélectriques.

III-III.a) *Caractéristique courant-tension-luminance*

Les caractéristiques courant-tension-luminance sont rapportées sur la **Figure 48**.

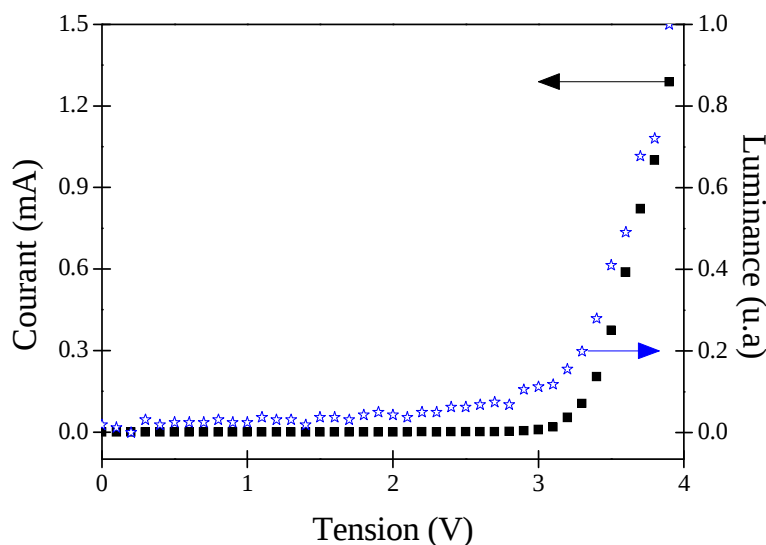


Figure 48 : Caractéristique courant-tension-luminance obtenue pour des échantillons neufs de structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/LiF(5 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Nous pouvons constater que les courbes apparaissent plus nettes et que la tension d'allumage est plus faible que précédemment. En effet, nous pouvons remarquer qu'à partir d'une tension légèrement supérieure à 3 V de la lumière est émise. Par conséquent, cela implique que l'introduction d'une couche de LiF de 5 nm va modifier fortement les performances du dispositif. Elle semble stabiliser le fonctionnement de la diode et permet d'avoir un pouvoir rectifiant nettement supérieur car nous atteignons des courants de l'ordre du mA vers 3,5 V, ce qui conforte notre analyse sur la structure de bandes. Dans cette partie, nous allons donc essentiellement observer les modifications induites par une injection supplémentaire d'électrons. Comme dans les parties précédentes, nous testons les différents modèles pouvant intervenir lors du fonctionnement. Dans un premier temps, nous testons un modèle applicable lorsque les champs appliqués sont faibles, à savoir le modèle thermoélectronique assisté par effet de champ (Voir **Figure 49**).

Nous pouvons voir qu'il nous est possible de l'utiliser pour expliquer le comportement aux faibles champs électriques appliqués. Cependant, jusqu'à présent nous avons calculé le terme β_{RS} en fixant la permittivité diélectrique relative entre 1 et 3, en fonction de la structure déterminée grâce à la spectroscopie d'impédance. En libérant cette variable, nous pouvons noter que nous obtenons un terme de $\beta_{RS} = 4,89 \cdot 10^{-24} \text{ m}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2}$ soit une permittivité diélectrique relative de 1,55. L'unique différence avec la structure précédente étant l'ajout d'une couche de LiF de 5 nm avec une permittivité diélectrique relative de l'ordre de 9,3 [50

] , or nous trouvons une permittivité de l'ordre de 0,2 pour cette couche. Par conséquent, ce modèle ne peut pas s'appliquer dans ce cas.

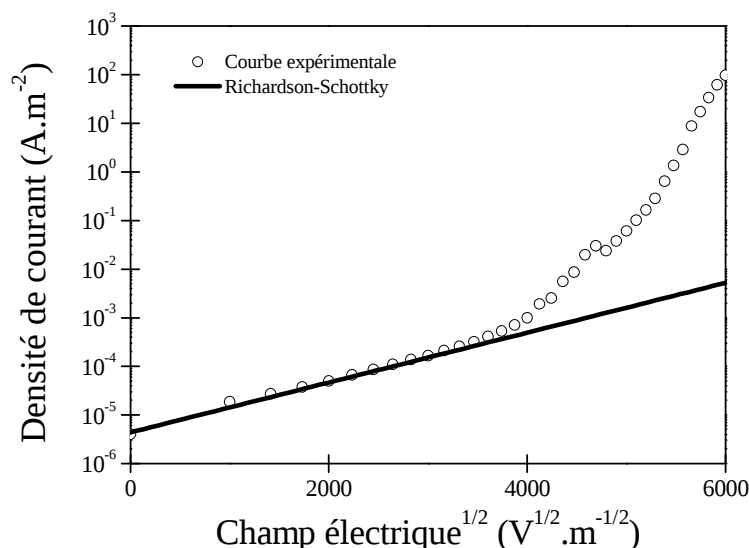


Figure 49 : Essai du modèle de Richardson Schottky pour des échantillons neufs de structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/LiF(5 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Cette observation est conforme avec nos conclusions précédentes puisque nous avons supposé que la barrière d'injection à franchir par effet thermoélectronique était liée à l'interface entre la cathode et l'Alq3, donc en modifiant cette interface nous modifions ce phénomène.

Nous allons vérifier si un effet tunnel se produit lorsque le champ électrique appliqué est suffisant (Voir **Figure 50**).

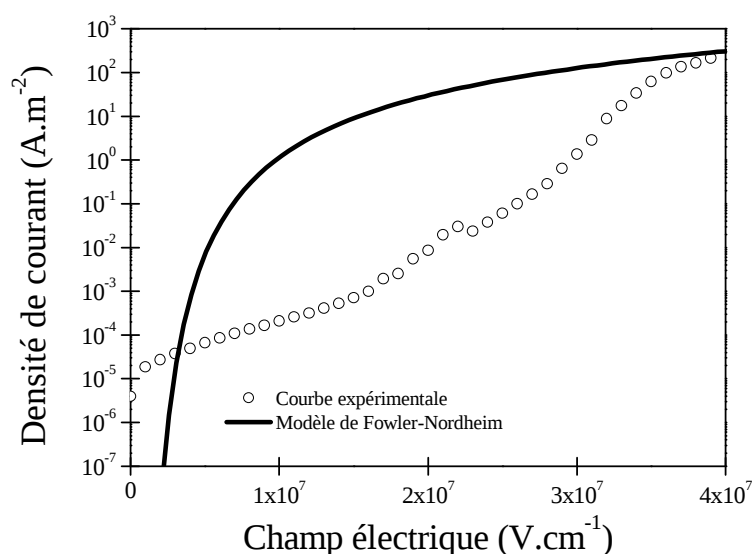


Figure 50 : Utilisation du modèle de Fowler-Norheim pour expliquer l'évolution du courant en fonction du champ électrique appliqué pour une structure de type ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/LiF(5 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Nous constatons que le modèle de Fowler-Nordheim ne semble pas pouvoir s'appliquer dans ce cas, en raison d'un champ appliqué trop faible pour permettre son observation. Par conséquent, nous ne pouvons pas utiliser ce modèle pour expliquer l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée.

Le dernier modèle considéré est le modèle des courants limités par la charge d'espace. (Voir **Figure 51**).

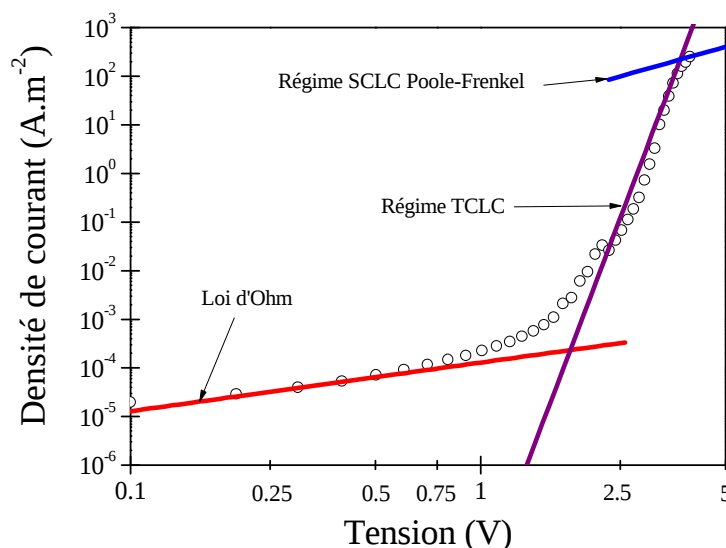


Figure 51 : Utilisation du modèle SCLC pour expliquer l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée pour des échantillons neufs de structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/LiF(5 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Comme expliqué dans les structures précédentes, nous pouvons séparer en trois régions la caractéristique I-V. La première région correspond à un régime ohmique, puis un niveau piège principal commence à se remplir à une tension de 2 V, alors le courant suit un régime où il est limité par les pièges jusqu'à 3,6 V et où il devient limité par la charge d'espace assisté par effet de champ, pour introduire la dépendance en champ de la mobilité.

L'introduction de la couche de LiF va donc permettre d'améliorer les performances de la diode. Nous retrouvons un modèle la même énergie d'activation de 0,45 eV pour le niveau piège principal, avec une tension limite de remplissage de l'ordre de 3,6 V soit une densité de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} (cf chapitre 1). Ce niveau ne peut être lié qu'au volume de l'Alq3, puisqu'en modifiant les interfaces nous retrouvons systématiquement ce niveau. Cependant, bien que nous ayons tenté de rester cohérents sur la détermination des paramètres, comme la densité dans la LUMO (N_c) ou la mobilité, il nous est très difficile de les commenter car nous les avons fixés de façon plus ou moins rigide. Nous pouvons voir que nous trouvons des valeurs de mobilités plus rapprochées de celles trouvées dans la littérature pour ce type de

matériau et de structure [49] . L'ensemble des paramètres trouvés est reporté dans le tableau ci-dessous.

Modèle					
Fowler -Nordheim	$\Phi_b = 5.10^{-21} \text{ J}$ $= 0,031 \text{ eV}$	$m^*=9,1.10^{-31} \text{ Kg}$	$A^*=0,012 \text{ A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$		
Richardson-Schottky	$\Phi_b=8.10^{-20} \text{ J}$ $=0,49 \text{ eV}$	$\beta_{RS}=4.89.10^{-24}$ $\text{m}^{1/2}.\text{V}^{-1/2}$	$A^*=0,012$ $\text{A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$	$\epsilon_r=1,55$	
Loi d’Ohm	$n=1,10^{27} \text{ m}^{-3}$	$\mu = 7,5.10^{-18} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$			
TCLC	$N_c=6.10^{18} \text{ m}^{-3}$	$N_t=1,10^{23} \text{ m}^{-3}$	$m=18$ $E_a=0.45$ eV	$\mu=2.10^{-6}$ $\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\epsilon_r=3$
SCLC	$\mu = 5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$		$\epsilon_r=3$		
SCLC _{Poole Frenkel}	$\mu=2.10^{-9} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$		$\epsilon_r=3$	$\beta=1,25.10^{-5}$ $\text{m}^{1/2}.\text{V}^{-1/2}$	

Tableau 7 : Paramètres obtenus et constantes utilisés lors de l'application de différents modèles pour la structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/LiF(5 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

III-III.b) Spectroscopie d'impédance

III-III.b.1) Détermination du circuit équivalent

Nous allons déterminer si l'injection supplémentaire d'électrons et la modification de l'interface entre l'Alq3 et le Ca vont entraîner une modification des propriétés diélectriques. Nous devons préciser que cette étude a dû être effectuée sur un autre échantillon, fabriqué ultérieurement à celui utilisé pour la mesure des caractéristiques courant-tension-luminance et Q-DLTS. En effet, cet échantillon a subi des transformations lorsque nous faisons les mesures en variant la tension continue superposée, ce que nous analyserons dans le chapitre sur la dégradation. Nous n'avons donc pas les mêmes performances que pour ceux fabriqués précédemment, puisque nous avons mesuré une tension d'allumage de l'ordre de 24 V pour ces nouveaux dispositifs, soit nettement supérieure à ce que nous avons jusqu'à présent. Nous étudierons dans le chapitre sur la dégradation l'évolution du spectre et nous verrons que nous arrivons vers l'équilibre dans une situation proche de celle rencontrée ici.

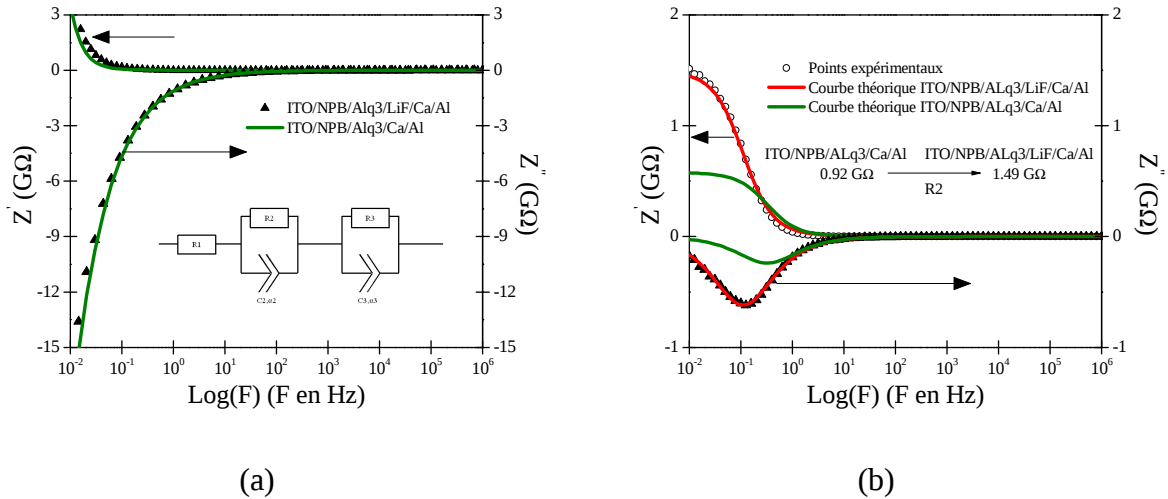


Figure 52 : Détermination du circuit équivalent pour une tension de a) 0 V et b) 10 V pour des échantillons de structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/LiF(5 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Nous avons utilisé le même circuit équivalent que dans la partie précédente, et nous examinons l'évolution du signal pour deux tensions continues superposées différentes. Nous observons alors également une forte variation de la résistance entre 0 V (**Figure 52** (a)) et 10 V (**Figure 52** (b)) liée à l'ajout de la couche de NPB. L'ajout de la couche de LiF devrait introduire une composante supplémentaire, cependant, étant donnée la variation de l'impédance en fonction de la tension appliquée, nous ne pouvons pas utiliser la même démarche que lors de l'ajout du NPB pour justifier sa contribution. De plus, si nous calculons sa contribution à la capacité géométrique, avec les valeurs des permittivités trouvées précédemment et celle du LiF [50]. Alors, nous calculons qu'avec la couche nous devrions avoir une capacité géométrique de l'ordre de 0,65 nF, alors qu'en négligeant son effet nous devrions avoir 0,66 nf (mesure :0,654 nF). Nous pouvons donc raisonnablement négliger l'effet de cette couche sur le circuit équivalent. Les modifications rapportées sur la **Figure 52** (b) à 10 V peuvent s'expliquer par une variation de la résistance parallèle, due au fait que les échantillons ne sont pas dans les mêmes conditions de fonctionnement. En effet, à 10 V l'échantillon NPB/Alq3 est passant alors que le NPB/Alq3/LiF ne l'est pas.

III-III.b.2) Evolution du circuit équivalent en température

Sur la **Figure 53**, nous pouvons remarquer l'évolution de la partie réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la température. Nous pouvons séparer leurs évolutions en deux parties. En dessous de 260 K, la composante du NPB se déplace légèrement vers les basses fréquences et augmente en intensité. Puis, après 260 K, on observe une forte augmentation de

la partie imaginaire avec des décalages nettement plus rapides. Toutefois nous ne pouvons pas aller au delà car les dispositifs deviennent trop résistifs pour l'analyseur de fréquence.

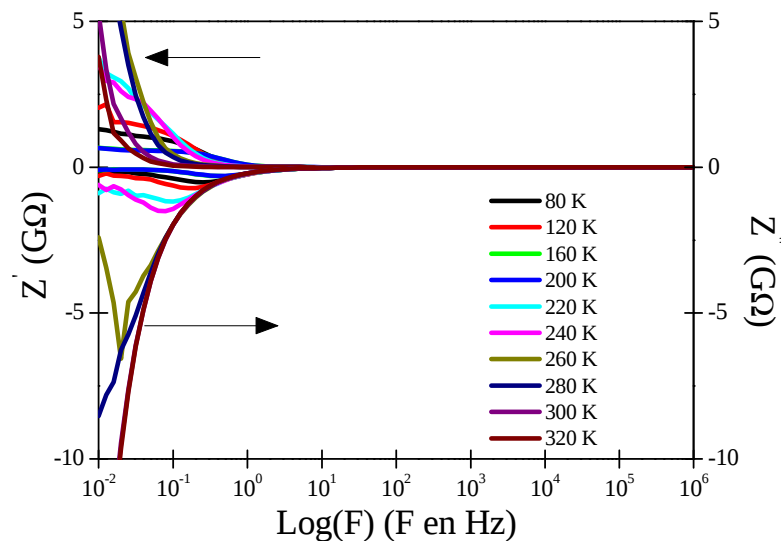


Figure 53 : Evolution de la partie réelle et imaginaire de l'impédance avec la température pour une structure de type ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/LiF(5 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Comme précédemment, nous observons le même type de comportement en température lié à la création d'une interface ou à la modification du NPB avec la température. Nous ne pouvons toujours pas observer d'effets liés à la couche de LiF, nous allons donc regarder si nous observons des modifications de la partie imaginaire de la permittivité.

III-III.b.3) Evolution de la permittivité imaginaire en température

Nous pouvons constater sur la **Figure 54** (a) que nous apercevons plus clairement le mécanisme de relaxation que dans la structure précédente. Il s'agit bien du même mécanisme car nous remarquons que pour les dispositifs de structure ITO/Alq3/Ca/Al à 300 K le massif était déporté à plus hautes fréquences. Lorsqu'une couche de NPB est ajoutée, cela entraîne un décalage vers les basses fréquences. En outre, l'ajout de la couche de LiF n'a pas modifié la position du massif, il s'agit donc bien d'un mécanisme lié au volume de l'Alq3.

Nous avons donc décomposé notre signal comme dans la partie précédente en utilisant un mécanisme de conduction classique associé à un mécanisme de relaxation (cf **Figure 54** (b)). En fixant la permittivité infinie et statique, obtenue grâce au diagramme d'Argand **Figure 54** (c)), nous retrouvons une énergie d'activation de l'ordre de 0.45 eV avec un temps de résidence τ_0 de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8}$ s.

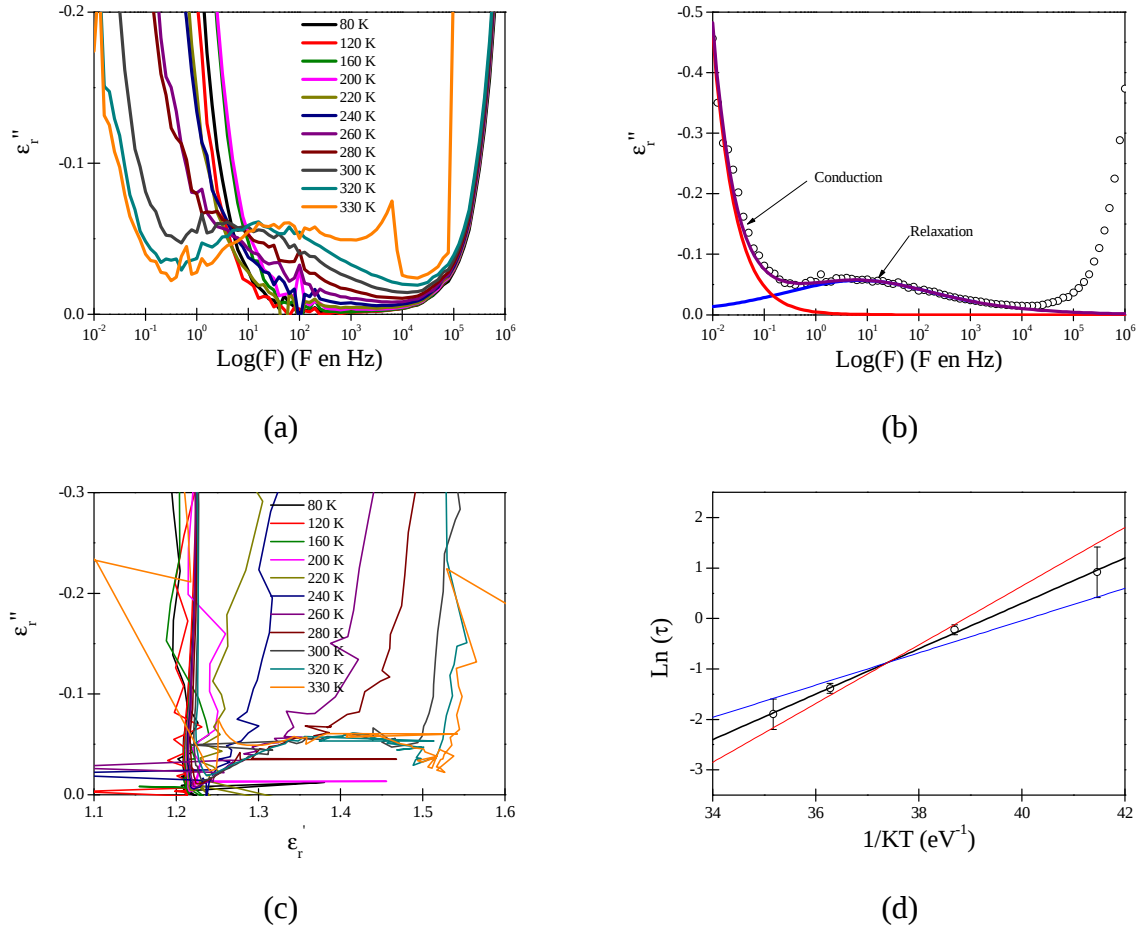


Figure 54 : a) Evolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative en fréquence b) Mécanisme observé à 300 K 0V c) diagramme d'Argand en température d) tracé d'Arrhenius représentant l'évolution de τ n fonction de $1/kT$ et les droites extrêmes donnant l'incertitude sur la détermination de E_a pour la structure ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/LiF(5nm)/Ca(30nm)/Al(100 nm).

Nous avons suivi un protocole nous permettant d'être plus précis dans la détermination de l'énergie d'activation, en augmentant le nombre de points de mesure, et en estimant l'erreur maximale que nous pouvons avoir par cette méthode. Pour ce faire, nous avons estimé l'écart sur la position que nous pouvions obtenir, et nous avons utilisé la technique des pentes afin d'en estimer l'erreur. Ainsi, nous avons pu déterminer une énergie d'activation de $0,45 \pm 0,13$ eV, soit une erreur de l'ordre de 30 %. Ce calcul montre bien que la détermination précise des paramètres n'est pas aisée et qu'il est nécessaire d'être le plus objectif possible dans leur détermination. De plus, nous pouvons constater sur la **Figure 54** (a) que la couche de LiF va permettre de limiter les effets de conduction sur la partie imaginaire, probablement à cause de son effet bloquant. En effet, nous pouvons remarquer que, comme avec la structure précédente, nous assistons à une chute du phénomène de conduction par sauts à partir de 260 K. Nous observons également une diminution de la conduction continue liée à l'introduction de la couche de LiF qui rend le dispositif plus résistif.

III-III.b.4) Evolution de la capacité en tension

Nous allons analyser dorénavant l'effet de la couche de LiF sur les propriétés d'injection de charge de la diode.

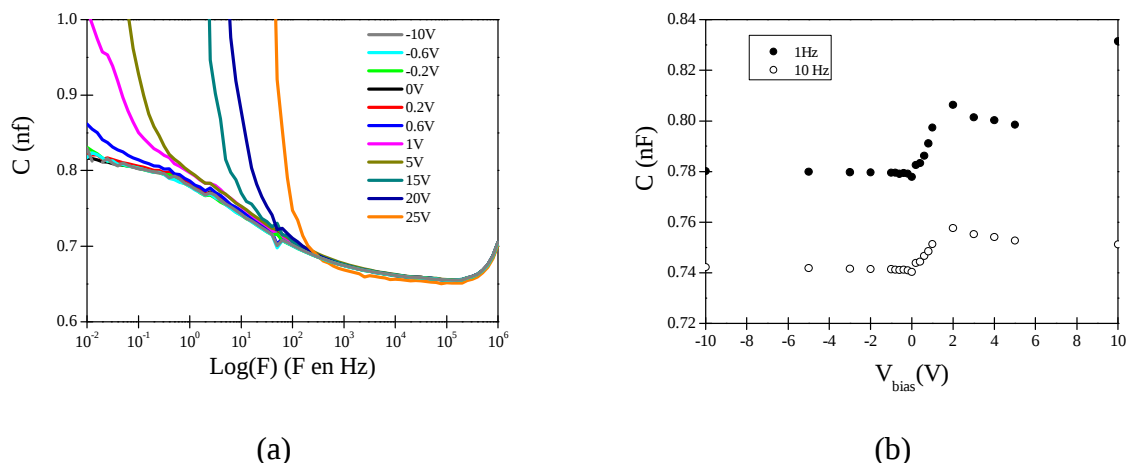


Figure 55 : a) Evolution de la capacité en fréquence en faisant varier la tension continue superposée appliquée
b) Evolution de la capacité en fonction de la tension continue à des fréquences de 1 Hz et 10 Hz pour un structure de type ITO(100 nm)/NPB(50 nm)/Alq3(100 nm)/LiF(5 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Comme la couche de LiF limite les pertes par conduction, nous pouvons observer plus précisément l'allure de la capacité en fonction de la tension continue superposée appliquée. Nous pouvons noter que nous avons un maximum à 2 ± 1 V pour deux fréquences différentes : 1 et 10 Hz. Le potentiel interne de la diode est donc abaissé en comparaison des 4 ± 1 V trouvés dans le cas de la structure précédente, ce qui indique bien que l'injection des charges est favorisée par l'ajout d'une couche de LiF. En effet, la couche ajoutée est de très faible épaisseur, ce qui va impliquer une forte et étroite courbure de bandes permettant, apparemment, d'atteindre le potentiel de bandes plates pour des tensions appliquées plus faibles. L'aspect bloquant empêche les fuites pouvant être présentes dans la structure précédente, ce qui permet d'obtenir des valeurs de potentiel de bandes plates conformes à ce qu'il est possible de trouver dans la littérature [37 51].

III-III.c) Q-DLTS

L'injection d'électrons au sein de l'Alq3 étant favorisée par l'ajout d'une couche de LiF nous devrions observer des modifications des spectres Q-DLTS.

Sur la **Figure 56** (a) est montrée l'évolution du signal Q-DLTS en faisant varier le temps de charge, nous pouvons voir que de nombreux niveaux sont identifiables. Nous en avons dénombré huit, avec des énergies d'activation comprises entre 0,08 eV et 0,6 eV (Voir tableau

ci-dessous), des sections efficaces de capture allant de 10^{-18} à 10^{-21} cm^2 , et des densités à 300 K allant de 7.10^{14} à 5.10^{15} cm^{-3} .

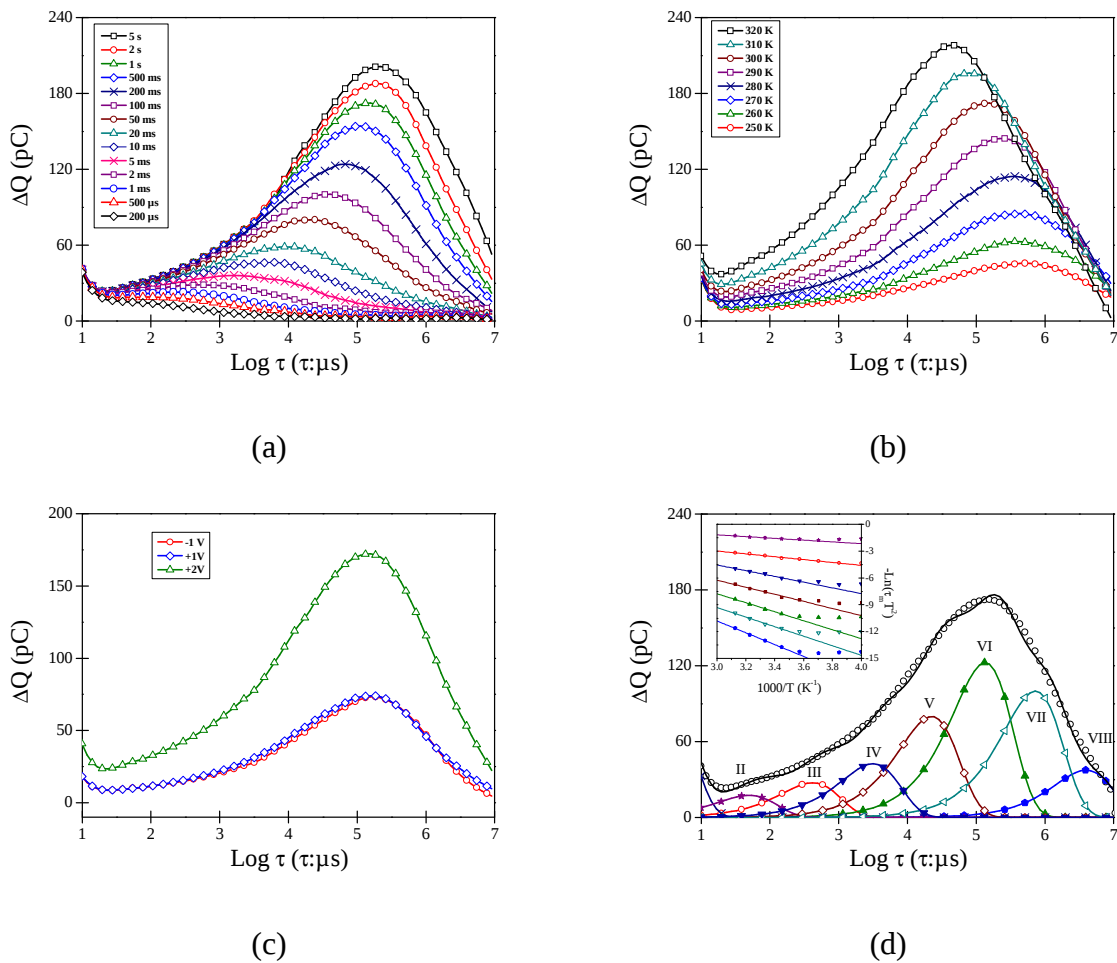


Figure 56 : Spectroscopie de piège profond par la charge a) en faisant varier le temps de charge à 300 K et une tension de 1V b) en faisant varier la température pour un temps de charge de 1s et une tension de 1V c) en faisant varier la tension avec un temps de charge de 1s à 300 K d) décomposition des spectres obtenus à 300 K, 1V et 1s et le tracé d'Arrhenius en encart.

Nous retrouvons des énergies très proches de ce que nous avons trouvé sans le LiF, cette couche n'introduit donc pas de nouveaux pièges.

Pics	Energie d'activation (eV)	Section de capture (cm^2)	Densité (cm^{-3}) à 300 K
I	indéfini	indéfini	indéfini
II	0.08	2.10^{-21}	7.10^{14}
III	0.14	2.10^{-21}	1.10^{15}
IV	0.28	5.10^{-20}	2.10^{15}
V	0.34	8.10^{-20}	3.10^{15}
VI	0.43	5.10^{-19}	5.10^{15}
VII	0.46	2.10^{-19}	4.10^{15}
VIII	0.57	3.10^{-18}	1.10^{14}

Tableau 8 : Paramètres de pièges obtenus pour la structure ITO (100 nm)/NPB (50 nm)/Alq3 (100 nm)/LiF(5 nm)/Ca (30 nm)/Al (100 nm).

La dépendance en polarisation semble différente de celle observée dans la structure sans LiF puisque nous pouvons voir que les signaux en polarisation directe et inverse se superposent (**Figure 56** (c)), ce qui indique que le niveau VII que nous avons relié au volume de l'Alq3 interagit également avec la cathode. Cependant, nous verrons dans le chapitre sur la dégradation que nous pourrions expliquer cette évolution grâce à la modification d'une des phases de l'Alq3 qui apparaît lors du vieillissement intrinsèque du matériau. Nous avons dorénavant suffisamment d'informations pour pouvoir proposer des scénarios de fonctionnement et d'origine des différents pièges.

IV- Bilan des mesures effectuées

IV-I- Propriétés électriques et de transport

Nous allons tenter de récapituler les phénomènes électriques que nous avons observés, en proposant un scénario sur les mécanismes et le rôle des différentes couches et interfaces mises en jeu.

Le nombre de mécanismes pouvant intervenir est plus important dans la structure la plus simple, certainement en raison du fait que les barrières à franchir sont les plus importantes. En effet, nous avons vu qu'il existait une barrière d'injection de charge de l'ordre de 0,6 eV lorsque le champ électrique est faible, ce qui est probablement lié à l'injection des électrons au sein de la couche d'Alq3. Il semblerait qu'une couche se crée à l'interface entre le calcium et l'Alq3 lors du dépôt de l'électrode [52] ou que la position des bandes n'est pas celle rapportée. Après avoir atteint le potentiel de bandes plates, aux alentours de 1,5 V, le dispositif devient passant vis-à-vis des électrons et un régime ohmique s'établit. A partir d'une tension appliquée de l'ordre de 6 V deux mécanismes apparaissent, les trous commencent à être injectés par effet tunnel, puis les charges sont piégées et le courant devient limité par les pièges. Pour une tension appliquée de l'ordre de 7 V, tous les pièges sont remplis et nous pouvons constater que l'injection des trous par effet tunnel intervient toujours. Dès lors, la recombinaison des charges est possible et de la lumière est émise. En outre, pour des tensions supérieures à 10,5 V, la conduction n'est plus limitée par l'injection de charges mais par la charge d'espace créée par les charges piégées.

L'ajout du NPB permet donc d'améliorer le fonctionnement de la diode en favorisant une meilleure cohésion entre les électrons et les trous et en facilitant l'injection de trous. Concernant l'ajout d'une couche de LiF, nous avons noté que la modification à l'interface entre le Ca et l'Alq3 entraînait la perte de la barrière de potentiel observée jusqu'à présent, mais aussi que nous avons une injection plus importante d'électrons. En outre, elle permet d'abaisser le potentiel de bandes plates en limitant les pertes par conduction et en apportant une meilleure cohésion entre trous et électrons pour une émission mieux contrôlée.

IV-II- Niveaux pièges

Nous allons comparer les spectres Q-DLTS obtenus avec les différentes structures, ce qui va nous permettre d'obtenir des informations sur la nature ou la provenance des différents niveaux pièges. Pour pouvoir comparer objectivement les signaux, nous les avons normalisés en fixant leur maximum à 1 et leur minimum à 0, ce que nous avons représenté dans la **Figure 59**. Nous pouvons observer que nous avons quelques décalages sur les positions, mais nous pouvons cependant repérer les différents niveaux. Nous pouvons remarquer que lorsque le NPB est ajouté cela entraîne une réduction considérable des niveaux compris à des temps de relaxation inférieurs à 1 ms. Par conséquent, les pièges avec des énergies d'activation comprises entre 0,1 eV et 0,3 eV sont probablement liés à l'interface entre l'Alq3 et l'ITO.

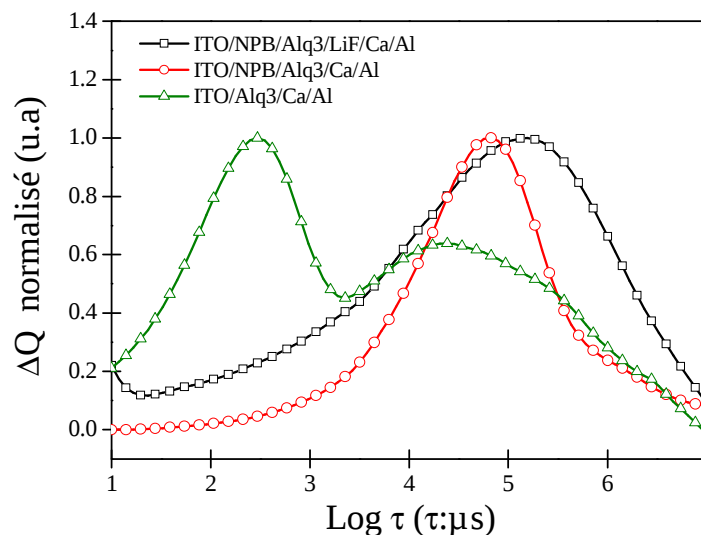


Figure 59 : Comparaison des spectres Q-DLTS obtenus pour les différentes structures normalisées par rapport aux maximums d'intensité à différentes tensions, une température de 300 K et un temps de charge de 1 s.

Curioni et al.[53] ont déterminé grâce à des simulations utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory (DFT)) que les formes méridienne et

faciale de l'Alq3 montraient des énergies de relaxation entre 0,06 eV et 0,13 eV pouvant correspondre aux pièges intitulés II et III. Nous avons pu constater sur la **Figure 59** que ce niveau III, déterminé dans la structure la plus simple, est très visible et serait, d'après Curioni et al. [53], un piège à électrons. Son énergie d'activation suggère qu'il s'agirait d'un niveau lié à la forme faciale de l'Alq3. Par conséquent, il semblerait que la couche sur laquelle est fait le dépôt influe sur l'organisation de la couche d'Alq3. En effet, nous pouvons constater en comparant les spectres Q-DLTS que lorsque l'Alq3 est déposé directement sur l'ITO, alors la forme méridienne semble être favorisée. Nous pouvons noter que lorsque l'Alq3 est déposé sur le NPB alors nous observons toujours ces niveaux, mais ils sont nettement moins intenses. Par conséquent, nous pouvons supposer que les niveaux II et III peuvent être attribués aux formes de l'Alq3 présentes à l'interface entre l'Alq3 et l'anode ou la couche d'injection de trous. Thurzo et al. [29] ont observé cet effet et l'ont attribué à un effet de polarisation géante lié à la formation et à la disparition de la zone de charge d'espace dans l'Alq3. Cela est cohérent avec le piégeage de charge par une forme de l'Alq3 à l'interface entre l'Alq3 et l'anode ou la couche d'injection de trous.

Hepp et al. [54] ont démontré, en utilisant la technique des courants thermiquement stimulés, que la profondeur des pièges dans l'Alq3 était liée à la vitesse de dépôt. Dans notre cas, nous avons une vitesse de dépôt de l'ordre de 0,5 Å/s et nous trouvons que les niveaux principaux sont de l'ordre de 0,45 eV ce qui est en accord avec leur résultat obtenu pour une vitesse de dépôt de 0,2 Å/s. Ils ont déduit que lorsque la couche d'Alq3 était déposée plus lentement, cela entraînait une meilleure organisation de la couche et, par conséquent, la création de pièges plus profonds. Cependant, jusqu'à aujourd'hui, ils n'ont pas pu prouver cette hypothèse. De même, Karg et al. [55] ont estimé que les niveaux pièges de l'Alq3 sont situés entre 0,06 eV et 0,5 eV en utilisant également la TSC, ce qui est en accord avec nos résultats. Mizuo et al. [56] pour leur part, ont utilisé une méthode différentielle pour estimer que les pièges liés au volume de l'Alq3 sont compris entre 0,45 eV et 0,6 eV. Par rapport à nos observations, nous estimons que le massif principal dans les diodes d'Alq3 montre des énergies comprises entre 0,4 et 0,5 eV qui sont liées au volume de l'Alq3. Le niveau VIII observé dans le cas des structures ITO/NPB/Alq3/Ca/Al et ITO/NPB/Alq3/LiF/Ca/Al semble différent de celui trouvé dans l'Alq3 uniquement, donc ce niveau est certainement lié à l'interface entre l'Alq3 et la couche d'injection de trous ou à la couche d'injection de trous. Bien que nous supposions que le niveau VII soit lié au volume de l'Alq3, il est probablement lié à l'interaction entre une phase de l'Alq3 et la cathode puisque lorsqu'une couche de LiF est ajoutée, nous n'observons plus de dépendance en polarisation des spectres Q-DLTS. Cette

notion d'organisation des couches organiques et d'interaction avec les interfaces a pu notamment être démontrée par Baldo et al. [57 58] et montre l'importance de la compréhension de l'organisation des couches organiques. Nous tenterons dans le chapitre sur la dégradation, d'aller plus loin dans l'attribution de la provenance des niveaux pouvant être liés à la création ou à la présence de différentes phases, ou arrangement de l'Alq3, pour expliquer l'évolution des spectres après la soumission à un stress électrique [59].

Nous reportons dans le tableau ci-dessous une probable attribution de la provenance des niveaux pièges mesurés.

<u>Pièges</u>	<u>Position</u>
II	Interface Alq3/anode
III	
IV	NPB -Interface Alq3/anode
V	Alq3
VI	
VII	Alq3-Interface Alq3/cathode
VIII	NPB-Interface Alq3/anode

Tableau 9 : Attribution probable des niveaux pièges

V- Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié différentes structures ayant pour point commun la couche active et les électrodes, à savoir ITO/Alq3/Ca/Al, dans laquelle nous avons intercalé une couche de NPB servant à améliorer l'injection de trous, et une couche de LiF servant à améliorer l'injection d'électrons. Grâce à ces variations de structure, nous avons pu identifier le rôle des différentes interfaces.

L'étude des caractéristiques courant-tension-luminance nous a permis de voir que le mécanisme de conduction principal était lié à la création d'une zone de charge d'espace assistée par effet de champ, liée au remplissage de pièges au sein de l'Alq3, et que les mécanismes d'injection étaient directement liés aux interfaces et hauteurs de barrières à franchir entre les différents matériaux.

La spectroscopie d'impédance nous a permis d'identifier un mécanisme de relaxation de type Cole et Cole, attribué à la relaxation d'une des phases de l'Alq3, de déterminer le circuit équivalent mais également d'observer des changements de comportements importants des propriétés diélectriques, lors de l'utilisation du NPB. Cette dépendance en température du

NPB ou de l'interface NPB/Alq3 change et rend le dispositif plus résistif. Nous n'avons actuellement pas de réponse, et des études plus approfondies sur ce point paraissent nécessaires afin d'améliorer la stabilité, et de mieux contrôler l'organisation des couches lors de leur fabrication.

Nous avons également déterminé les niveaux pièges présents dans ces dispositifs et nous avons tenté de comprendre leurs origines. Nous avons pu remarquer notamment que l'organisation aux interfaces pouvait impliquer la présence, ou non, de niveaux pièges, et que de nombreux niveaux pouvaient être liés au volume de l'Alq3, plus ou moins en interaction avec les interfaces. Cela indique qu'il pourrait être nécessaire d'étudier en détail l'organisation de la couche d'Alq3, et que la spectroscopie de pièges profonds par la charge pourrait être un moyen rapide pour identifier les différentes phases de l'Alq3, en la combinant avec des techniques spectroscopiques nous renseignant sur la structure électronique, comme la spectroscopie RAMAN. Ce chapitre nous servira de base pour le chapitre 4 où nous examinerons comment vont évoluer ces différentes structures lorsque nous les soumettons à une contrainte électrique prolongée.

VI- Références

- [1] D. V. Lang, *Journal of Applied Physics*, Vol.45 (1974) p.3023. "Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors".
- [2] I. Thurzo, G. Pham, T. U. Kampen, D. R. T. Zahn, *Thin Solid Films*, Vol.433 (2003) p.292. "Transient charging of copper phthalocyanine: model and experiment".
- [3] C.-H. Huang, C.-W. Lee, C.-S. Hsu, C. Renaud, T.-P. Nguyen, *Thin Solid Films*, Vol.515 (2007) p.7671. "Electro-optical properties of poly(1-(difluorophenyl)-2-(4-alkylcyclohexyl phenyl)acetylene) organic light-emitting diodes".
- [4] C. W. Lee, C. Renaud, P. Le Rendu, T. P. Nguyen, B. Seneclauze, R. Ziessel, H. Kanaan, P. Jolinat, *Solid State Sciences*, Vol.12 (2010) p.1873. "Performance and defects in phosphorescent organic light-emitting diodes".
- [5] T. P. Nguyen, P. Le Rendu, P. Lévêque, J. Ip, O. Gaudin, R. B. Jackman, *Organic Electronics*, Vol.5 (2004) p.53. "Analysis of deep traps in 4,4'-bis(4-dimethylaminostyryl benzene) based light emitting diode devices".
- [6] C. Renaud, T.-P. Nguyen, *Journal of Applied Physics*, Vol.107 (2010) p.124505. "Identification of the nature of trapping centers in polyspirobifluorene based diodes by using electrical characterization".
- [7] T. P. Nguyen, J. Ip, O. Gaudin, R. B. Jackman, *The European Physical Journal Applied Physics*, Vol.27 (2004) p.219. "Determination of localized trap parameters in organic semiconductors using charge based deep level transient spectroscopy (Q-DLTS)".
- [8] C. Renaud, Y. Josse, C.-W. Lee, T.-P. Nguyen, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol.19 (2008) p.87. "Investigation of defects in polyhedral oligomeric silsesquioxanes based organic light emitting diodes".
- [9] B. M. Arora, S. Chakravarty, S. Subramanian, V. I. Polyakov, M. G. Ermakov, O. N. Ermakova, P. I. Perov, *Journal of Applied Physics*, Vol.73 (1993) p.1802. "Deep level transient charge spectroscopy of Sn donors in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ".
- [10] V. I. Polyakov, A. I. Rukovishnikov, P. I. Perov, A. V. Khomich, A. A. Sukhanov, B. F. Dorfman, B. N. Pypkin, M. G. Abraizov, B. Druz, *Thin Solid Films*, Vol.292 (1997) p.91. "Optical and electrical properties of metal-diamond-like atomic-scale composite (DLASC) films and DLASC/Si heterostructures".
- [11] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer*, Vol.8 (1967) p.161. "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers".
- [12] L.K.H. Van Beek, *Physica*, Vol.26 (1960) p.66. "The Maxwell-Wagner-Sillars effect, describing apparent dielectric loss in inhomogeneous media".
- [13] J. Perez, E. Muzeau, J. Y. Cavaille, *Plastics rubber and composites processing and applications*, Vol.18 p.139. " α and β Mechanical relaxations in amorphous polymers: rubber-glass transition and physical ageing".

- [14] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *John Wiley & Sons*, (2005) "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications".
- [15] R. S. Kumar, M. Auch, E. Ou, G. Ewald, C. S. Jin, *Thin Solid Films*, Vol.417 (2002) p.120. "Low moisture permeation measurement through polymer substrates for organic light emitting devices".
- [16] A. Moliton, W. Rammal, B. Lucas, *The European Physical Journal Applied Physics*, Vol.32 (2005) p.95. "Study of trap levels in Alq3 layers by photodipolar absorption".
- [17] R. Treusch, F. J. Himpsel, S. Kakar, L. J. Terminello, C. Heske, T. van Buuren, V. V. Dinh, H. W. Lee, K. Pakbaz, G. Fox, I. Jiménez, *Journal of Applied Physics*, Vol.86 (1999) p.88. "X-ray photoemission and photoabsorption of organic electroluminescent materials".
- [18] Y. Park, V.-E. Choong, B. R. Hsieh, C. W. Tang, T. Wehrmeister, K. Mullen, Y. Gao, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol.15 (1997) p.2574. "Electron spectroscopy studies of interface formation between metal electrodes and luminescent organic materials".
- [19] D.-H. Chung, J.-U. Lee, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol.5 (2004) p.24 "Electrical Conduction Mechanism in ITO/Alq3/Al Organic Light-emitting Diodes".
- [20] W. Brütting, S. Berleb, A. G. Mückl, *Organic Electronics*, Vol.2 (2001) p.1. "Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials".
- [21] R. L. Martin, J. D. Kress, I. H. Campbell, D. L. Smith, *Physical Review B*, Vol.61 (2000) p.15804. "Molecular and solid-state properties of tris-(8-hydroxyquinolate)-aluminum".
- [22] P. W. M. Blom, M. J. de Jong, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol.4 (1998) p.105. "Electrical characterization of polymer light-emitting diodes".
- [23] J.-H. Ahn, D.-H. Chung, J.-U. Lee, G.-S. Lee, M.-J. Song, W.-J. Lee, W.-K. Han, T. W. Kim, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol.46 p.546. "Equivalent-circuit analysis of organic light-emitting diodes by using the frequency-dependent response of an ITO/Alq3/Al device".
- [24] J. H. Ahn, J.-U. Lee, T. W. Kim, *Current Applied Physics*, Vol.7 (2007) p.509. "Impedance characteristics of ITO/Alq3/Al organic light-emitting diodes depending on temperature".
- [25] L. Burtone, D. Ray, K. Leo, M. Riede, *Journal of Applied Physics*, Vol.111 (2012) p.064503. "Impedance model of trap states for characterization of organic semiconductor devices".
- [26] A. Sharma, P. Kumar, B. Singh, S. R. Chaudhuri, S. Ghosh, *Applied Physics Letters*, Vol.99 (2011) p.023301. "Capacitance-voltage characteristics of organic Schottky diode with and without deep traps".

- [27] A. K. Jonscher, *Nature*, Vol.250 (1974) p.191. "Hopping losses in polarisable dielectric media".
- [28] A. Moliton, B. Lucas, S. Berthon, W. Rammal, R. C. Hiorns, *Philosophical Magazine*, Vol.86 (2006) p.2847. "Transport mechanisms in tris(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq3) electronic layers: a study by photodipolar absorption".
- [29] I. Thurzo, T. U. Kampen, D. R. T. Zahn, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol.20 (2002) p.1597. "Giant polarization in organic heterostructures".
- [30] R. Schmechel, H. von Seggern, *Physica Status Solidi (a)*, Vol.201 (2004) p.1215. "Electronic traps in organic transport layers".
- [31] S. Tokito, K. Noda, K. Shimada, S. Inoue, M. Kimura, Y. Sawaki, Y. Taga, *Thin Solid Films*, Vol.363 (2000) p.290. "Influence of hole transporting material on device performance in organic light-emitting diode".
- [32] S. T. Zhang, Z. J. Wang, J. M. Zhao, Y. Q. Zhan, Y. Wu, Y. C. Zhou, X. M. Ding, X. Y. Hou, *Applied Physics Letters*, Vol.84 (2004) p.2916. "Electron blocking and hole injection: The role of N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine in organic light-emitting devices".
- [33] D. F. O'Brien, P. E. Burrows, S. R. Forrest, B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Advanced Materials*, Vol.10 (1998) p.1108. "Hole Transporting Materials with High Glass Transition Temperatures for Use in Organic Light-Emitting Devices".
- [34] T.-G. Kim, H.-S. Oh, Y.-H. Kim, W.-Y. Kim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol.11 (2010) p.85. "Study of Deep Blue Organic Light-Emitting Diodes Using Doped BCzVBi with Various Blue Host Materials".
- [35] S. C. Tse, K. C. Kwok, S. K. So, *Applied Physics Letters*, Vol.89 (2006) p.262102. "Electron transport in naphthylamine-based organic compounds".
- [36] M.-C. Sun, J.-H. Jou, W.-K. Weng, Y.-S. Huang, *Thin Solid Films*, Vol.491 (2005) p.260. "Enhancing the performance of organic light-emitting devices by selective thermal treatment".
- [37] S. Berleb, W. Brütting, G. Paasch, *Organic Electronics*, Vol.1 (2000) p.41. "Interfacial charges and electric field distribution in organic hetero-layer light-emitting devices".
- [38] W. Brütting, S. Berleb, A. G. Mückl, *Synthetic Metals*, Vol.122 (2001) p.99. "Space-charge limited conduction with a field and temperature dependent mobility in Alq light-emitting devices".
- [39] S. Ishihara, H. Hase, T. Okachi, H. Naito, *Organic Electronics*, Vol.12 (2011) p.1364. "Determination of charge carrier mobility in tris(8-hydroxy-quinolinato) aluminum by means of impedance spectroscopy measurements".
- [40] S. Ishihara, H. Hase, T. Okachi, H. Naito, *Journal of Applied Physics*, Vol.110 (2011) p.036104. "Bipolar carrier transport in tris(8-hydroxy-quinolinato) aluminum observed by impedance spectroscopy measurements".

- [41] S. C. Tse, H. H. Fong, S. K. So, *Journal of Applied Physics*, Vol.94 (2003) p.2033. "Electron transit time and reliable mobility measurements from thick film hydroxyquinoline-based organic light-emitting diode".
- [42] V. M. Silva, L. Pereira, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.352 (2006) p.5429. "The nature of the electrical conduction and light emitting efficiency in organic semiconductors layers: The case of [m-MTDATA] - [NPB] - Alq3 OLED".
- [43] S. Nowy, W. Ren, A. Elschner, W. Lövenich, W. Brütting, *Journal of Applied Physics*, Vol.107 (2010) p.054501. "Impedance spectroscopy as a probe for the degradation of organic light-emitting diodes".
- [44] Y.-J. Lee, H. Lee, Y. Byun, S. Song, J.-E. Kim, D. Eom, W. Cha, S.-S. Park, J. Kim, H. Kim, *Thin Solid Films*, Vol.515 (2007) p.5674. "Study of thermal degradation of organic light emitting device structures by X-ray scattering".
- [45] S. Nowy, W. Ren, J. Wagner, J. Weber, W. Brütting, *Proceedings of SPIE*, Vol.7415 (2009) p.74150G. "Impedance spectroscopy of organic hetero-layer OLEDs as a probe for charge carrier injection and device degradation".
- [46] E. W. Forsythe, D. C. Morton, C. W. Tang, Y. Gao, *Applied Physics Letters*, Vol.73 (1998) p.1457. "Trap states of tris-8-(hydroxyquinoline) aluminum and naphthyl-substituted benzidine derivative using thermally stimulated luminescence".
- [47] N. von Malm, J. Steiger, T. Finnberg, R. Schmechel, H. von Seggern, *Proc. of SPIE Vol*, Vol.4800 (2003) p.165. "Thermal detection of trapped charge carriers in organic transport materials".
- [48] T.-Y. Chu, O.-K. Song, *Applied Physics Letters*, Vol.91 (2007) p.073508. "Thickness dependence of the trap states in organic thin film of N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine".
- [49] H. Park, D.-S. Shin, H.-S. Yu, H.-B. Chae, *Applied Physics Letters*, Vol.90 (2007) p.202103. "Electron mobility in tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3) films by transient electroluminescence from single layer organic light emitting diodes".
- [50] R.-H. Jakobs, J. Geiger, *Physica Status Solidi (b)*, Vol.95 (1979) p.549. "A comparative study of phonons in polycrystalline and single-crystalline LiF films by electron spectroscopy".
- [51] S. Berleb, W. Brütting, G. Paasch, *Synthetic Metals*, Vol.122 (2001) p.37. "Interfacial charges in organic hetero-layer light emitting diodes probed by capacitance-voltage measurements".
- [52] V.-E. Choong, M. G. Mason, C. W. Tang, Y. Gao, *Applied Physics Letters*, Vol.72 (1998) p.2689. "Investigation of the interface formation between calcium and tris-(8-hydroxy quinoline) aluminum".
- [53] A. Curioni, M. Boero, W. Andreoni, *Chemical Physics Letters*, Vol.294 (1998) p.263. "Alq3: ab initio calculations of its structural and electronic properties in neutral and charged states".

- [54] A. Hepp, N. von Malm, R. Schmechel, H. von Seggern, *Synthetic Metals*, Vol.138 (2003) p.201. "Effects of process parameters on trap distributions in organic semiconductors".
- [55] S. Karg, J. Steiger, H. von Seggern, *Synthetic Metals*, Vol.111-112 (2000) p.277. "Determination of trap energies in Alq3 and TPD".
- [56] S. Mizuo, S. Tabatake, S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, *Journal of Applied Physics*, Vol.92 (2002) p.1450. "Evaluation of bulk trap density of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum".
- [57] M. Baldo, S. Forrest, *Physical Review B*, Vol.64 (2001) p. 085201. "Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors".
- [58] M. A. Baldo, Z. G. Soos, S. R. Forrest, *Chemical Physics Letters*, Vol.347 (2001) p.297. "Local order in amorphous organic molecular thin films".
- [59] I. Thurzo, H. Méndez, C. Iacovița, D. R. T. Zahn, *Synthetic Metals*, Vol.156 (2006) p.1108. "Inhomogeneous transport property of Alq3 thin films: Local order or phase separation?".

Chapitre 3 : Mesures thermiques

I- Objectifs

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés à deux éléments principaux concernant le fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques : les matériaux utilisés et l'aspect électrique. Cependant, un autre point essentiel doit être étudié : celui des aspects thermiques. En effet, lors de leur fonctionnement, les diodes émettent de la lumière mais produisent également de la chaleur par effet Joule, ce qui peut avoir pour conséquence d'accélérer le vieillissement du matériau ou même, dans le pire des cas, de le détruire si la température de fonctionnement devient trop importante. Comme nous l'avons vu dans la première partie en abordant les mécanismes de dégradation, il est important de connaître les propriétés thermiques des matériaux utilisés afin de pouvoir conceptualiser des diodes qui se détérioreraient moins durant leur fonctionnement.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la notion de défauts thermiques, que nous avons tenté de caractériser via différentes méthodes à différentes échelles. Nous avons débuté par une approche macroscopique en utilisant une caméra infrarouge, ou thermographie, afin de détecter la chaleur émise par une diode en fonctionnement, mais aussi afin de déterminer certaines propriétés thermiques. Nous avons ensuite considéré le sujet à l'échelle microscopique afin d'obtenir des informations sur l'organisation des couches minces, en effectuant des mesures de microscopie thermique à sonde locale (SThM). Ces mesures nous ont permis d'observer comment s'organisait la matière, et le rôle que pouvait avoir la température dans le vieillissement de couches minces d'Alq3. Cependant, elles ne nous ont pas permis de déterminer localement leurs propriétés thermiques. En effet, une des difficultés réside dans la très faible épaisseur des couches minces à caractériser (typiquement 100 nm). Pour ce faire, nous avons utilisé deux méthodes différentes : la radiométrie photo-thermique infrarouge (PTR) et la technique 3ω , afin de déterminer la conductivité thermique du matériau actif (Alq3) que nous utilisons dans les diodes, en utilisant des modèles plus ou moins complexes.

II- Présentation des techniques de mesure

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux différentes techniques que nous avons pu expérimenter. Nous allons évoquer les aspects théoriques en présentant les principes fondamentaux, ainsi que les modèles que nous avons pu utiliser.

II-I- Imagerie

II-I.a) Thermographie

II-I.a.1) Présentation de la méthode

La thermographie est une technique actuellement en pleine expansion dans le domaine des diodes, elle sert à détecter les éventuels défauts ou faiblesse de fonctionnement [1 – 3] ou bien à tester la qualité de l'encapsulation [4] . Cette technique a été l'une des premières permettant d'estimer les effets de la température sur les performances des OLEDs [2 5 – 7] . Cela a permis d'observer l'évolution de la température à la surface d'une diode lors de son fonctionnement et ainsi de constater que l'amélioration des performances passerait par l'amélioration de la stabilité thermique des dispositifs [7] . Dans cette thèse, nous avons eu deux approches quant à l'utilisation de cette méthode de mesure. Dans un premier temps, nous l'utilisons normalement, c'est-à-dire à des fins de thermographie donc d'imagerie thermique macroscopique afin de déterminer la température d'une diode en fonctionnement. Dans un second temps nous essayerons de déterminer certaines propriétés thermiques.

Pour pouvoir détecter les défauts thermiques de la diode en fonctionnement, il faudrait utiliser la caméra infra rouge dans un mode de fonctionnement particulier appelé « Lock-in » ou détection synchrone. Dans ce mode de fonctionnement une seule longueur d'onde de détection est visée permettant d'observer les zones défectueuses même à travers le verre [8 9] . Néanmoins, nous n'avons pas été en mesure de le réaliser, aussi nous avons suivi temporellement la température de la diode lors de l'application d'une tension à ses bornes. Le dispositif expérimental utilisé est relativement simple et est décrit dans la **Figure 60**.

Nous utilisons une caméra infra rouge FLIR SC7500, fournissant une image constituée de 320*256 pixels avec une résolution thermique de 20 mK, spatiale de 30 μm ainsi qu'une fréquence d'acquisition de 323 Hz à 10 kHz dépendant du nombre de pixels (respectivement de 320*256 à 16). Elle est contrôlée par un programme d'acquisition ALTAIR-FLIR, nous permettant d'avoir une interface performante pour obtenir et traiter les données. En effet, une des difficultés de ce type de technique se trouve liée à la taille du fichier de mesures, il nous faut donc trouver un bon compromis entre fréquence d'acquisition et temps de mesure.

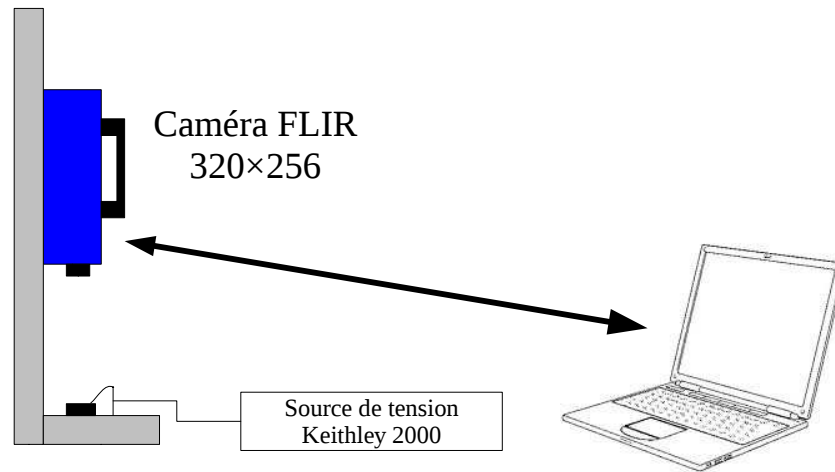


Figure 60 : Dispositif expérimental pour les mesures par thermographie IR.

Nous utilisons comme chambre noire les mêmes dispositifs expérimentaux que ceux ayant permis de réaliser les mesures I-L-V du chapitre précédent. Par conséquent, nous pouvons mesurer simultanément les caractéristiques I-L-V et la température de la diode à sa surface, et non à la surface du verre comme c'est souvent le cas dans ce type d'étude [6 7].

II-I.a.2) Présentation du modèle

La détermination de certaines propriétés thermiques est possible grâce au suivi temporel de la température en utilisant une méthode de type plan chaud, dérivée de la méthode du fil chaud et adaptée à une géométrie plane. En effet, si on considère que la diode fonctionne comme un élément chauffant avec une puissance fixe, et si nous sommes suffisamment proches de la source, nous pouvons modéliser les transferts thermiques lors de son échauffement de la façon suivante (Voir **Figure 61**):

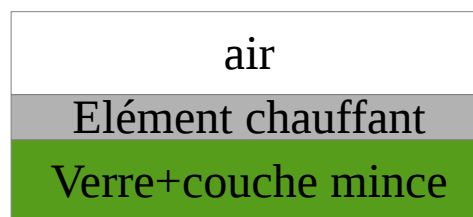


Figure 61 : Modèle du plan chaud asymétrique.

Dans ce cas, il a pu être montré par Jannot et al. [10] qu'il était possible de relier la variation de température à l'effusivité thermique, en résolvant l'équation de chaleur de la forme :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (44)$$

où a est la diffusivité thermique.

En utilisant certaines conditions aux limites, et en passant par un espace réciproque par une transformation de Laplace, il devient alors possible d'exprimer l'évolution de la température en fonction de la racine carrée du temps. Dans cette configuration la température prend la forme :

$$\Delta T = y_0 + \frac{2\phi_0}{(E_{\text{couche+verre}} + E_{\text{air}})S\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad (45)$$

Il est donc possible, en traçant l'évolution de la température en fonction de la racine carrée du temps, d'obtenir l'effusivité thermique de la couche et du substrat $E_{\text{couche+verre}} = (\rho c_p k)^{1/2}$ grâce la pente. Φ_0 est la puissance de chauffage déterminée grâce à la courbe I-V et S la surface de l'élément chauffant.

A noter que nous avons besoin de l'effusivité thermique de l'air. Aussi une estimation rapide est possible en prenant une masse volumique de $1,17 \text{ kg/m}^3$, une chaleur spécifique de 1006 J/kg/K et une conductivité thermique de $0,02 \text{ W/m/K}$ à 300 K [11]; ce qui nous donne une valeur de l'effusivité de l'ordre de $4,85 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ à comparer avec celle du verre de $1527 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ obtenue en considérant une conductivité thermique de $1,2 \text{ W/m/K}$, une chaleur spécifique de 780 J/kg/K (valeurs mesurées par plaque chaude gardée et DSC) et une masse volumique de 2490 kg/m^3 (données fabricant :Marienfield). Ce calcul montre qu'il est possible de négliger les effets de la couche d'air, ce qui simplifie l'équation (2). Cette méthode est assez fiable pour la détermination de l'effusivité thermique si les conditions d'utilisation sont préservées, ce qui n'est pas nécessairement le cas ici. Cependant, nous verrons que nous pouvons utiliser cette méthode en relevant la température à proximité de l'élément chauffant par caméra infrarouge, et déterminer éventuellement l'effusivité thermique des substrats utilisés.

II-I.b) Microscopie thermique à sonde locale (STHM)

II-I.b.1) Présentation de la méthode

La microscopie thermique à sonde locale, est la seconde méthode thermique d'imagerie que nous avons utilisée. Cependant, cette fois, nous avons accès à des informations à une échelle microscopique et non plus macroscopique. Ce type de mesure locale par contact est également en plein développement depuis une vingtaine d'années, car elles sont extrêmement intéressantes pour étudier des dispositifs complets en fonctionnement [12]. En effet, cela permet de détecter des défauts thermiques de surface et de déterminer localement les propriétés thermiques [13], les mesures réalisées étant toutefois plus souvent qualitatives que quantitatives. En utilisant ce type de technique, l'information est double puisqu'elle permet

d'obtenir une image topographique, comme en microscopie de force atomique, mais également une signature thermique. Le mode de fonctionnement va dépendre essentiellement du type de pointe qui va être utilisée durant la manipulation. On peut distinguer deux grandes familles de pointes :

- les pointes constituées d'un thermocouple qui vont pouvoir être usinées de façon particulière pour avoir la meilleure résolution possible [14] .
- les pointes dites thermorésistives avec deux types de fonctionnement : le mode dit de contraste de conductivité et celui de contraste de température [15] .

Pour ces dernières, dans le mode de contraste de conductivité la pointe est chauffée et active, il s'agit du mode le plus répandu [15 – 18]. Dans le mode de contraste de température, le courant appliqué n'est pas suffisant pour provoquer un échauffement, la pointe sert alors de thermomètre. Dans cette thèse nous avons principalement utilisé le mode de contraste de température.

Nous avons également effectué certains tests, basés sur l'utilisation d'une couche mince de Ni associée à une pointe conductrice en Pt pour générer des effets de thermocouples, avec une résolution équivalente à ce qu'il est possible de faire avec les pointes SThM mais en vain en raison de problèmes de contact. Nous utilisons un système de microscopie fourni par Brüker, son principe de fonctionnement étant présenté dans la **Figure 62**.

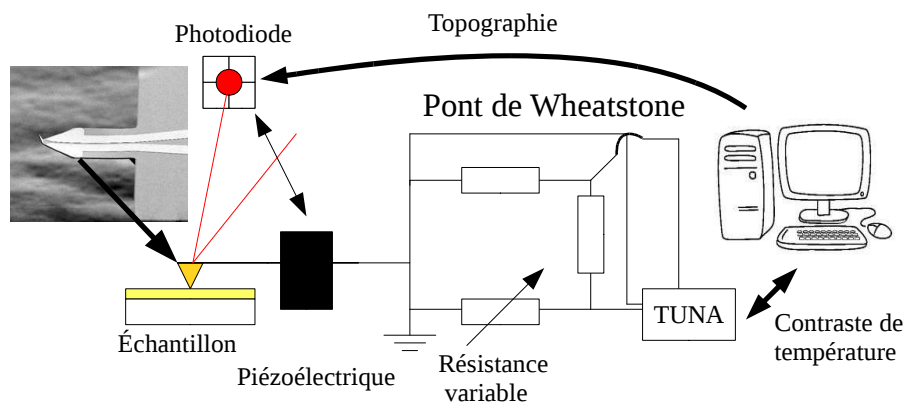


Figure 62 : Principe du microscope à force atomique Dimension Edge de Brüker

La base utilisée, Dimension Edge de Brüker, est la même que pour un microscope à force atomique (AFM) classique. Ainsi, un laser vient se refléter à la surface du micro sur une photodiode 4 quadrants, ce qui va traduire directement l'évolution de la topographie. En AFM, deux modes de fonctionnement sont possibles : pour le mode contact c'est la force d'application de la pointe sur la surface qui est contrôlée, et dans le cas hors contact c'est la hauteur de la pointe par rapport à la surface qui est fixe. Dans les deux cas, le système est contrôlé avec un piézoélectrique et une boucle d'asservissement permettant à la pointe de

rester dans les mêmes conditions durant la mesure. L'aspect thermique est ajouté par l'utilisation de l'interface TUNA qui va piloter la mesure thermique. Le principe de fonctionnement est simple puisqu'il s'agit de mesurer la tension de déséquilibre d'un pont de Wheatstone dont la pointe fait office de quatrième résistance électrique. Lors du balayage, l'interaction entre la pointe et la surface va entraîner une variation de cette résistance, traduisant directement le comportement thermique de la couche ou de l'objet examiné. Dans ce cas, il convient de parler de contraste de température et la pointe est en contact avec la surface. L'utilisation d'un pont de Wheatstone et le protocole de manipulation sont essentiels ici afin que les clichés SThM soient bien révélateurs du contraste de propriétés thermiques. Pour ce faire, nous utilisons des pointes Vita-SThM (montrées sur la [Figure 62](#)) qui sont déposées à la surface des échantillons. Dès lors, le pont de Wheatstone est équilibré et chaque variation de la tension de déséquilibre du pont va traduire une variation des propriétés thermiques. L'avantage des pointes VITA-SThM est qu'elles permettent d'avoir une information thermique avec une résolution latérale d'une centaine de nanomètres, alors que celle obtenue avec un fil de Wollaston n'est que de quelques micromètres. De plus, dans le cas de sonde VITA-SThM, la sonde sert uniquement de détecteur car le courant la traversant est suffisamment faible pour éviter un échauffement qui perturberait la mesure de température. Dans le cas du fil de Wollaston, la sonde est régulée en température et le flux est maîtrisé, ce qui permet contrairement à la sonde Vita-SThM d'obtenir des clichés de contraste de conductivité thermique.

Un autre mode de fonctionnement possible est celui qu'on appelle « nano DSC » qui consiste à effectuer un chauffage par la pointe et à mesurer l'expansion de la couche en fonction de la température. La difficulté principale est alors de corrélérer la puissance de chauffage de la pointe avec la température. Pour ce faire, nous utilisons des dépôts de couches minces de matériaux dont le point de fusion est connu (PE, PMMA et PTFE). Ensuite, une régression avec une loi polynomiale est nécessaire pour relier la température et le chauffage. Cette méthode fonctionne dans le cas de polymères ou de matériaux ayant le même type de comportement thermique ainsi que dans une petite plage de température, typiquement de 20 °C à 300 °C, ce qui n'est pas très important pour ce type de manipulation. Elle permet souvent d'obtenir uniquement un ordre de grandeur. Par ailleurs, dans notre cas, la température de fusion de l'Alq3 est très élevée, de l'ordre de 395 °C [16], et nous n'avons pas observé par le biais de cette méthode sa température de transition vitreuse. Nous avons également utilisé une mini plaque chauffante se trouvant sous l'échantillon, ce qui permet de varier sa température et éventuellement d'accélérer le vieillissement des matériaux.

II-I.b.2) Présentation du modèle

Pour pouvoir obtenir les propriétés thermiques, il va être nécessaire de relier l'évolution de la température aux propriétés thermiques. Toutefois, dans un premier temps, il va être primordial de relier la tension de déséquilibre du pont de Wheatstone à la température. Une solution peut être trouvée dans l'utilisation de méthodes spectroscopiques [17 18] . Par exemple, en utilisant la spectroscopie Raman, il est possible de remonter à la température de surface de l'échantillon en utilisant le rapport entre les modes de vibration définis du côté Stokes et antiStokes. Ce rapport traduit directement celui d'un niveau de population occupé, et donc la température, grâce à la relation de Boltzmann. Un lien a pu ainsi être établi entre la tension de déséquilibre d'un pont de Wheatstone et la température de la forme [17] :

$$T - T_0 = 1,22V_{STHM} (mV) \quad (46)$$

Nous verrons par la suite que cela nous permettra de faire des clichés de contraste de température, mais nous ne pourrons pas déterminer les propriétés thermiques intrinsèques car nous ne connaissons pas les flux thermiques.

II-II- Détermination des propriétés thermiques

II-II.a) Radiométrie photo-thermique (PTR)

II-II.a.1) Présentation de la méthode

Cette méthode de mesure est la première mesure fréquentielle que nous avons utilisée afin de déterminer les propriétés thermiques des couches minces dont nous nous servons lors de la fabrication des diodes. Cette méthode présente un certain nombre d'avantages, comme sa précision, et va nous servir de référence par la suite lors de la mise en place de notre propre méthode de caractérisation thermique de couches minces : la méthode 3 ω. Comme nous ne la maîtrisons pas et que nous manquons de connaissance dans ce type de caractérisations, nous avons débuté une collaboration avec le GRESPI de Reims [19 – 21]. Il s'agit d'une méthode sans contact, ce qui implique que si la couche mince absorbe suffisamment le rayonnement thermique alors elle peut être directement caractérisée. Dans le cas contraire, il sera nécessaire d'effectuer un dépôt métallique afin d'opacifier l'échantillon pour obtenir un signal satisfaisant. Le dispositif expérimental utilisé au GRESPI est présenté dans la **Figure 63**.

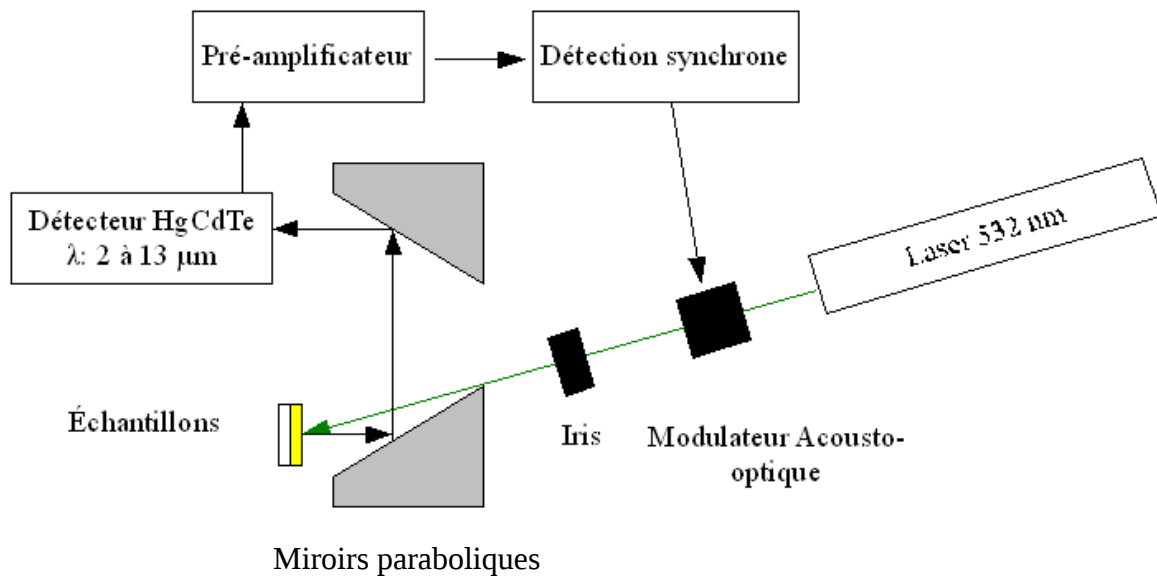


Figure 63 : Dispositif expérimental de radiométrie photo-thermique infrarouge (GRESPI Reims).

Nous pouvons noter que l'échauffement au sein de la couche est provoqué par un laser émettant à 532 nm dont la taille du faisceau ainsi que la puissance instantanée (ou la fréquence de modulation) sont maîtrisés à l'aide d'un modulateur acousto-optique et d'un iris. L'échantillon est ensuite irradié, ce qui engendre des variations périodiques de température en surface. La radiation infrarouge modulée, émise par la surface est recueillie par deux miroirs paraboliques suivis d'un détecteur quantique Infrarouge de type HgCdTe refroidi par azote liquide. Le signal est ensuite pré-amplifié et filtré à l'aide d'une détection synchrone qui va permettre d'éliminer le bruit par synchronisation avec le module électro-acoustique. A l'issue de cette expérience, nous allons avoir accès aux variations d'amplitude et de phase dues au transfert thermique à travers les différentes couches. Précisons qu'il sera nécessaire de faire une mesure de référence dans le cas où une couche d'or serait utilisée pour opacifier l'échantillon, afin de normaliser son effet lors de la mesure avec la couche mince.

Cette technique apparaît relativement simple du point de vue des manipulations, cependant les réglages sont très précis et délicats, et le dépouillement nécessite une bonne maîtrise des modèles thermiques.

II-II.a.2) Présentation du modèle

Le modèle construit a été basé sur la résolution de l'équation de la chaleur dans une structure multicouche, en considérant qu'elles sont traversées par un flux thermique transversal et monodimensionnel. Ce modèle n'a pas été établi en utilisant le concept de quadripôle basé sur la transformation de Laplace, plus généralement utilisé pour résoudre ce type de problème. Il

a été développé en utilisant la transformée de Fourier et a été établi par N. Horny (GRESPI Reims). Il est décrit par la suite sous sa forme de base.

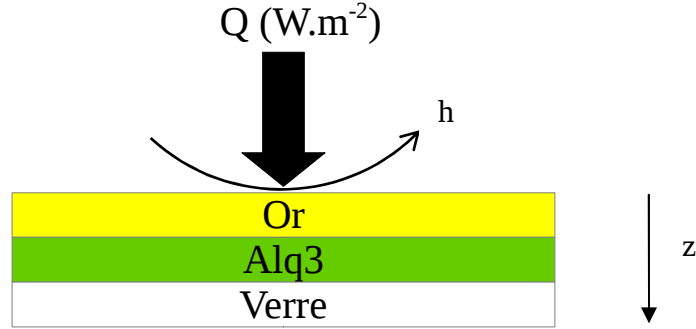


Figure 64 : Schéma utilisé pour construire le modèle thermique permettant d'analyser les spectres obtenus par radiométrie photo-thermique.

Nous partons de la configuration de la **Figure 64** où une couche d'or de 100 nm avec une densité de 19300 kg/m³, une conductivité thermique de 317 W/m/K et une capacité calorifique de 129 J/kg/m³ [22] est déposée sur une couche d'Alq3. L'épaisseur des couches minces déposées est comprise entre 185 nm et 785 nm, et se fait sur un substrat en verre d'une épaisseur de 1mm, avec une densité de 2200 kg/m³, une conductivité de 1,2 W/m/K et une capacité calorifique de 800 J/kg/m³.

Nous allons expliquer succinctement le principe de résolution utilisé en indiquant les grandes lignes du fonctionnement, mais en pratique nous ne changerons pas le modèle et nous l'utiliserons tel qu'il a été conçu.

En considérant que la source de chaleur puisse s'exprimer sous la forme :

$$Q(t) = \frac{Q_0}{2} (\exp(-i\omega t) + 1) \quad (47)$$

et en écrivant l'équation de la chaleur

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (48)$$

Comme la source dépend du temps, il est possible de trouver la solution en utilisant une transformée de Fourier inverse. Il devient alors possible d'écrire que :

$$\frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial z^2}(z, f) + k^2 \tilde{T}(z, f) = 0 \quad (49)$$

avec $\kappa^2 = 2i\omega/a$

Donc en considérant les conditions aux limites aux différentes côtes :

$$-k_1 \frac{\partial \tilde{T}}{\partial z}(0, f) = \tilde{Q} - h\tilde{T}(0, f) \quad (50)$$

Il va donc falloir résoudre un système d'équation en utilisant une solution connue de la forme :

$$T_n(z, f) = T_n(f)(e^{iz} + \text{Re}^{-iz}) \quad (51)$$

Il devient alors possible en utilisant la condition de flux indiquée par l'équation (49) d'exprimer l'évolution de la température dans la première couche sous la forme

$$T_1 = \frac{-\tilde{Q}}{ik_1\kappa_1(1-R_1) - h(1+R_1)} \quad (52)$$

Et grâce aux équations de continuité, la diffusion à travers les autres couches est accessible par la relation :

$$T_{n+1} = T_n \frac{e^{i\kappa l} + R_n e^{-i\kappa l}}{1 + R_{n+1}} \quad (53)$$

Il faut donc résoudre ce système d'équation en utilisant une méthode itérative permettant de tenir compte de toutes les couches. En effectuant les calculs, les grandeurs telles que la température complexe, l'amplitude et la phase sont accessibles et vont pouvoir être comparées avec l'expérience en utilisant une technique d'estimation de paramètres. Pour simplifier les modèles thermiques, aucune résistance d'interface n'a été considérée.

II-II.b) Méthode 3 ω

II-II.b.1) Présentation de la méthode

La méthode 3 ω a été développée dans le but de déterminer les propriétés thermiques de couches minces en SiO_2 [23 – 25]. En effet, l'industrie de la micro-électronique avait besoin de développer des matériaux permettant de dissiper plus efficacement la chaleur, et cela passe par la mesure de la conductivité thermique de ces couches minces. Cette technique a été utilisée afin de sonder des couches ayant des épaisseurs comprises entre 10 nm et 1 μm . Elle a ensuite été utilisée pour déterminer les propriétés thermiques de différents matériaux [26 – 31] ou fluides [32 33]. Ayant le même type de problématique, il nous paraissait essentiel de développer notre propre technique de caractérisation thermique de couches minces, afin de confirmer les résultats que nous avons pu obtenir grâce à la radiométrie photo-thermique. De plus, il s'agit d'une méthode totalement différente. Elle a le désavantage d'être une méthode par contact nécessitant l'ajout d'une couche supplémentaire (dépôt d'un film métallique de longueur 3 à 5 mm et de très faible largeur de 10 à 50 μm). Néanmoins, les avantages sont nombreux : possibilité de caractériser des couches de très faibles épaisseurs,

très faible échauffement de l'échantillon (important pour les polymères), facilité d'incorporation dans un dispositif cryogénique ou autres types d'enceinte thermostatée...

Cette méthode est relativement aisée à mettre en œuvre car elle ne nécessite que peu de matériel (Voir **Figure 65**).

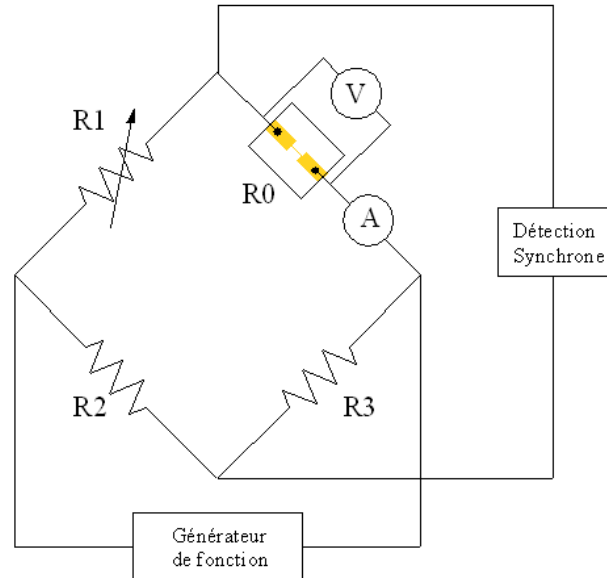


Figure 65 : Schéma électrique de base de la méthode 3ω .

Cette technique de mesure est également assez simple du point de vue de son principe car elle est basée sur le chauffage d'un système résistif par une source périodique. Donc aux bornes d'une résistance, la puissance dissipée s'exprime sous la forme :

$$P = UI = RI^2 \quad (54)$$

En utilisant une source alternative $I(t) = I_0 \cos(\omega t)$ la puissance devient :

$$P = \frac{RI_0^2}{2} (1 + \cos(2\omega t)) = P_{dc} + P_{ac} \quad (55)$$

Il est possible de voir que la puissance dissipée dans ce cas possède deux composantes, une composante continue et une composante temporelle à 2ω liée au chauffage par effet Joule. Il a pu être démontré que, pour de petites variations de température, lors d'une excitation avec une source continue la résistance suivait une loi de type [34] :

$$R = R_0 (1 + \alpha(T - T_0)) \quad (56)$$

Nous utiliserons cette relation afin de déterminer le coefficient de température α de la couche métallique déposée. Pour ce faire, nous mesurons l'évolution de la résistance avec la température.

L'équation (56) est vraie pour une source continue, mais il a pu être démontré par Banerjee et al. [35] que lors de l'utilisation d'une source alternative l'évolution de la résistance avec la température prenait la forme :

$$R(t) = R_0 (1 + \alpha(\Delta T_{dc} + \Delta T_{ac} \cos(2\omega t + \varphi))) \quad (57)$$

Dans l'équation (57), nous pouvons voir clairement apparaître le terme lié au chauffage par effet Joule à la pulsation 2ω , et en utilisant la loi d'Ohm il devient alors possible d'exprimer l'évolution de la tension :

$$U(t) = R_0 I_0 \left[(1 + \alpha \Delta T_{dc}) \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha \Delta T_{ac} \cos(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} \alpha \Delta T_{ac} \cos(3\omega t + \varphi) \right] \quad (58)$$

Nous pouvons voir dans l'équation (58) pourquoi il est nécessaire de détecter la troisième harmonique pour mesurer l'élévation de température due au chauffage périodique. En effet, l'équation (58) montre que la source génère une composante continue et alternative à la pulsation ω , celle-ci étant fournie dans notre dispositif par un générateur de fonction TEKTRONIX 3022B nous permettant de balayer une gamme de fréquence allant de 1 mHz à 32 MHz. Le signal à ω étant nettement plus important que 3ω , il est donc nécessaire de le filtrer. Par conséquent, l'utilisation de la troisième harmonique pour y arriver apparaît être une bonne solution. Pour être suffisamment sensible aux variations de tensions liées à l'échauffement et pour filtrer la composante à ω du signal, nous utilisons un pont de Wheatstone dont notre échantillon fait office de quatrième résistance. L'utilisation de ce pont est indispensable à la détection du signal sur la troisième harmonique, et son réglage est un des paramètres essentiels pour pouvoir effectuer une mesure convenable. Pour ce faire, nous utilisons une résistance variable 10 tours nous permettant de réduire, une fois à l'équilibre, la tension d'entrée d'un facteur 1000. Typiquement, nous passons d'une tension d'entrée 3 V à une tension à l'équilibre de 2-7 mV. La détection à 3ω se fait en utilisant une détection synchrone Ametek Signal Recovery 7265 qui compare le signal de déséquilibre du pont de Wheatstone avec le signal d'entrée à la pulsation ω .

Dans un pont de Wheatstone, et en ce qui concerne les composantes périodiques, la tension de déséquilibre du pont $v_{3\omega}$, est reliée à la tension aux bornes de l'élément chauffant $V_{3\omega}$ par la relation:

$$V_{3\omega} = \frac{(R_0 + R_1)}{R_0} v_{3\omega} \quad (59)$$

Nous pouvons voir dans cette équation que les résistances R_0 et R_1 doivent être mesurées précisément pour minimiser l'erreur lors de cette conversion. C'est pourquoi, nous utilisons un multimètre Keithley 2000 qui nous sert également pour mesurer la tension aux bornes de l'élément chauffant.

Une fois convertie, nous pouvons relier directement cette tension à la température car nous avons vu, grâce à l'équation (58), que l'amplitude de la tension à 3ω était directement liée à celle de la température par la relation:

$$\Delta T_{ac} = \frac{2V_{3\omega}}{\alpha R_0 I_0} \quad (60)$$

Ce développement nous a guidés dans l'établissement du protocole expérimental. En effet, pour pouvoir estimer convenablement les propriétés thermiques, il nous faut connaître précisément un certain nombre de paramètres géométriques ou physiques. Pour ce faire, une automatisation complète a été réalisée grâce à la conception de programmes d'acquisition de données sous Labview (National Instruments) permettant la mesure du coefficient de température α , des parties réelle et imaginaire ainsi que le déphasage de la tension de déséquilibre du pont. Les échantillons sont installés dans un cryostat ICE Oxford dans lequel est effectué un vide secondaire de l'ordre de 10^{-5} mbar et tempéré par un contrôleur de température Cryo-con 32B.

II-II.b.2) Présentation du modèle

Nous venons de voir les avantages de la méthode 3ω puis comment étaient effectuées nos mesures. Cependant, pour pouvoir déterminer les propriétés thermiques, des modèles vont être nécessaires. Nous ne rentrerons pas dans le détail du développement de ces modèles, comme nous l'avons fait pour la radiométrie photo-thermique, car le but ici est d'utiliser cet outil pour effectuer des mesures et non de prouver la théorie. Pour ce dernier point, plus de détails pourront être trouvés dans la thèse de Peter De Koninck qui consistait à mettre en place cette technique pour mesurer la conductivité thermique de couches minces de titanate de zirconate de plomb [36] .

Ce modèle dépend de la forme de l'élément chauffant et si nous considérons que le fil peut être représenté par un demi-cylindre posé sur une surface, alors l'équation de la chaleur prend la forme de la partie réelle d'une fonction de Bessel modifiée dont les solutions sont connues. C'est la cinétique de décroissance de cette fonction qui va donc imposer les conditions d'utilisation de ce modèle.

Pour pouvoir généraliser cette solution, il suffit de considérer que l'élément chauffant peut être modélisé par une infinité de lignes sur une largeur finie. Pour ce faire, il est nécessaire de passer par la transformée de Fourier de la fonction de Bessel modifiée qui, après retour dans l'espace réel, prend la forme proposée par Cahill et al. [23 37 – 39] :

$$\Delta T(\omega) = \frac{P}{\pi \lambda_s} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(kb)}{(kb)^2 (k^2 + 2i\omega/Ds)^{1/2}} dk \quad (61)$$

Nous devons préciser que cette équation ne présente pas de solution analytique simple, et qu'elle n'est valable que dans les conditions d'utilisation imposées par la fonction de Bessel. Des outils de simulation numérique ont donc été mis en place pour pouvoir l'utiliser sans nécessairement passer par des expressions approchées. Pour ce faire, nous avons utilisé la quadrature de Simpson sous MATLAB pour effectuer ce calcul intégral, et les régressions ont été réalisées par deux méthodes différentes. L'une utilise une méthode de type Simplex grâce à la fonction « fminsearch » et l'autre est non linéaire grâce à la fonction « lsqcurvefit ». Nous avons utilisé ces deux types de régression pour estimer correctement nos paramètres. En effet, un des désavantages de la méthode simplex est qu'elle ne pondère pas l'importance des points faux dont les fréquences sont très souvent liées au réseau électrique 50 Hz. Compte tenu des artefacts constatés aux fréquences multiples de 50 Hz, il nous est apparu nécessaire de les retirer ou de les remplacer par d'autres fréquences en cherchant pour chaque point l'écart minimal au modèle. Il s'agit d'une méthode lourde du point de vue du dépouillement et du temps de calcul, c'est pourquoi nous utilisons également une méthode non linéaire nettement plus rapide et moins sensible aux points faux.

L'analyse des résultats peut se faire de diverses manières. En effet, comme le calcul intégral nécessite d'utiliser une intégration numérique, il est possible de trouver des solutions approchées de l'équation de Cahill dans certaines conditions. Dans ce cas, deux régimes différents vont pouvoir être obtenus. Ils vont dépendre uniquement du fait que la profondeur de pénétration de l'onde $\lambda = (Ds/2\omega)^{1/2}$ soit inférieure ou supérieure à la demi-largeur b de l'élément chauffant (condition liée à la fonction de Bessel) que nous avons représenté sur la **Figure 66**.

Le premier régime considéré est appelé régime planaire et va pouvoir être observé lorsque la profondeur de pénétration va être nettement inférieure à la demi-largeur de l'élément chauffant. Dans ce cas, il a pu être démontré par Moon et al. [40] que la variation de température prenait la forme :

$$\Delta T(\omega) = \frac{P}{2b\sqrt{2K\rho C_p \omega}} \exp(i\frac{\pi}{4}) \quad (62)$$

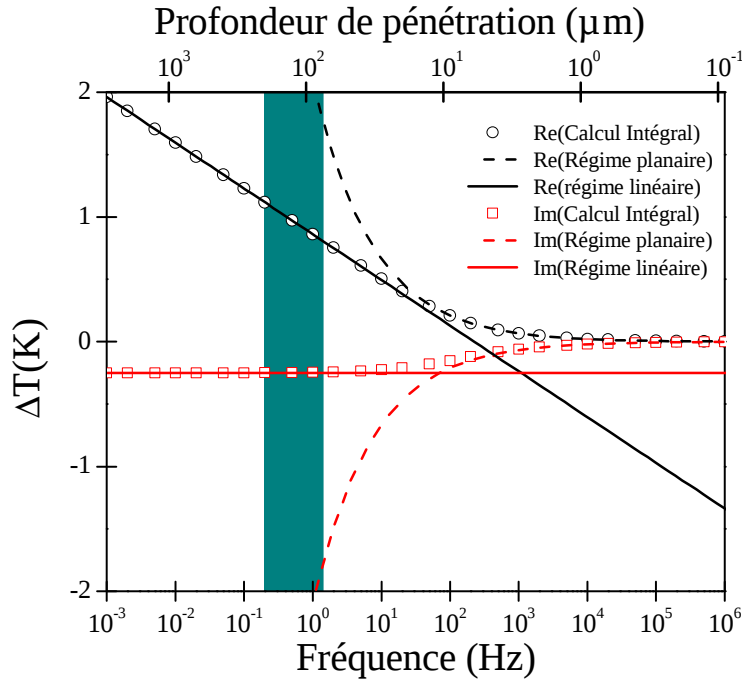


Figure 66 : Représentation du modèle de Cahill (calcul intégral) et des deux formes approchées pour les faibles et fortes profondeurs de pénétration en considérant une diffusivité thermique $D_s = K/\rho c_p = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, une puissance de chauffage $P = 1 \text{ W/m}$, une épaisseur $t_s = 1 \text{ mm}$, une longueur $l = 1 \text{ mm}$, une largeur à mi hauteur $b = 15 \mu\text{m}$ et une conductivité thermique $K = 1 \text{ W/m/K}$.

Le deuxième cas considéré est une approximation linéaire valable lorsque la profondeur de pénétration est plus grande que la demi-largeur de l'élément chauffant. Cette relation a été établie par Cahill et al. [23] lors de la présentation de la méthode:

$$\Delta T(\omega) = -\frac{P}{2\pi K} \left(\ln(2\omega) + \ln\left(\frac{b^2}{D_s}\right) - 2\xi \right) - i \frac{P}{4K} \quad (63)$$

Cette forme est certainement la plus utilisée pour déterminer la conductivité thermique des substrats ou matériaux testés. En effet, nous pouvons voir que la conductivité, K , peut être obtenue avec la pente de la partie réelle ou directement en mesurant un point de la partie imaginaire lorsque les conditions liées à la longueur de pénétration sont respectées ($\lambda \gg b$). Il s'agit d'une méthode un peu particulière car elle dépend du paramètre ξ qui est déterminé en comparant et en ajustant sa valeur par rapport à la simulation numérique obtenue avec le calcul intégral. Ce paramètre est sensé dépendre des matériaux considérés, cependant il est commun de le fixer à une valeur de 0,923, c'est cette valeur que nous avons retenue après une série de tests montrant la justesse d'un tel choix.

Le dernier point que nous aborderons pour la présentation de cette technique de mesure est la définition du domaine de linéarité présenté en bleu dans la **Figure 66**. Il est défini pour des

profondeurs de pénétration comprise entre $5b$ et $d_s/5$ ($d_s/5 > \lambda > 5b$) du fait que l'épaisseur des couches, notée d_s , n'est pas semi-infinie mais finie. De même, jusqu'à présent, nous ne considérons qu'un élément chauffant sur un substrat, cependant nous souhaitons réaliser la mesure de la conductivité thermique d'une couche mince sur ce dernier. Cahill a également démontré que l'ajout d'une couche mince d'épaisseur d_f et de conductivité K_f va impliquer une élévation supplémentaire de température de la forme

$$\Delta T_{\text{couche mince}}(\omega) = \frac{Pd_f}{2bK_f} \quad (64)$$

Nous pouvons remarquer sur l'équation (60) que chaque couche va ajouter une composante à la partie réelle de l'élévation de température. Par conséquent, deux méthodes de dépouillement sont possibles. Soit nous effectuons les mesures sur le substrat afin de connaître ses propriétés thermiques, puis nous ré-effectuons les mesures et utilisons le calcul intégral pour estimer la contribution de la couche et déterminer sa conductivité thermique en fixant les paramètres du substrat. Soit nous utilisons une méthode différentielle, qui, dans le domaine de linéarité va nous permettre d'éliminer la contribution du substrat grâce à la relation [24] :

$$K_f = \frac{Pd_f}{2b(\Delta T_{\text{substrat+couche mince}}(\omega) - \Delta T_{\text{substrat}}(\omega))} \quad (65)$$

Nous verrons que les deux méthodes peuvent être utilisées avec plus ou moins de réussite et de précision, nous analyserons également les avantages et les inconvénients qu'elles suscitent lors de l'exploitation des résultats.

III- Résultats

III-I- Thermographie

Pour réaliser les expériences de cartographie infrarouge, nous avons réalisé par nos propres moyens les échantillons. En effet, la thermographie infrarouge est une technique sans contact qui va nous permettre d'obtenir la température de la diode en fonctionnement. Cependant, pour être au plus proche de la réalité, nous devons utiliser des dispositifs d'OLEDs non encapsulés, car le verre n'est pas transparent dans la gamme de longueur d'onde 3-5 μm du détecteur InSb de la caméra. Pour pouvoir utiliser des dispositifs transparents, il faudrait utiliser des substrats de saphir relativement onéreux et très bon conducteurs thermiques. Ainsi ils dissiperaient fortement la chaleur de la diode et il se pourrait que nous n'observions pas d'élévation de température. Par conséquent, nous devons effectuer des tests destructifs pour

les échantillons d'OLEDs car les mesures sont faites à l'air, aussi nous avons décidé de les élaborer nous-mêmes.

Nous utilisons des matériaux légèrement différents, notamment la couche d'injection qui n'est pas du NPB mais du TPD, qui est également un bon matériau conducteur de trous mais qui a une température de transition vitreuse plus faible. De plus, nous n'utilisons pas de calcium comme cathode mais de l'aluminium, donc nous aurons une injection moins efficace. Cependant, nous avons réussi à fabriquer des échantillons qui fonctionnent avec des tensions certes plus importantes, mais qui émettent bien de la lumière avec des courants comparables à ceux obtenus dans les dispositifs encapsulés. Nous avons reporté sur la **Figure 67** (a) l'évolution de l'image infrarouge obtenue pour une OLED de structure ITO/TPD/Alq3/Al de surface active de 2 mm^2 au cours de son échauffement.

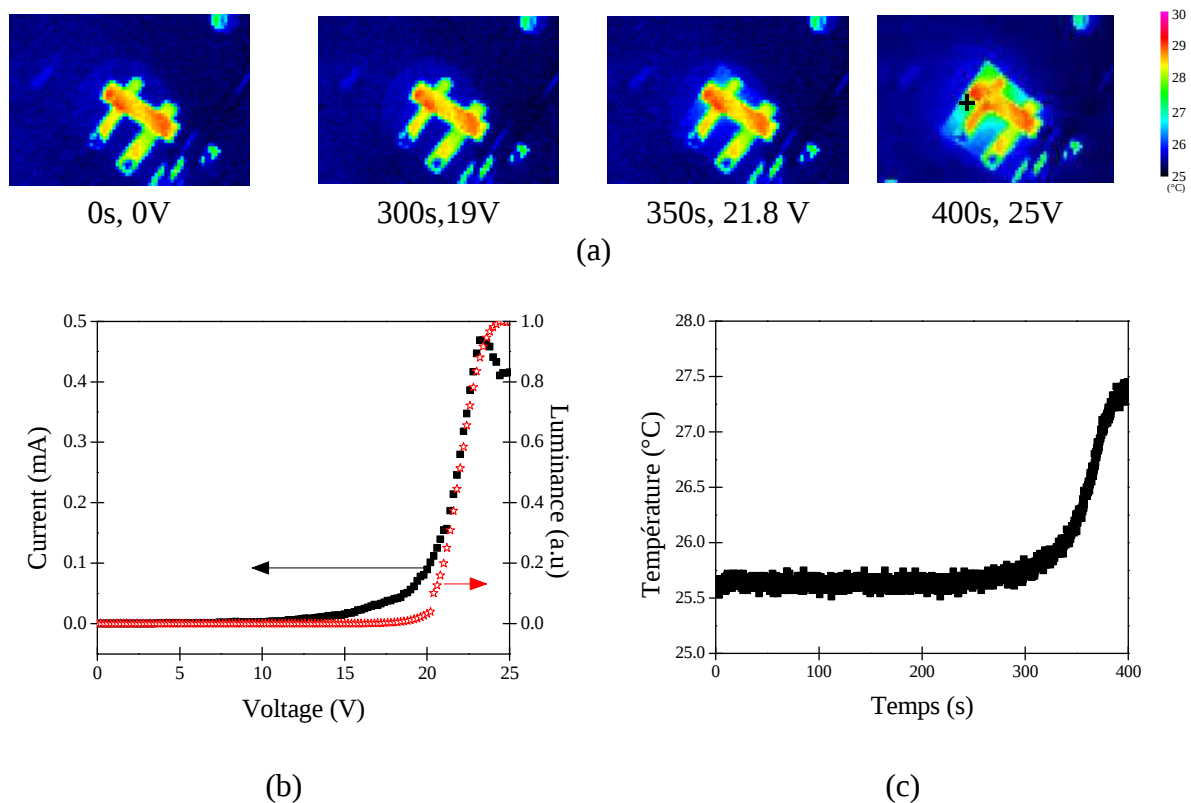


Figure 67 : (a) Thermogrammes en fonction du temps (b) Caractéristique I-L-V obtenu sur la même diode et (c) Suivi temporel de la température obtenue au niveau de la croix noire présentée en (a) à 400 s.

L'expérience menée, comme expliqué en début de chapitre, est assez complète puisque nous effectuons la mesure des caractéristiques I-L-V en utilisant le même type de cellules que celles utilisées pour les mesures électriques, et nous suivons en parallèle temporellement l'évolution de la température. Le premier aspect que nous allons aborder est celui de la forme des courbes, nous pouvons noter sur la **Figure 67** (b) et (c) que l'évolution de la température

suit celle du courant; en effet à $t=350s$ la tension est autour de 21,8 V correspondant à la brusque augmentation de courant. Pour confirmer la forte corrélation observée entre l'évolution de la température et celle du courant, nous avons calculé la puissance dissipée par effet Joule de la diode et nous avons tracé l'élévation de la température en fonction de la puissance dissipée, ce que nous avons reporté sur la **Figure 68** (a). Ainsi, il apparaît que l'évolution de la température est linéaire en fonction de la puissance dissipée par effet Joule, ce qui indique qu'elle est principalement liée à ce type d'échauffement. En effet, un autre type d'échauffement, par convection (dans des dispositifs encapsulés) ou rayonnement, aurait pu éventuellement être observé à partir du moment où la lumière est émise par la diode. Ce n'est apparemment pas le cas ici puisque des photons sont émis à partir d'une tension de l'ordre de 17 V, ce qui correspond à une puissance dissipée de l'ordre de 0,5 mW et reste proportionnelle à la puissance électrique. Nous n'observons pas d'effet de cet ordre probablement car nous n'encapsulons pas nos dispositifs, or il a pu être démontré que cela pouvait avoir une certaine contribution dans l'échauffement[41]. Un autre point remarquable est qu'à partir de 23 V la diode commence à se dégrader ce qui entraîne une légère diminution du courant. Nous pouvons observer que la puissance dissipée reste quasi constante et la température semble atteindre un seuil de saturation. Donc pour une puissance donnée, le temps d'attente est suffisamment long pour permettre à la diode de se stabiliser en température. Dans ce cas, nous pouvons utiliser une méthode de type plan pour déterminer l'effusivité thermique. Pour ce faire, nous traçons la température en fonction de la racine carrée du temps, comme présenté dans la partie théorique du début de chapitre, ce que nous avons reporté sur la **Figure 68** (b).

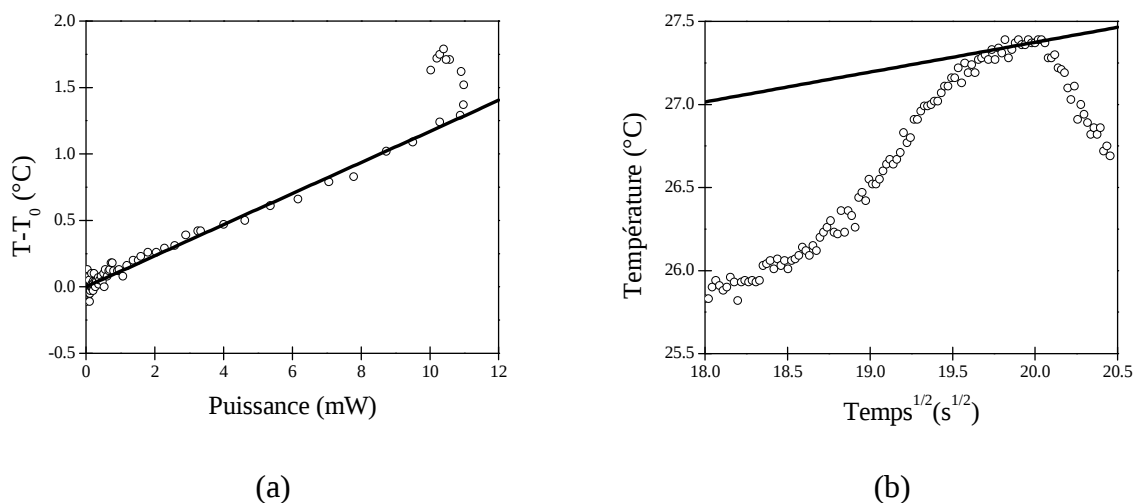


Figure 68 : (a) Variation de température mesurée en fonction de la puissance dissipée par effet Joule de la diode et (b) évolution de la température en fonction de la racine carrée du temps.

Pour les temps suffisamment longs, c'est-à-dire dans notre cas lorsque la température sature, si nous considérons que l'effusivité de l'air est négligeable et que nous prenons les paramètres thermiques de nos substrats en verre, à savoir une chaleur spécifique de 780 J/kg/m^3 et une densité de 2490 kg/m^3 , nous retrouvons une conductivité thermique de $1,2 \text{ W/m/K}$ environ. En effet, il est possible de retrouver les propriétés du substrat mais il est difficile de séparer les propriétés de la couche mince de celles du substrat. Il est donc possible d'utiliser cette méthode pour retrouver l'effusivité thermique du système verre+couches minces. Cependant, l'estimation de la pente, dans notre cas, n'est pas très précise du fait que nous ne dédions pas la manipulation à cette unique détermination. Le but de cette analyse est de montrer la potentialité de la mesure par cette méthode pour déterminer éventuellement les propriétés du substrat. Néanmoins, même si la détermination des propriétés de verre est possible, il est peu probable que la mesure soit sensible à celles de la couche mince organique qui a une épaisseur de 100 nm , alors que celle du substrat est de l'ordre du millimètre. En effet, la fréquence d'acquisition de la caméra infrarouge est ici de 25 Hz et par ailleurs elle est limitée à 323 Hz pour l'ensemble des pixels avec la caméra Flir-SC7500. Or, en se basant sur les calculs de longueurs de pénétration, nous pouvons estimer à plusieurs dizaines de kHz la fréquence nécessaire pour obtenir une information sur la couche mince seule. Actuellement cela nous est impossible dans ce mode de fonctionnement, c'est pourquoi le passage en mode « Lock-in » pourrait apporter une solution et il serait intéressant par la suite de le tester [42] . En outre, cette méthode pourrait être un moyen de déterminer proprement le produit ρc_p de nos substrats sans avoir à utiliser la calorimétrie différentielle pour vérifier les mesures réalisées par la méthode 3 ω .

L'utilisation de la thermographie nous a permis de connaître l'évolution thermique des diodes. Nous avons pu constater que la température augmentait très rapidement dès que la puissance dissipée dépassait le mW , soit une densité de puissance de 50 mW/cm^2 . En outre, nous avons mesuré une élévation de température de l'ordre de $2 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une densité de puissance de 550 mW/cm^2 environ.

III-II- Microscopie thermique à sonde locale (STHM)

Nous avons réalisé plusieurs études par microscopie thermique à sonde locale. Comme nous utilisons des pointes résistives de type passif, nous ne pouvons effectuer que des clichés de contraste de température. Cependant, les contrastes nous indiquent les différences de propriétés thermiques que l'on peut trouver dans une couche mince d'Alq3, élaborée par le Dr

C. Renaud du laboratoire LAPLACE de l'université Paul Sabatier à Toulouse. Nous devons préciser que cette technique est assez délicate sur le plan des réglages, notamment celui de la boucle de rétroaction (PID), du point de vue du temps de manipulation et du coût. En effet, les pointes de type VITA-STHM sont des pointes de contact avec un revêtement particulier : fragile et coûteux, comme il est possible de le voir dans la partie explicative concernant la technique. Par conséquent, nous avons réalisé une seule campagne de mesures.

III-II.a) *Mode de contraste de température*

Notre approche a consisté, dans un premier temps, à faire des clichés de type SThM en mode de contraste de température à température ambiante, puis à mesurer par balayage les variations de résistance induites par le passage de la pointe sur la surface de l'échantillon.

Nous avons rencontré de nombreuses difficultés lors de ces manipulations. La première a été de choisir convenablement une échelle de mesure nous permettant d'obtenir une résolution satisfaisante.

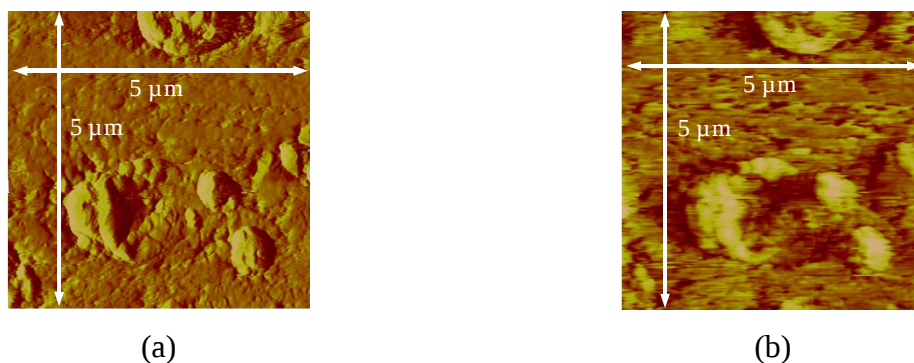


Figure 69 : Cliché de la même zone d'une couche mince d'Alq3 obtenu (a) en utilisant la déflexion de la pointe et (b) en utilisant le déséquilibre du pont de Wheatstone.

En effet, le mode SThM est un mode de contact qui peut fournir également une information topographique. Pour l'illustrer, nous avons reporté sur la **Figure 69** des clichés que nous avons pu obtenir sur une couche mince d'Alq3 d'une centaine de nanomètre d'épaisseurs, à température ambiante. Nous pouvons constater que l'information topographique est satisfaisante et que les images sont relativement bien résolues. Cependant, ce n'est pas le cas pour le cliché dit SThM où nous pouvons voir que l'image est nettement plus floue pour les petites dimensions. Cela peut s'expliquer par le fait que nous effectuons les mesures à l'air et qu'une fine pellicule d'eau recouvre la surface, créant des fuites électriques et thermiques qui vont augmenter la surface de contact et donc diminuer la résolution. En outre, dans le mode de température de contraste la vitesse de balayage est limitée par le temps que met la pointe à

retourner à l'équilibre thermique, or, apparemment dans le cas précédent, nous allions trop vite ce qui peut également expliquer que le cliché soit flou.

Pour conserver des temps de manipulation raisonnables, nous avons augmenté la zone scannée, ce qui réduit la précision mais nous permet d'avoir une vue à plus grande échelle.

Nous avons reporté sur la **Figure 70** (a) un exemple de mesure effectuée.

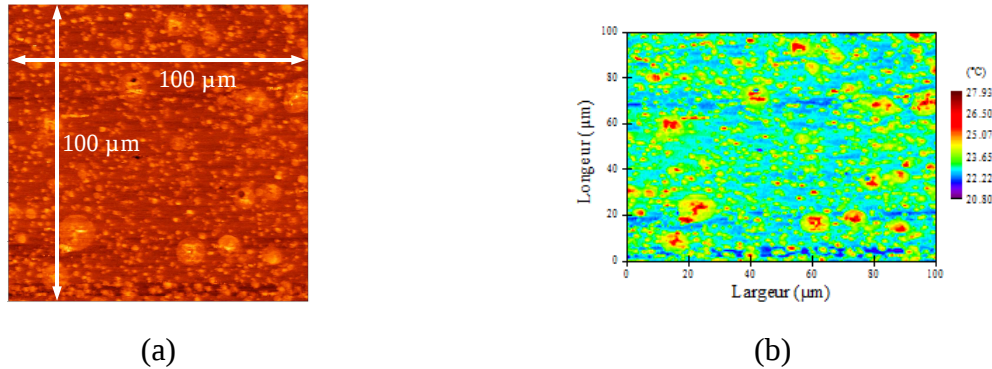


Figure 70 : Cliché de la même zone d'une couche mince d'Alq3 obtenu (a) en utilisant la tension de déséquilibre du pont de Wheatstone (b) Après conversion de la tension de déséquilibre du pont en variation de température.

La **Figure 70** (a) montre que les clichés obtenus sont bien définis, et l'échelle 100*100 µm permet d'apprécier comment s'organise à plus grande échelle l'Alq3. Pour pouvoir convertir la tension de déséquilibre du pont de Wheatstone en température, le choix a été fait de convertir totalement les données et de récupérer les profils grâce au logiciel libre Gwyddion. Ainsi nous l'utilisons pour effectuer des opérations de traitement d'images plus ou moins complexes qui vont consister à soustraire une ligne ou un plan de base, à lisser pour éliminer le bruit... Une fois exportée, les données sont converties sous Origin8 et retracées sous forme matricielle. Le résultat est reporté sur la **Figure 70** (b) où nous avons changé de couleur de palette, néanmoins nous pouvons voir que nous n'avons pas modifié l'allure du cliché de départ et que nous avons désormais une échelle en température, donc des clichés de contraste de température. Ces clichés et cette palette sont intéressants car ils nous indiquent deux choses : la première est qu'il montre la difficulté d'utilisation de ce type de technique, car les zones en bleu foncé présentes à différents endroits ne sont pas dues aux contrastes de température. En effet, durant les manipulations si le PID n'est pas parfaitement réglé alors des décrochages de la pointe sont possibles et vont entraîner ce type d'artefact. Cependant, il est très difficile de ne pas avoir ce type de problème car la zone observée est assez grande et le temps d'acquisition ici est de l'ordre de 30 minutes. Le deuxième constat est relatif aux aspects microscopiques et thermiques. Ces échantillons d'Alq3 montrent que la couche s'organise de différentes façons. Une des formes apparaît amorphe et l'/les autre(s) comme

un/des agglomérat(s) cristallin(s). Les molécules semblent s'organiser autour de centres de nucléation de tailles plus au moins importantes et qui peuvent se regrouper. Pour analyser le contraste en termes de propriétés thermiques, nous pouvons considérer que la tension de déséquilibre sera supérieure lorsque la température le sera. En partant de ce principe et en comparant les clichés de contraste de température aux topographies, nous pouvons dire que les agglomérats formés autour de centres de nucléation semblent avoir des propriétés thermiques différentes de celle de la matrice amorphe et correspondent également à des maximums de rugosités. Ces informations de départ sont extrêmement importantes car nous pouvons voir qu'au moins deux phases différentes peuvent coexister et évoluer l'une par rapport à l'autre. Nous essayerons par la suite, en mode contact intermittent, de détecter différentes organisations de la couche qui peuvent traduire la présence d'une phase ou l'autre de l'Alq3 connue en chauffant les échantillons.

III-II.b) *Mode contact intermittent*

La seconde approche a été d'utiliser des modes de fonctionnement plus classiques comme le mode contact intermittent (« Tapping ») et d'effectuer un recuit dans l'enceinte de mesures de l'AFM durant 1 heure à 70 °C, puis de refaire le balayage à différentes échelles. Sur la **Figure 71** sont reportés les différents clichés que nous avons obtenus avant recuit où nous pouvons constater, pour les clichés à grande échelle, que nous avons des agglomérats et des zones cristallines au sein d'une matrice amorphe.

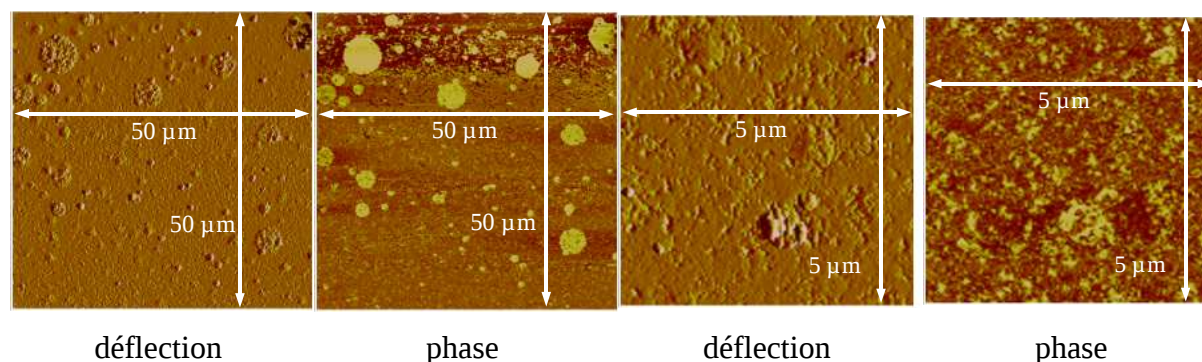


Figure 71 : Cliché de microscopie de force atomique obtenue en mode contact intermittent sur des couches minces d'Alq3 avant chauffage.

Nous avons mesuré la rugosité moyenne sur les clichés de $25 \mu\text{m}^2$ et nous avons déterminé qu'elle était de 10 nm environ. La pointe a été relevée et un recuit à l'air fut effectué durant une heure à 70 °C. Nous avons été obligés de remonter la pointe car lors des premiers tests, nous l'avions laissée en contact provoquant la destruction de son revêtement. Nous ne

pouvons pas, dans ces conditions, monter plus haut en température car l'AFM n'est pas sous atmosphère azotée ni sous vide. Donc, si nous chauffons trop, de la vapeur d'eau se forme et se condense sur les miroirs rendant toute mesure impossible.

Une autre difficulté rencontrée est due au fait que les échantillons sont immobilisés en utilisant une colle sur une lame de verre, or il se peut qu'avec la température l'échantillon se déplace légèrement et en redescendant la pointe, nous ne sommes plus au même endroit. Cependant, il est également probable qu'il se produise de nombreux changements. Nous avons reporté sur la **Figure 72** les clichés obtenus aux mêmes échelles.

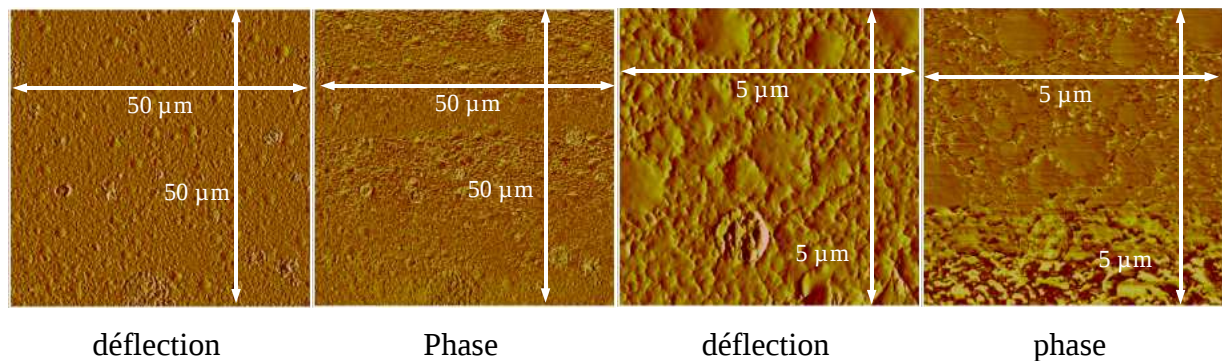


Figure 72 : Cliché de microscopie de force atomique obtenue en mode contact intermittent sur des couches minces d'Alq3 après chauffage (1 heure, 70 °C).

A grande échelle, l'apparence des clichés semble un peu différente, toutefois l'échantillon semble avoir dérivé, il nous est donc difficile de nous repérer et de conclure sur des modifications de morphologie. Néanmoins, des cloques apparaissent clairement, qui n'étaient pas du tout présentes à la surface, ce qui peut traduire une expansion de certaines zones de la couche ou la création d'une organisation locale bien visible sur les clichés de $25 \mu\text{m}^2$. Cela se manifeste par une forte augmentation de la rugosité moyenne qui est dorénavant de 35 nm. Cette observation est importante car nous n'avons mesuré que de faibles évolutions de température dans nos dispositifs. Au contraire, la température de fonctionnement dans les dispositifs industriels est estimée aux alentours de 80-100°C et dans ce domaine de température nous pouvons constater, après une heure de chauffage à 70 °C, que des cloques sont déjà apparentes. Cependant, nous effectuons les recuits à l'air ce qui suppose une réaction entre l'Alq3 et l'humidité de l'air. Nous sommes donc certainement dans des mécanismes de réaction extrêmement accélérés par rapport à ceux pouvant se produire dans des dispositifs encapsulés. Ce type de comportement en température sous atmosphère oxygénée a déjà été observé par Schukla et al. [43] qui ont constaté l'apparition d'une nouvelle phase responsable du déclin de la luminescence.

III-II.c) *Identification des phases présentes*

La température influe donc fortement sur l'organisation de la couche d'Alq3 qui se modifie autour de centres de nucléation. Nous allons voir que nous pouvons observer différents arrangements pour lesquels l'environnement proche va certainement influencer sur la phase créée. Nous avons reporté sur la **Figure 73** les clichés montrant les différentes organisations que nous avons pu observer.

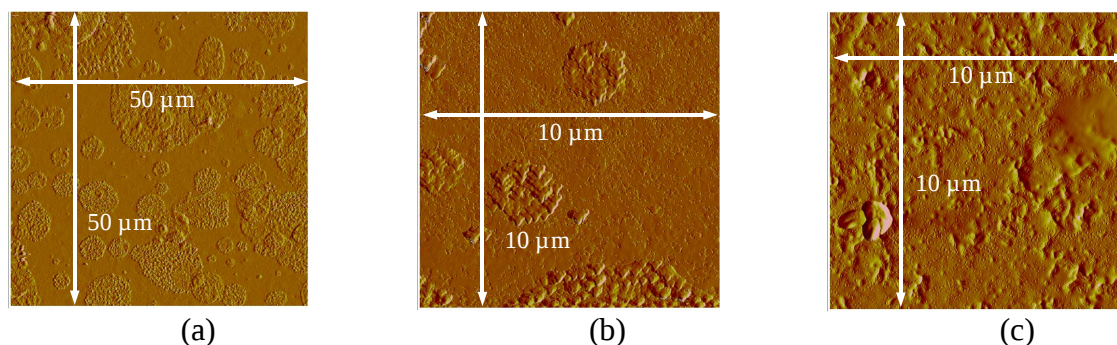


Figure 73 : Clichés de microscopie de force atomique montrant les différentes organisations qui peuvent se produire au sein de la couche d'Alq3.

Un cliché à grande échelle ainsi que deux autres à plus petites échelles sont reportés. Sur la **Figure 73** (b) on distingue clairement une forme triangulaire qui se superpose pour se regrouper autour d'un centre de nucléation. Ceci peut traduire une phase avec une maille plutôt hexagonale ou triclinique. Sur la **Figure 73** (c) un autre type d'arrangement plus circulaire est observable où il se formerait plutôt des grains facettés également mais orientés différemment, et des zones amorphes. A plus grande échelle, il est possible de trouver les deux types d'organisation que nous observons à de plus petites échelles. Des phases ont déjà été identifiées dans l'Alq3 en tant que poudre, mais il est difficile de retrouver exactement les propriétés de la poudre dans les couches minces [44 – 48] . L'observation directe des différentes phases α , β , γ , δ et ε n'est pas clairement établie et leur forme est basée sur des observations cristallographiques liées à l'organisation des différents isomères de l'Alq3. Nous relevons donc principalement deux phases, mais il est difficile de les attribuer. En effet, dans ce matériau trois des phases connues sont tricliniques, nous pouvons simplement confirmer l'observation de la phase α qui est monoclinique et qui présente donc cette forme majoritairement arrondie.

Ces examens à l'échelle microscopique indiquent que plusieurs phases coexistent au sein de l'Alq3 et que ces phases s'arrangent localement et se regroupent par expansion et nucléation. Nous avons pu également constater des variations de rugosité entraînant des variations au sein de l'interface entre les matériaux constituant les OLEDs. La présence de plusieurs phases au sein de l'Alq3 est conforme à nos observations électriques puisque nous avons des massifs

assez larges en spectroscopie de pièges profonds par la charge pouvant indiquer que plusieurs niveaux pièges assez proches étaient présents, pouvant être des marqueurs de chacune de ces phases que nous avons examinées.

III-III- Radiométrie photo-thermique (PTR)

Les mesures par radiométrie photo-thermique sont les premières qui nous ont permis d'accéder à la conductivité thermique de couches minces d'Alq3, fournies par le Dr C. Renaud du laboratoire LAPLACE de l'université Paul Sabatier de Toulouse. Pour cette étude, nous avons réalisé des couches minces d'Alq3 de différentes épaisseurs, comprises entre 185 nm et 785 nm, que nous avons recouvertes avec une couche de 100 nm d'or. Nous avons reporté sur la **Figure 74** les mesures normalisées effectuées sur le dispositif de radiométrie photo-thermique du Laboratoire GRESPI de Reims.

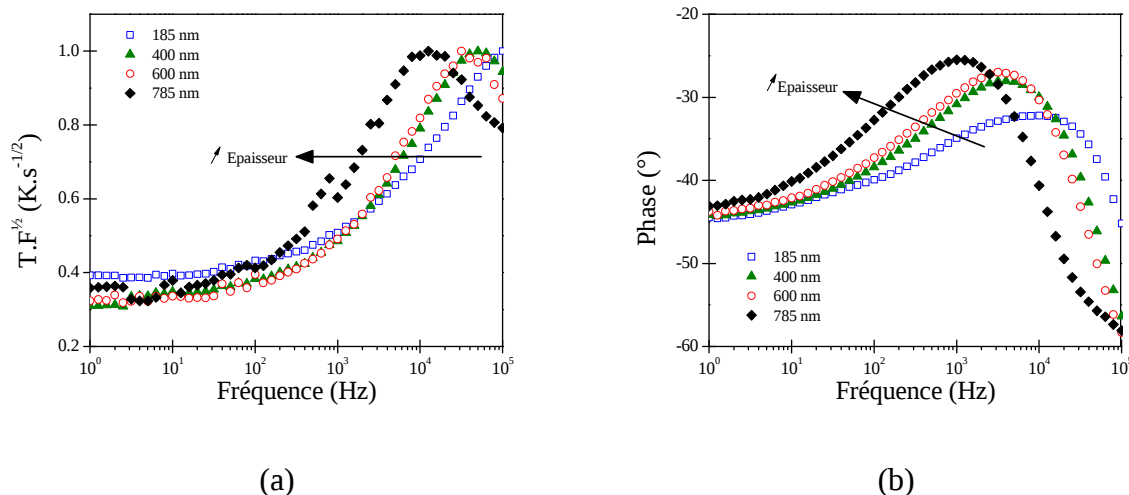


Figure 74 : Evolution de a) l'amplitude multipliée par la racine carrée de la fréquence de mesure et de b) la phase en fonction de la fréquence de mesure pour différentes épaisseurs du film d'Alq3.

L'évolution du signal avec l'épaisseur apporte une première information. En effet, en augmentant l'épaisseur, la phase et l'amplitude se décalent vers les basses fréquences de mesures. Cette évolution est logique et indique que les grandeurs mesurées sont liées à l'Alq3 et non à une interface. Ce type d'évolution est un des avantages des méthodes fréquentielles car l'obtention d'un signal, dépendant de la profondeur de pénétration via la fréquence de l'excitation, est révélateur des matériaux qu'il traverse. De plus, nous constatons que les mesures ne sont pas bruitées et que les résultats en fonction de l'épaisseur sont cohérents.

Pour estimer les propriétés thermiques de l'Alq3 nous devons utiliser le modèle proposé lors de la présentation de la manipulation en début de chapitre. Pour ce faire, un algorithme de type Gauss-Newton a été utilisé, c'est une méthode de minimisation non linéaire des moindres

carrés. La confrontation du modèle théorique au modèle expérimental est présentée dans la **Figure 75** (a) et (b). La première constatation est que le modèle permet un bon ajustement des courbes expérimentales concernant l'évolution de l'amplitude en fréquence lorsque l'épaisseur varie. Cependant, lors de l'exploitation de la phase, nous pouvons noter que l'accord est satisfaisant pour des épaisseurs supérieures à 200 nm mais que nous nous écartons du modèle théorique pour des épaisseurs inférieures. En faisant varier certains paramètres comme l'ajout d'une résistance thermique d'interface, nous ne pouvons pas expliquer cette évolution, ce qui indique que le modèle n'est plus complètement satisfaisant pour cette gamme d'épaisseurs inférieures à 200 nm.

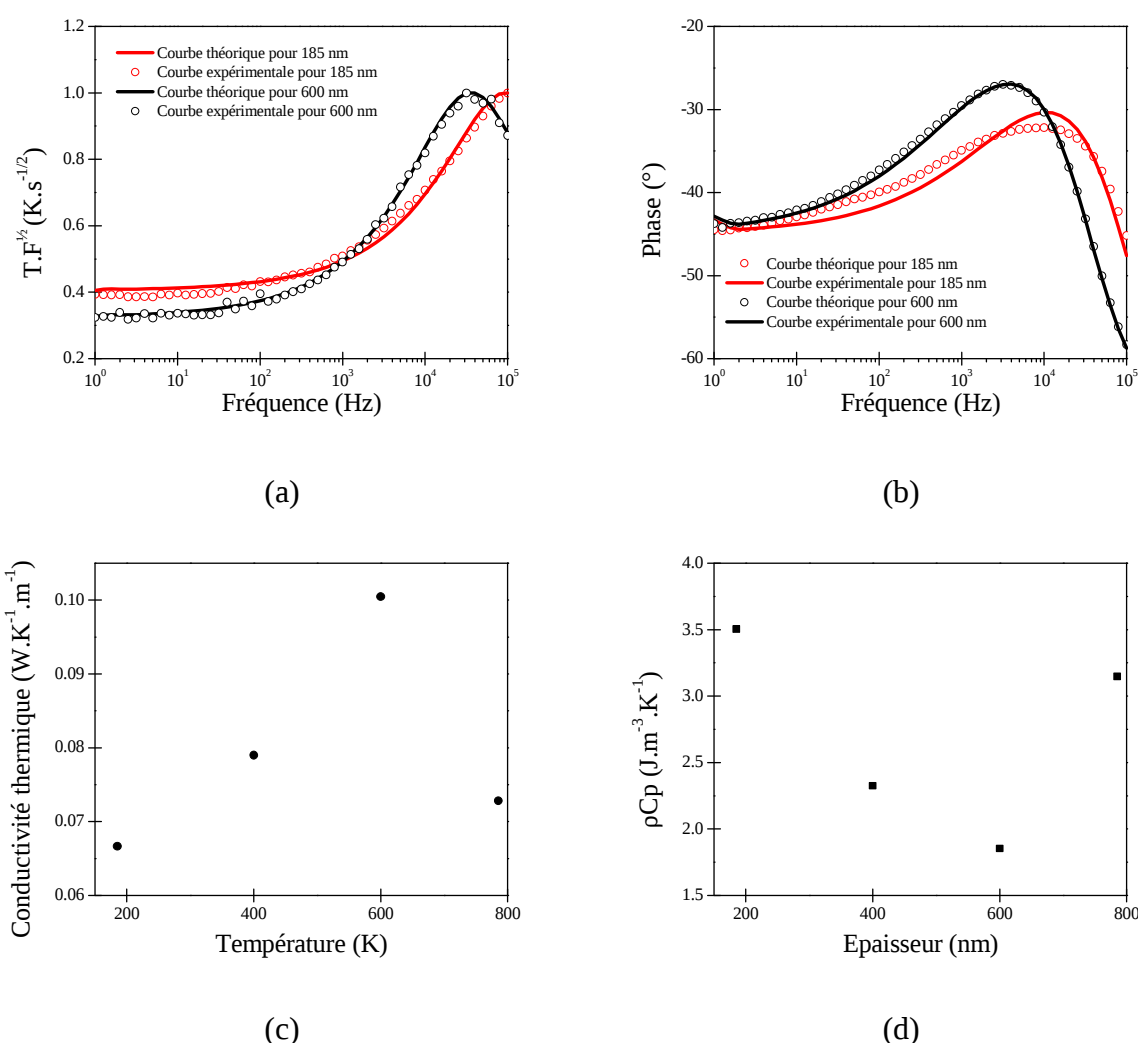


Figure 75 : Evolution de a) l'amplitude*(f)^{1/2} et de b) la phase en fonction de la fréquence et comparaison avec le modèle théorique c) conductivités thermiques obtenues avec le modèle théorique, d) produits ρC_p obtenus avec le modèle théoriques pour différentes épaisseurs du film d'Alq3.

Pour expliquer cela nous pouvons émettre l'hypothèse que plusieurs phases sont présentes au sein de la couche dans des proportions comparables, certainement liées à l'arrangement de la couche d'Alq3 à l'interface avec le verre. Il nous faudrait donc ajouter une couche

indépendante et modifier le modèle thermique dans le programme de résolution pour expliquer ce comportement. Néanmoins, le but de cette manipulation n'était pas de pouvoir expliquer en détails l'évolution de toutes les courbes, mais d'obtenir une valeur de référence pour les propriétés thermiques des couches d'Alq3. Le programme ainsi conçu permet d'ajuster correctement sept courbes sur huit, donc nous pouvons dire qu'il fonctionne correctement et que nous pouvons faire confiance aux valeurs trouvées pour des épaisseurs supérieures à 185 nm. Nous avons reporté les variations de la conductivité thermique et du produit ρc_p des couches d'Alq3 obtenues en fonction de l'épaisseur. La conductivité des couches minces d'Alq3 est comprise entre 0,07 W/m/K et 0,1 W/m/K et peut être inférieure pour des épaisseurs inférieures. Bien que le modèle soit moins adapté, il n'est pas étonnant de trouver une diminution de la conductivité avec l'épaisseur. En effet, pour des épaisseurs plus faibles les couches s'organisent moins bien et peuvent être plus désordonnées, ce qui entraîne une diminution de la conductivité thermique.

Le produit ρc_p est déterminé entre 1,5 J/m³/K et 3,5 J/m³/K, il nous est difficile de comparer nos résultats avec ceux obtenus dans la littérature. En effet, il existe peu de valeurs référencées sur ce type de couches minces et si les mesures ont été faites, elles ont été faites sur des couches évaporées dans des conditions différentes avec des poudres de départ différentes. C'est pourquoi, nous avons dû développer et utiliser une deuxième méthode (la méthode 3 ω) pour pouvoir déterminer les propriétés thermiques des films d'Alq3. Toutefois, ces résultats sur l'Alq3 sont comparables à ceux référencés par Shin et al. [49] qui ont obtenu 0,107 W/m/K qui est une des rares valeurs trouvées dans la littérature pour ce type de matériau.

III-IV- Méthode 3 ω

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux résultats que nous avons pu obtenir en utilisant la technique de mesure 3 ω . Dans un premier temps nous déterminerons un certain nombre de paramètres physiques ou géométriques tels que le coefficient de température, la largeur, la longueur et l'épaisseur de l'élément chauffant déposé, les propriétés thermiques du substrat.... Ces grandeurs interviennent dans les modèles thermiques et doivent être préalablement mesurées, puis nous montrerons que nous avons pu valider la méthode 3 ω et proposer un protocole fiable de mesure pour déterminer les propriétés thermiques de couches minces à base de matériaux organiques.

III-IV.a) *Propriétés du dépôt d'or*

La technique de mesure 3ω nécessite de déposer un élément chauffant sur un support ou d'utiliser un fil. Notre thématique étant portée sur la détermination des propriétés thermiques de couches minces, nous devons déposer un élément de faible largeur (entre $1\text{ }\mu\text{m}$ et $50\text{ }\mu\text{m}$) pour pouvoir observer l'apparition d'un régime linéaire dans une gamme de fréquences observables.

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons faire intervenir le moins possible d'étapes intermédiaires pour déposer notre élément chauffant. Nous nous sommes donc orientés vers un dépôt unique par pulvérisation cathodique. Cependant, cela impliquait la réalisation d'un masque avec des largeurs de fente de l'ordre de $10\text{ }\mu\text{m}$. Cela a été possible en découpant des feuilles d'inox d'une épaisseur de $0,1\text{ mm}$ par découpe laser. Nous avons préféré ce type de réalisation en raison de la simplicité de fabrication de l'élément chauffant et de son faible coût.

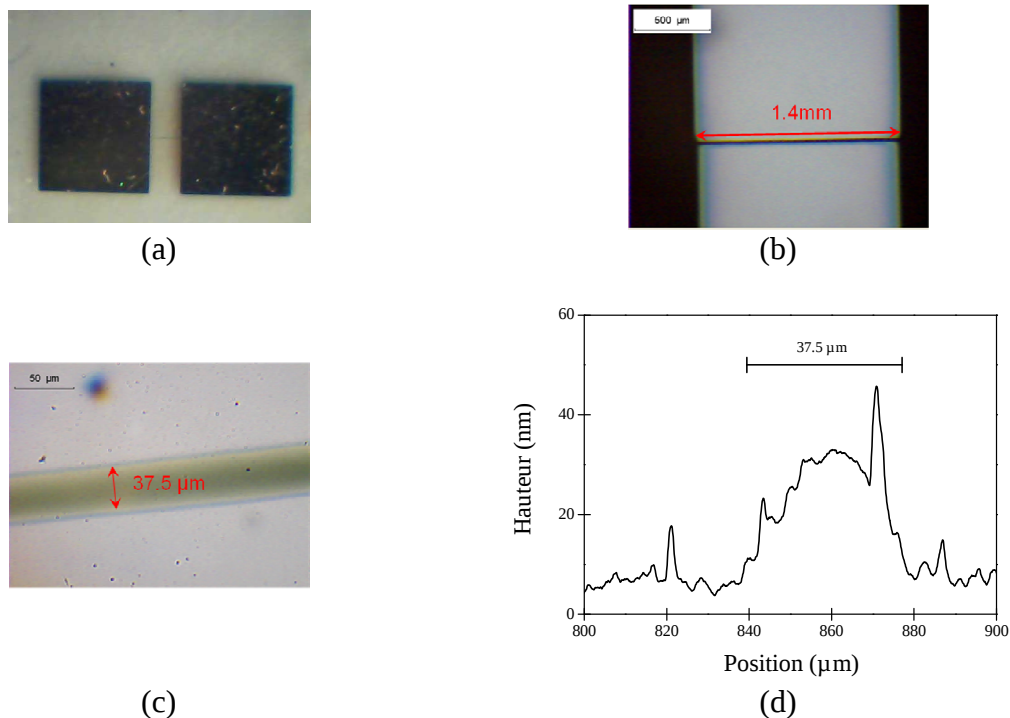


Figure 76 : Cliché optique de l'élément chauffant obtenu pour différents grossissements a) objectif x1, b) objectif x10 c) objectif x40 d) Profil du fil en or déposé par pulvérisation cathodique.

Sur la **Figure 76**, nous pouvons observer les caractéristiques des dépôts métalliques que nous avons effectués par cette méthode. La **Figure 76** (a) présente le motif déposé en une seule étape et sur la **Figure 76** (b) et (c) le même dépôt à deux différents grossissements, et ce pour mesurer systématiquement la longueur l en (b) et la largeur $2b$ en (c) pour chaque nouveau élément chauffant déposé.

Pour valider la mesure optique et pour connaître l'épaisseur du dépôt d'or, nous reportons également sur la **Figure 76** (d) son profil et nous pouvons estimer l'épaisseur des dépôts, de l'ordre de 30 nm. Nous pouvons noter que le profil de la largeur mesurée optiquement est conforme à celle mesurée à l'aide du profilomètre. En routine, nous n'utiliserons que la mesure optique. Nous devons préciser ici que la largeur des dépôts est maîtrisée uniquement par le plaquage du masque sur la surface. En effet, le masque présente une fente de 10 μm de large et nous pouvons remarquer qu'après dépôt la largeur du dépôt est de 30 à 40 μm , ce qui montre la dépendance entre le plaquage et la largeur, d'où l'importance de mesurer sa largeur à chaque dépôt pour être sûr de la conductivité thermique mesurée.

Les conditions de dépôt utilisées sont fixes et nous utilisons une machine de type AC 450 avec un plasma d'une puissance de 100 W pour éviter de trop chauffer durant le dépôt, ce qui pourrait altérer les matériaux organiques. Le dépôt d'or dure 5 mn et est effectué avec un débit d'argon de 50 sccm et une pression de travail de 5.10^{-3} mbar. De plus, nous utilisons l'or car c'est un des matériaux offrant le plus grand coefficient de température lorsqu'il est déposé avec des épaisseurs submicroniques [50].

III-IV.b) Détermination du coefficient de température

Comme nous l'avons vu dans la partie théorique, il est nécessaire de connaître le coefficient de température de l'élément chauffant. Pour ce faire, nous mesurons sa résistance électrique en fonction de la température. Pour une petite variation de température, la résistance prend la forme :

$$R = R_0(1 + \alpha(T - T_0)) \quad (66)$$

D'après cette équation, si nous traçons le rapport de la résistance en fonction du gradient de température, la pente indique directement le coefficient de température pour une gamme de température donnée (Voir **Figure 77**).

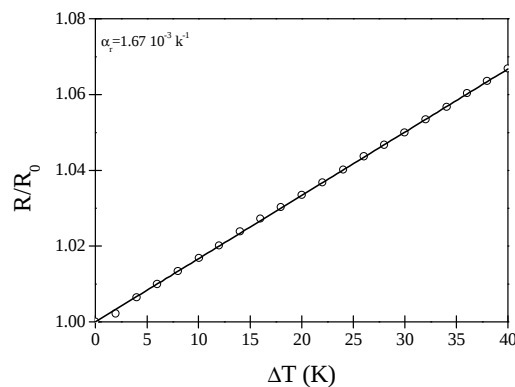


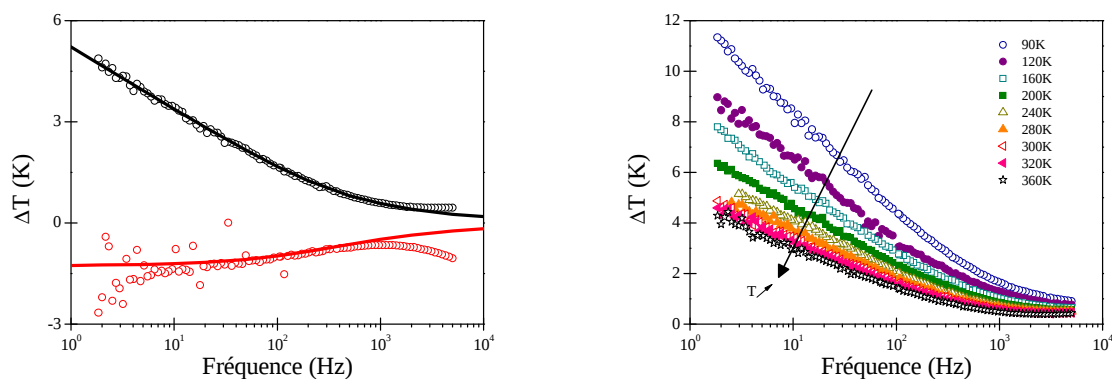
Figure 77 : Détermination du coefficient de température de la ligne métallique en or.

Nous avons dû trouver une méthode pour déterminer de façon fiable ce coefficient. En effet, durant nos tests, nous nous sommes rendu compte que si nous partions de 80 K et mesurions l'évolution de résistance jusqu'à 360 K, alors nous n'obtenions pas le même coefficient de température. Nous avons donc décidé d'effectuer la mesure de température uniquement entre 295 K et 340 K en mesurant la résistance tous les 2 degrés. Une valeur de $1,66 \text{ mK}^{-1}$ a été obtenue proche de ce qui peut être trouvée pour un fil d'or de cette dimension [36]. Cette valeur est plus faible que celle trouvée pour de l'or massif, mais nous devons préciser ici que nous avons un dépôt ayant une largeur de 30-40 μm et une épaisseur de 30 nm. Or cela peut modifier les propriétés connues pour ce type de matériau sous sa forme massive. De plus, nos observations sur la variation de ce coefficient nous indiquent qu'il est valable uniquement pour une gamme de températures donnée. Or, dans nos études en température, nous l'avons supposé constant. C'est pourquoi, nous commenterons principalement les valeurs de conductivité thermique obtenues à 300 K où nous savons que ce coefficient est correct. Nous devrions considérer un coefficient dépendant de la température pour éviter cette contrainte.

III-IV.c) Caractérisation du substrat

Un des points essentiels de cette technique de mesure est de déterminer précisément les propriétés thermiques du substrat seul afin de connaître précisément celle de la couche mince déposée au dessus par la suite.

Nous avons commencé nos mesures en utilisant des substrats en verre de type « Soda lime glass », fourni par Marienfield, possédant la particularité d'être très peu rugueux. Ce sont les mesures sur ce type de substrat, avec un autre masque que celui présenté ci-dessous, qui nous ont permis de valider nos mesures. En effet, nous pouvons observer sur la **Figure 78** (a) la comparaison entre les mesures de la partie réelle et imaginaire de la variation alternative de la température obtenue en fonction de la fréquence sur ces substrats en verre.



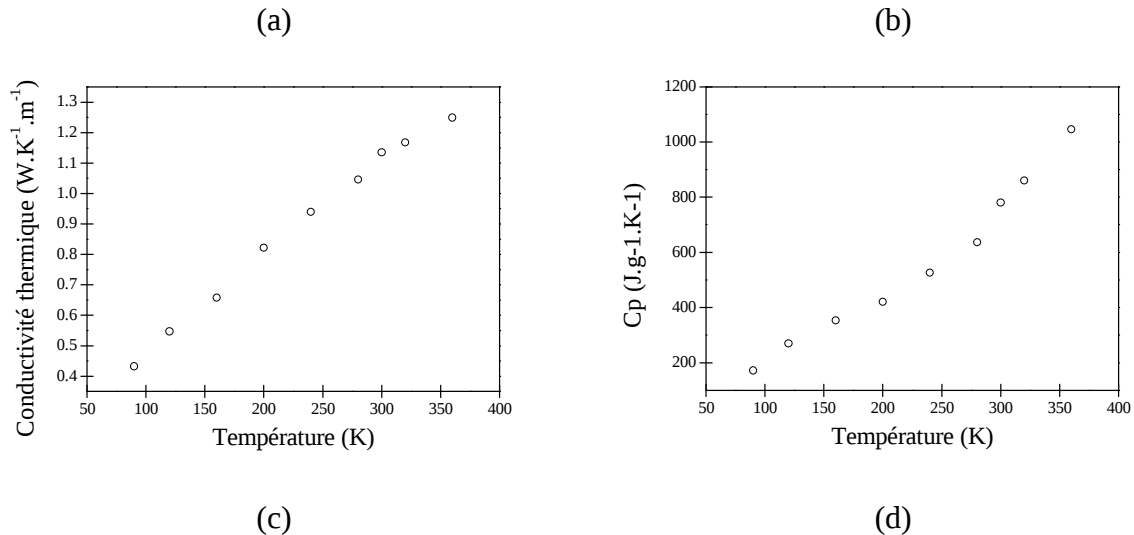


Figure 78 : a) Comparaison entre le modèle de Cahill et les courbes expérimentales obtenues à 300 K b) Effet de la température sur la partie réelle c) Conductivité thermique obtenue avec le calcul intégral en fonction de la température d) Capacité thermique obtenue avec le calcul intégral en fonction de la température.

Nous pouvons noter sur cette **Figure 78** (a) que l'accord entre la courbe théorique et expérimentale est assez correct, hormis pour les fréquences supérieures à 1 kHz qui vont peu influencer sur la détermination de la conductivité thermique, ce désaccord étant probablement lié à des effets capacitifs dus aux fils de connexion. Nous pouvons constater l'effet de la température sur la partie réelle de la température modulée dans la **Figure 78** (b). Le comportement semble cohérent puisque la pente diminue lorsque la température augmente, ceci résultant du fait que la conductivité thermique est directement liée à l'inverse de la pente. Nous avons reporté dans les graphiques de la **Figure 78** (c) et (d) l'évolution des propriétés thermiques du substrat en verre. En nous arrêtant sur la valeur obtenue à 300 K, nous trouvons une conductivité thermique de 1,13 W/m/K en fixant la capacité calorifique à 780 J/kg/K car il s'agit de la valeur répertoriée dans la littérature pour ce type de verre. Afin de valider nos résultats, nous avons caractérisé le même type de verre avec la technique de la plaque chaude gardée en place au Laboratoire de thermocinétique de Nantes où nous avons trouvé une conductivité de 1,16 W/m/K. Concernant la capacité calorifique, nous avons utilisé la calorimétrie différentielle pour déterminer que la capacité de ce verre était de 789 J/kg/K. Les valeurs que nous avons obtenues au moyen de ces techniques et celles obtenues par la méthode 3ω sont très proches (moins de 3% d'écart). De plus, nous avons constaté que nous avons un bon accord entre le modèle théorique et les mesures expérimentales, nous permettant d'affirmer que notre méthode est valable et fiable pour déterminer les propriétés thermiques de substrats. Les valeurs obtenues peuvent être conformes à ce qu'il est possible de trouver dans la littérature. Cependant comme la conductivité thermique de ce type de verre

dépend énormément de ses impuretés, il est difficile de retrouver systématiquement la même valeur. La littérature indique que la conductivité thermique est comprise entre 0.9 et 1.3 W/m/K pour ce type de verre. C'est pourquoi, nous avons décidé d'utiliser un second type de substrat à composition mieux contrôlé : le quartz suprasil.

III-IV.d) *Caractérisation des couches minces d'Alq3*

Maintenant que nous avons validé la méthode et que nous connaissons les propriétés des substrats utilisés, nous pouvons effectuer les mesures sur des couches minces d'Alq3. L'ajout d'une couche mince va uniquement apporter une contribution supplémentaire sur la partie réelle de la température, comme montrée par l'équation (64). Bien que l'expression soit simple, il va falloir déterminer très précisément la demi-largeur ainsi que l'épaisseur de la couche pour évaluer sa conductivité thermique. Comme précédemment, la demi-largeur est mesurée par microscopie optique et l'épaisseur de la couche par profilométrie, comme le montre la **Figure 79** (a) et (b).

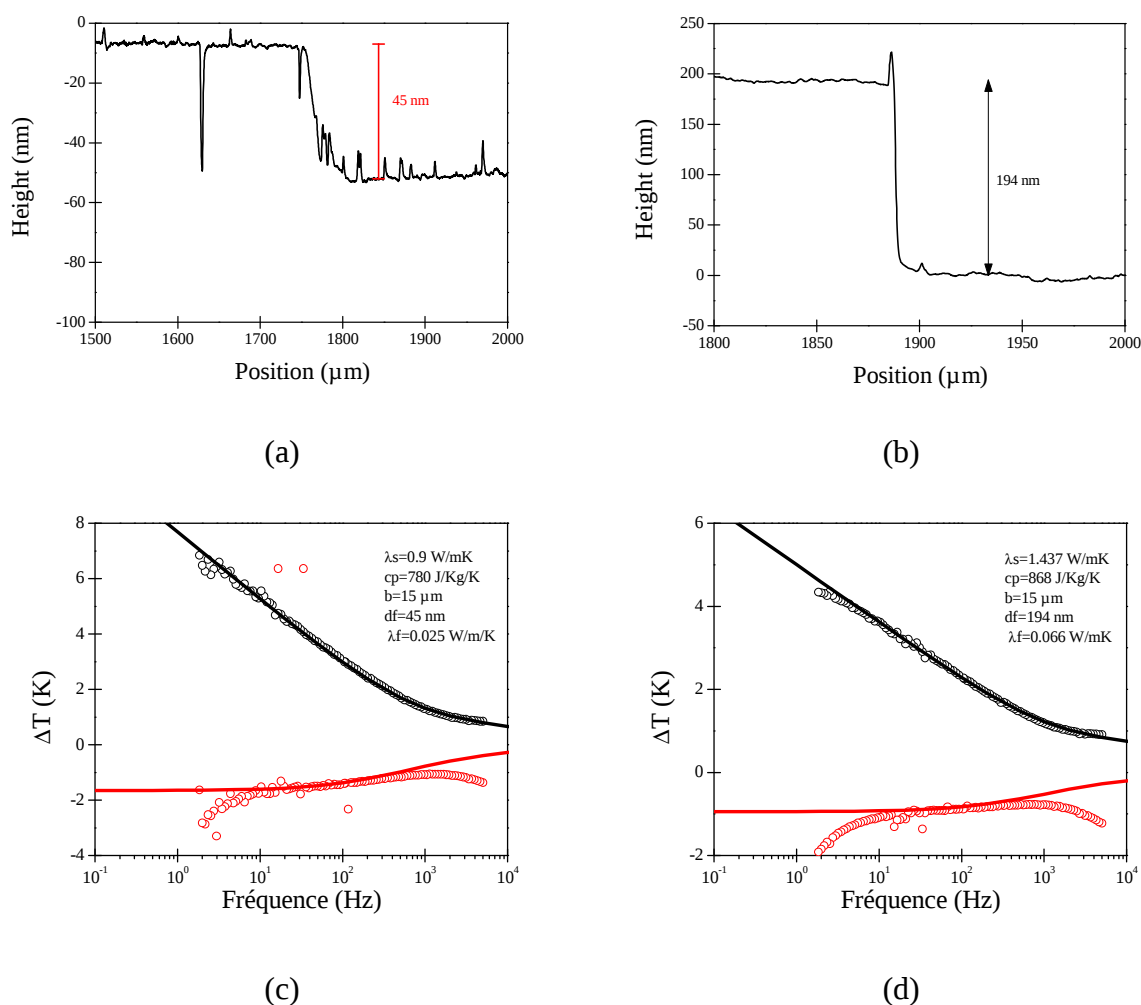


Figure 79 : a) Profil de la couche d'Alq3 déposée sur verre b) Profil de la couche d'Alq3 déposée sur quartz suprasil c) Mesures des parties réelle et imaginaire avec la couche d'Alq3 déposée sur verre

d) Mesures des parties réelle et imaginaire avec la couche d'Alq3 déposée sur quartz suprasil.

Les profils indiquent que les films d'Alq3 déposés ont une épaisseur de 45 nm et 194 nm avec des substrats respectivement en verre et en quartz. Comme exposé précédemment, nous avons des difficultés à retrouver les mêmes paramètres pour le substrat avec ou sans dépôt sur un type de substrat donné. Nous avons attribué ces variations aux différences de constitution des verres, et notamment à la présence de certaines impuretés ; aussi en utilisant un verre de qualité supérieure comme le quartz suprasil, nous nous attendions à lever cette difficulté. Cependant, nous avons rencontré la même difficulté. Par conséquent, il pourrait être nécessaire par la suite d'utiliser un unique substrat sur lequel sont effectuées les mesures, puis de le nettoyer et d'effectuer le dépôt de la couche mince ainsi que de l'élément chauffant, afin d'éliminer cette contribution du substrat en utilisant la méthode différentielle. Actuellement, nous avons des difficultés à obtenir exactement les mêmes conductivités thermiques des deux substrats, ce qui induit une forte variation de la pente et rend l'utilisation de la méthode différentielle impossible. Par conséquent, nous ne l'exposerons pas ici et nous préférons utiliser la méthode intégrale pour déterminer la propriété thermique des couches minces. Nous avons reporté sur la **Figure 80** (a) la mesure faite à 300 K sur un substrat en quartz recouvert par une couche mince de 194 nm d'épaisseur, déposée à une vitesse de 1 Å/s. Nous avons trouvé une conductivité thermique pour le quartz de 1,437 à 300 K à comparer à la valeur de 1,38 W/m/K trouvée dans la littérature à 300 K, ce qui correspond à un écart de 4% environ. En laissant libre la chaleur spécifique du substrat, nous trouvons 868 J/kg/K à comparer à la valeur de 772 J/kg/K trouvé à 300 K pour ce type de substrat, soit un écart de 12 %. Cet écart n'est pas étonnant car la technique de mesure 3ω est peu sensible à la chaleur spécifique du substrat. Par conséquent sa détermination précise est complexe et va dépendre très fortement des autres paramètres, notamment de la demi-largeur de l'élément chauffant. Si nous fixons sa valeur à la valeur théorique, cela n'influence que peu la détermination de la conductivité de la couche mince. Finalement, à 300 K la conductivité thermique de l'Alq3 déposée sur le quartz a été déterminée de l'ordre de 0,066 W/m/K. Ces mesures ont également été effectuées sur une couche mince de 45 nm d'épaisseur mais sur un substrat de verre. Ainsi, avec une conductivité thermique du verre de 0,9 W/m/K et une chaleur spécifique de 780 J/kg/K, nous avons obtenu une conductivité de 0,025 W/m/K pour la couche de 45 nm d'Alq3. La valeur trouvée pour les couches de 45 nm semble faible, cependant l'épaisseur de la couche l'est aussi et l'aspect nanométrique intervient, entraînant une augmentation de la

résistance thermique de la couche par analogie avec le comportement de la résistivité électrique de l'Alq3 avec l'épaisseur.

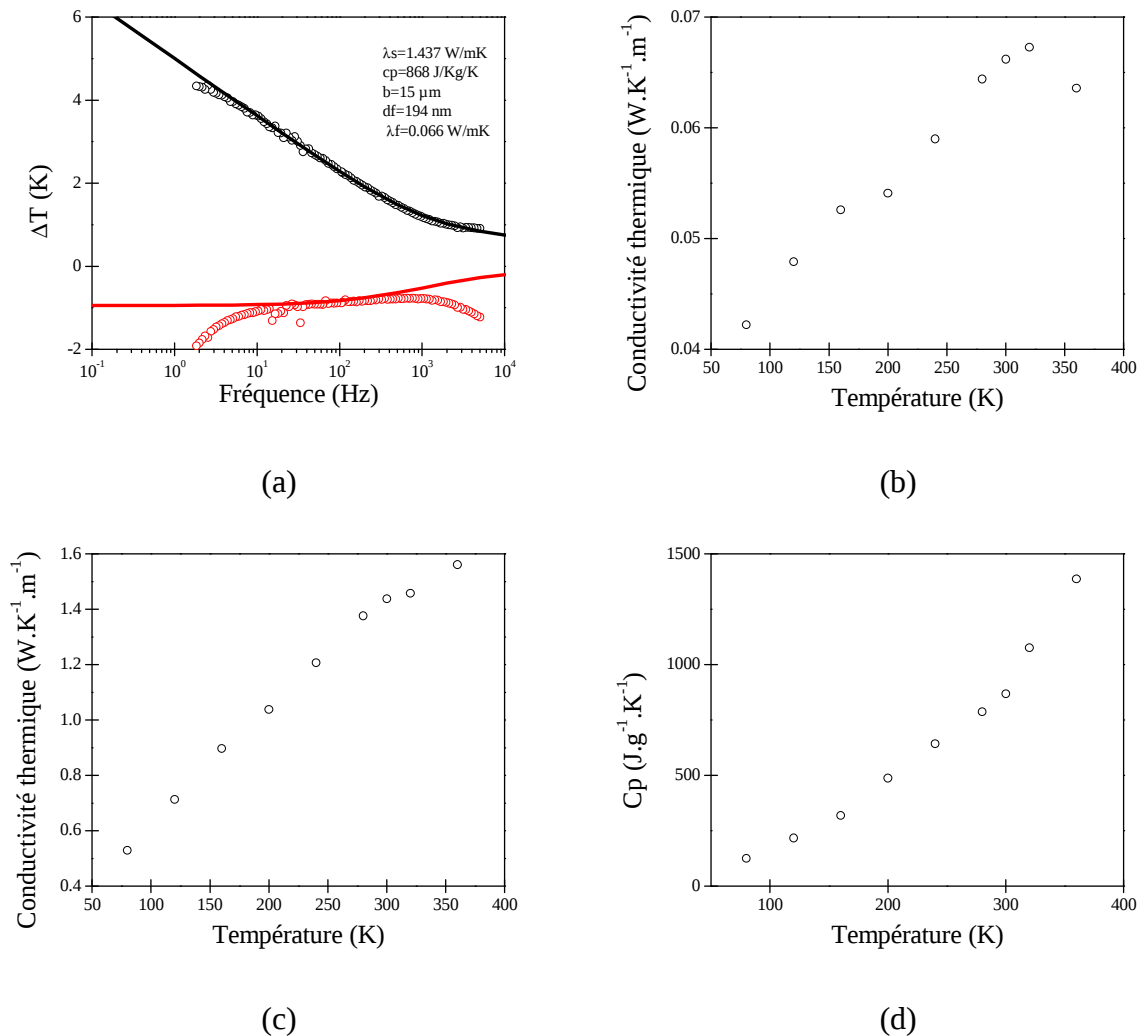


Figure 80 : a) Comparaison entre le modèle de Cahill et les courbes expérimentales obtenues à 300 K b) conductivité thermique de la couche mince d'Alq3 en fonction de la température c) conductivité thermique du substrat en quartz en fonction de la température d) Capacité thermique du substrat obtenue avec le calcul intégral en fonction de la température.

Sur les **Figure 80** (b), (c) et (d) ont été reportées les évolutions des trois paramètres K_f , K_s et C_{ps} trouvées grâce au calcul intégral de la formule de Cahill. L'évolution des propriétés du substrat est conforme avec celle trouvée dans la littérature. Concernant l'Alq3, nous trouvons que la conductivité thermique est comprise entre 0,045 et 0,07 W/m/K entre 80 K et 360 K. Si nous comparons ces valeurs avec celles de la littérature, nous pouvons constater que Kim et al. [51] trouvent des conductivités dix fois supérieures avec la même technique mais sur silicium et non sur verre. Par conséquent, il se peut que la couche d'Alq3 s'organise différemment sur un substrat ordonné. De plus, ils ont sublimé une fois leurs matériaux afin de les purifier, ce qui n'est pas le cas ici, or cela peut entraîner de fortes variations de la

qualité du film et améliorer grandement sa conductivité. Il serait intéressant par la suite de le vérifier. De plus, nous utilisons des techniques totalement différentes qui présentent leurs avantages et leurs inconvénients. Nous avons reporté sur la **Figure 81** l'intégralité des mesures de conductivité thermique que nous avons faites sur des couches minces d'Alq3 grâce à nos deux méthodes de caractérisation. La comparaison des résultats indique que pour des épaisseurs comparables 194 nm et 185 nm, les deux méthodes donnent des résultats comparables, ce qui valide les modèles et les mesures effectuées. De plus, nous pouvons noter la complémentarité des techniques. En effet, nous avons vu que pour des épaisseurs inférieures à 200 nm le modèle proposé en radiométrie photo-thermique arrivait à ces limites. Or la 3ω n'est pas aussi limitée et nous avons pu retrouver les mêmes résultats avec des épaisseurs autour de 200 nm et même descendre vers de plus faibles épaisseurs.

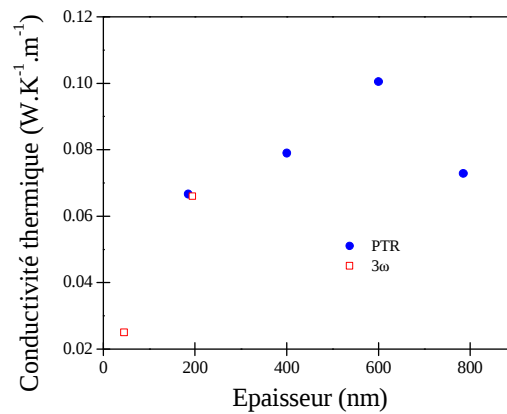


Figure 81 : Conductivité thermique de couches minces d'Alq3 de différentes épaisseurs obtenue par les deux méthodes de caractérisation thermique, la PTR en bleu et la 3ω en rouge.

La mesure des propriétés thermiques pour de faibles épaisseurs de l'ordre de 45 nm est importante car lors de la fabrication d'OLEDs, l'épaisseur des couches est limitée pour présenter des performances satisfaisantes. Par conséquent, cette étude démontre bien qu'il est important de déterminer les propriétés thermiques à cette échelle car nous constatons que la conductivité chute avec la diminution de l'épaisseur. Les conductivités thermiques évaluées pour des couches minces avec des épaisseurs supérieures ne permettent pas d'expliquer le comportement thermique des OLEDs.

Une partie simulation a également été démarrée, parallèlement à ce travail, pour estimer précisément la sensibilité des divers paramètres de la méthode 3ω . Nous n'exposerons pas ici les résultats obtenus, mais ils s'avèrent très intéressants et nous permettront d'améliorer ultérieurement nos protocoles et nos mesures. De plus, nous allons essayer d'augmenter la sensibilité de nos mesures en améliorant la détermination de la chaleur spécifique en tentant

de compenser l'effet aux hautes fréquences que nous observons, qui n'est pas un effet résistif mais probablement capacitif, lié aux fils de connexions.

IV- Conclusion

Dans ce chapitre, une présentation rapide des techniques de mesures et des modèles employés a été réalisée. Nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés à l'évolution de la température d'une diode en fonctionnement durant la mesure d'une caractéristique. Pour les dispositifs de quelques mm^2 , nous avons obtenu typiquement une élévation de température de 2 °C à la surface de l'Alq3. Nous avons vu que nous pouvions retrouver l'effusivité du substrat en utilisant une méthode de type plan chaud, qui peut proposer une alternative sans contact à ce type de mesure qui est faite généralement grâce à des thermocouples. Après cette observation macroscopique, nous sommes passés à une observation microscopique grâce à la microscopie thermique à sonde locale. Bien que nous observions des contrastes de température, apparemment liés à la topographie. Cependant, il semblerait que les zones paraissant les plus cristallines montrent des propriétés thermiques différentes. Nous avons pu clairement observer différents arrangements de l'Alq3, une matrice qui apparaît amorphe dans laquelle se forme des agglomérats cristallins. Nous avons pu voir également qu'il y a des centres de nucléation autour desquels un seul isomère de l'Alq3 semble se regrouper. De plus, lors du chauffage nous avons pu constater que des cloques se formaient dans les zones amorphes, ce qui implique des variations de rugosité importantes et donc une surface de contact différente, induite par le fonctionnement de la diode.

Pour pouvoir déterminer les propriétés thermiques de la couche active, nous avons employé deux méthodes différentes : la radiométrie photo-thermique en collaboration avec l'université de Reims, et la méthode 3ω que nous avons développée. Nous avons fait des mesures indépendantes pour différentes épaisseurs de la couche d'Alq3 et nos résultats pour une épaisseur donnée sont en parfait accord. Par conséquent, nous pouvons dire que dans nos conditions de dépôt, l'Alq3 présente une conductivité thermique de 0,07 W/m/K à 300 K pour une épaisseur de 200 nm environ. Nous avons pu constater que lorsque l'épaisseur diminuait, le modèle thermique utilisé en PTR commençait à diverger, mais aussi que la 3ω apparaissait moins sensible à la diminution de l'épaisseur et nous permettait de déterminer qu'une couche de 45 nm d'Alq3 possédait une conductivité thermique de 0,025 W/m/K.

Cette correspondance entre nos mesures nous indiquent que nos mesures sont fiables et que nous avons pu, dans le cadre de cette thèse, développer une technique de mesure efficace permettant d'évaluer la conductivité thermique de couches minces allant jusqu'à 45 nm.

V- Références

- [1] R.-Y. Jou, "Experimental Measurements for Moisture Permeations and Thermal Resistances of Cyclo Olefin Copolymer Substrates". Springer London, (2008) "Experimental Measurements for Moisture Permeations and Thermal Resistances of Cyclo Olefin Copolymer Substrates".
- [2] M. Genest, D. C. Dudzinski, L. Dawag, R. K. Kersey, Vol.8705 (2013) p.87050P. "Crack detection using induction thermography during high-temperature testing".
- [3] A. Poppe, L. Pohl, E. Kollar, Z. Kohari, H. Lifka, C. Tanase, *25th Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium, 2009. SEMI-THERM 2009*, (2009) p.38. "Methodology for thermal and electrical characterization of large area OLEDs".
- [4] C. Lai, S. L. Logunov, J. D. Lorey, V. M. Schneider, brevet (2010) "Quality Control of the Frit for Oled Sealing".
- [5] G. Nenna, G. Flaminio, T. Fasolino, C. Minarini, R. Miscioscia, D. Palumbo, M. Pellegrino, *Macromolecular Symposia*, Vol.247 (2007) p.326. "A Study on Thermal Degradation of Organic LEDs Using IR Imaging".
- [6] C. Garditz, A. Winnacker, F. Schindler, R. Paetzold, *Applied Physics Letters*, Vol.90 (2007) p.103506. "Impact of Joule heating on the brightness homogeneity of organic light emitting devices".
- [7] X. Zhou, J. He, L. S. Liao, M. Lu, X. M. Ding, X. Y. Hou, X. M. Zhang, X. Q. He, S. T. Lee, *Advanced Materials*, Vol.12 (2000) p.265. "Real-time observation of temperature rise and thermal breakdown processes in organic LEDs using an IR imaging and analysis system".
- [8] T. G. Lovera, L. van der Tempel, *spectrum*, Vol.6 (2010) p.2897. "Lock-in thermography of OLEDs through cover glass".
- [9] A. Melnikov, A. Mandelis, J. Tolev, P. Chen, S. Huq, *Journal of Applied Physics*, Vol.107 (2010) p.114513. "Infrared lock-in carrierography (photocarrier radiometric imaging) of Si solar cells".
- [10] Y. Jannot, P. Meukam, *Measurement Science and Technology*, Vol.15 (2004) p.1932. "Simplified estimation method for the determination of the thermal effusivity and thermal conductivity using a low cost hot strip".
- [11] F. M. White, *Addison-Wesley Longman, Incorporated*, (1984) "Heat transfer".
- [12] G. B. M. Fiege, V. Feige, J. C. . Phang, M. Maywald, S. Gorlich, L. J. Balk, *Microelectronics Reliability*, Vol.38 (1998) p.957. "Failure analysis of integrated devices by scanning thermal microscopy (SThM)".

- [13] E. Gmelin, R. Fischer, R. Stitzinger, *Thermochimica Acta*, Vol.310 (1998) p.1. "Sub-micrometer thermal physics – An overview on SThM techniques".
- [14] G. Mills, H. Zhou, A. Midha, L. Donaldson, J. M. R. Weaver, *Applied Physics Letters*, Vol.72 (1998) p.2900. "Scanning thermal microscopy using batch fabricated thermocouple probes".
- [15] F. A. Guo, N. Trannoy, J. Lu, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.96 (2006) p.59. "Characterization of the thermal properties by scanning thermal microscopy in ultrafine-grained iron surface layer produced by ultrasonic shot peening".
- [16] M. Cölle, W. Brütting, *physica status solidi (a)*, Vol.201 (2004) p.1095. "Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq3".
- [17] Y.-J. Yu, M. Y. Han, S. Berciaud, A. B. Georgescu, T. F. Heinz, L. E. Brus, K. S. Kim, P. Kim, *Applied Physics Letters*, Vol.99 (2011) p.183105. "High-resolution spatial mapping of the temperature distribution of a Joule self-heated graphene nanoribbon".
- [18] S. Gomès, L. David, V. Lysenko, A. Descamps, T. Nychyporuk, M. Raynaud, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.40 (2007) p.6677. "Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on meso-porous silicon thin films".
- [19] N. Horny, M. Chirtoc, Y. Kanaké, L. Tighzert, *Congrès Société Française de Thermique*, (2013) "Caractérisation photothermique de nanocomposites à base de carbone graphite expansé".
- [20] P. Kijamnajsuk, F. Giuliani, M. Chirtoc, N. Horny, J. Gibkes, S. Chotikaprakhan, B. K. Bein, J. Pelzl, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol.214 (2010) p.012053. "Interface resistance in copper coated carbon determined by frequency dependent photothermal radiometry".
- [21] M. Chirtoc, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol.214 (2010) p.012005. "Investigation of layered systems and temperature-dependent thermophysical characterization by photothermal methods with periodic excitation".
- [22] D. R. Lide, *Taylor & Francis*, (2003) "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition".
- [23] D. G. Cahill, *Review of Scientific Instruments*, Vol.61 (1990) p.802. "Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3 ω method".
- [24] T. Yamane, N. Nagai, S. Katayama, M. Todoki, *Journal of applied physics*, Vol.91 (2002) p.9772. "Measurement of thermal conductivity of silicon dioxide thin films using a 3 omega method".
- [25] R. Kato, I. Hatta, *International Journal of Thermophysics*, Vol.26 (2005) p.179. "Thermal Conductivity Measurement of Thermally-Oxidized SiO₂ Films on a Silicon Wafer Using a Thermo-Reflectance Technique".

- [26] K. T. Wojciechowski, R. Zybala, R. Mania, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol.37 (2009) p.512. "Application of DLC layers in 3-omega thermal conductivity method".
- [27] P. B. Kaul, K. A. Day, A. R. Abramson, *Journal of Applied Physics*, Vol.101 (2007) p.083507. "Application of the three omega method for the thermal conductivity measurement of polyaniline".
- [28] J. H. Kim, A. Feldman, D. Novotny, *Journal of Applied Physics*, Vol.86 (1999) p.3959. "Application of the three omega thermal conductivity measurement method to a film on a substrate of finite thickness".
- [29] D. I. Florescu, V. M. Asnin, F. H. Pollak, A. M. Jones, J. C. Ramer, M. J. Schurman, I. Ferguson, *Applied Physics Letters*, Vol.77 (2000) p.1464. "Thermal conductivity of fully and partially coalesced lateral epitaxial overgrown GaN/sapphire (0001) by scanning thermal microscopy".
- [30] S. Orain, Y. Scudeller, T. Brousse, *International Journal of Thermal Sciences*, Vol.39 (2000) p.537. "Thermal conductivity of ZrO₂ thin films".
- [31] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, S. A. Choulis, *Organic Electronics*, Vol.10 (2009) p.61. "Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS".
- [32] M. Chirtoc, J. F. Henry, *The European Physical Journal Special Topics*, Vol.153 (2008) p.343. "3 omega hot wire method for micro-heat transfer measurements: From anemometry to scanning thermal microscopy (SThM)".
- [33] E. Yusibani, P. L. Woodfield, M. Fujii, K. Shinzato, X. Zhang, Y. Takata, *International Journal of Thermophysics*, Vol.30 (2009) p.397. "Application of the Three-Omega Method to Measurement of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Hydrogen Gas".
- [34] N. O. Birge, P. K. Dixon, N. Menon, *Thermochimica Acta*, Vol.304–305 (1997) p.51. "Specific heat spectroscopy: Origins, status and applications of the 3 ω method".
- [35] K. Banerjee, G. Wu, M. Igeta, A. Amerasekera, A. Majumdar, C. Hu, *Reliability Physics Symposium Proceedings, 1999. 37th Annual. 1999 IEEE International*, (1999) p.297. "Investigation of self-heating phenomenon in small geometry vias using scanning Joule expansion microscopy".
- [36] D. Koninck, Thèse de doctorat de l'Université de Montréal, (2008) "Thermal conductivity measurement using the 3-omega technique: applications to power harvesting microsystems".
- [37] D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl, *Physical Review B*, Vol.46 (1992) p.6131. "Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals".

- [38] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, S. R. Phillpot, *Journal of Applied Physics*, Vol.93 (2003) p.793. "Nanoscale thermal transport".
- [39] D. G. Cahill, R. O. Pohl, *Physical Review B*, Vol.35 (1987) p.4067. "Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau".
- [40] I. K. Moon, Y. H. Jeong, S. I. Kwun, *Review of Scientific Instruments*, Vol.67 (1996) p.29. "The 3ω technique for measuring dynamic specific heat and thermal conductivity of a liquid or solid".
- [41] K. J. Bergemann, R. Krasny, S. R. Forrest, *Organic Electronics*, Vol.13 (2012) p.1565. "Thermal properties of organic light-emitting diodes".
- [42] T. G. Lovera, L. van der Tempel, *spectrum*, Vol.6 (2010) p.2897. "Lock-in thermography of OLEDs through cover glass".
- [43] V. K. Shukla, S. Kumar, D. Deva, *Journal of Luminescence*, Vol.121 (2006) p.132. "AFM studies on formation of new phase responsible for enhanced photoluminescence in light-emitting small molecular thin films".
- [44] B. Xu, H. Wang, Y. Hao, Z. Gao, H. Zhou, *Journal of Luminescence*, Vol.122–123 (2007) p.663. "Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material δ -Alq3".
- [45] M. Cölle, W. Brütting, *physica status solidi (a)*, Vol.201 (2004) p.1095. "Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq3".
- [46] M. Amati, F. Lelj, *Chemical Physics Letters*, Vol.363 (2002) p.451. "Monomolecular isomerization processes of aluminum tris(8-hydroxyquinolate) (Alq3): a DFT study of gas-phase reaction paths".
- [47] S. Seto, S. Yamada, A. Kitazaki, K. Sebald, I. Rückmann, J. Gutowski, *Journal of Crystal Growth*, Vol.318 (2011) p.1067. "Crystalline phase in Alq3 films grown by the hot-wall method".
- [48] M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi, A. Sironi, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.122 (2000) p.5147. "Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)".
- [49] M. Whan Shin, H. Chul Lee, K. Soo Kim, S.-H. Lee, J.-C. Kim, *Thin Solid Films*, Vol.363 (2000) p.244. "Thermal analysis of Tris (8-hydroxyquinoline) aluminum".
- [50] A. Jacquot, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2003) "Ingénierie des Matériaux et des Microgénérateurs Thermoélectriques".
- [51] N. Kim, B. Domercq, S. Yoo, A. Christensen, B. Kippelen, S. Graham, *Applied Physics Letters*, Vol.87 (2005) p.241908. "Thermal transport properties of thin films of small molecule organic semiconductors".

Chapitre 4 : Etude de la dégradation

I- Objectifs

Jusqu'à présent, nous nous sommes principalement intéressés au fonctionnement des OLEDs et à la caractérisation des matériaux les constituant lorsqu'ils sont neufs. Nous avons posé certaines bases et nous avons fait plusieurs observations liées à la morphologie des couches d'Alq3 et de NPB. Nous avons remarqué notamment que l'utilisation NPB entraînait une certaine instabilité en température. Ainsi, lors de l'utilisation de dispositifs multicouches deux gammes de températures ont pu ressortir, en dessous et au dessus de 260 K. Nous allons essayer de voir si ce comportement peut également être observé lors de la dégradation des dispositifs. De même, nous allons analyser comment vont évoluer les paramètres de pièges et les propriétés électriques lors de la soumission prolongée d'un stress électrique. Ce type d'étude de dégradation des dispositifs encapsulés est intéressant car ceci va permettre d'illustrer les conséquences du vieillissement des matériaux sur les performances. Nous allons également pouvoir observer, grâce à la radiométrie photo-thermique, qu'un nouveau signal apparaît lorsque nous laissons vieillir les couches à l'air.

Dans ce chapitre, nous allons adopter deux approches : la première consistera à suivre temporellement le vieillissement de couches minces d'Alq3 stockées dans différentes conditions, afin d'identifier et d'appréhender les mécanismes de dégradation liés aux réactions entre l'Alq3 et l'humidité ambiante. Ce phénomène est appelé hydrolyse de l'Alq3 et est déjà connu (cf Chapitre 1). Nous allons essayer de corréler l'évolution des spectres optiques et électroniques aux phases ou formes de l'Alq3, afin d'essayer de comprendre les transitions qui peuvent se produire durant le vieillissement des couches minces. La seconde approche consistera cette fois à dégrader électriquement les dispositifs, pour observer des modifications induites par l'utilisation du matériau. Nous utilisons une méthode particulière pour dégrader les échantillons, et nous espérons corréler les évolutions entre les différents mécanismes pour essayer, entre autre, de comprendre le rôle des pièges dans le mécanisme de dégradation.

Nous verrons que les mécanismes de dégradation et l'organisation de la couche sont des facteurs clés, et qu'un contrôle de la température de fonctionnement est indispensable pour empêcher l'apparition de phases entraînant la diminution des performances des diodes.

II- Vieillissement de couches minces d'Alq3

II-I- Etudes spectroscopiques et structurales

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux modifications induites par l'oxydation ou la photo-oxydation de l'Alq3. Pour ce faire, nous travaillons en collaboration avec le Dr C. Renaud du laboratoire LAPLACE de l'université Paul Sabatier de Toulouse qui nous a fourni les couches minces d'Alq3 servant aux mesures de radiométrie photo-thermique, SThM et pour cette étude. Nous avons stocké quatre couches d'Alq3 dans différentes conditions, et nous avons effectué, toutes les semaines, des mesures spectroscopiques pour observer les modifications électroniques et optiques des couches lorsqu'elles se dégradent. Cette approche est la plus simple à réaliser et elle peut nous apporter des informations sur les modifications des couches minces pouvant avoir lieu en présence d'humidité.

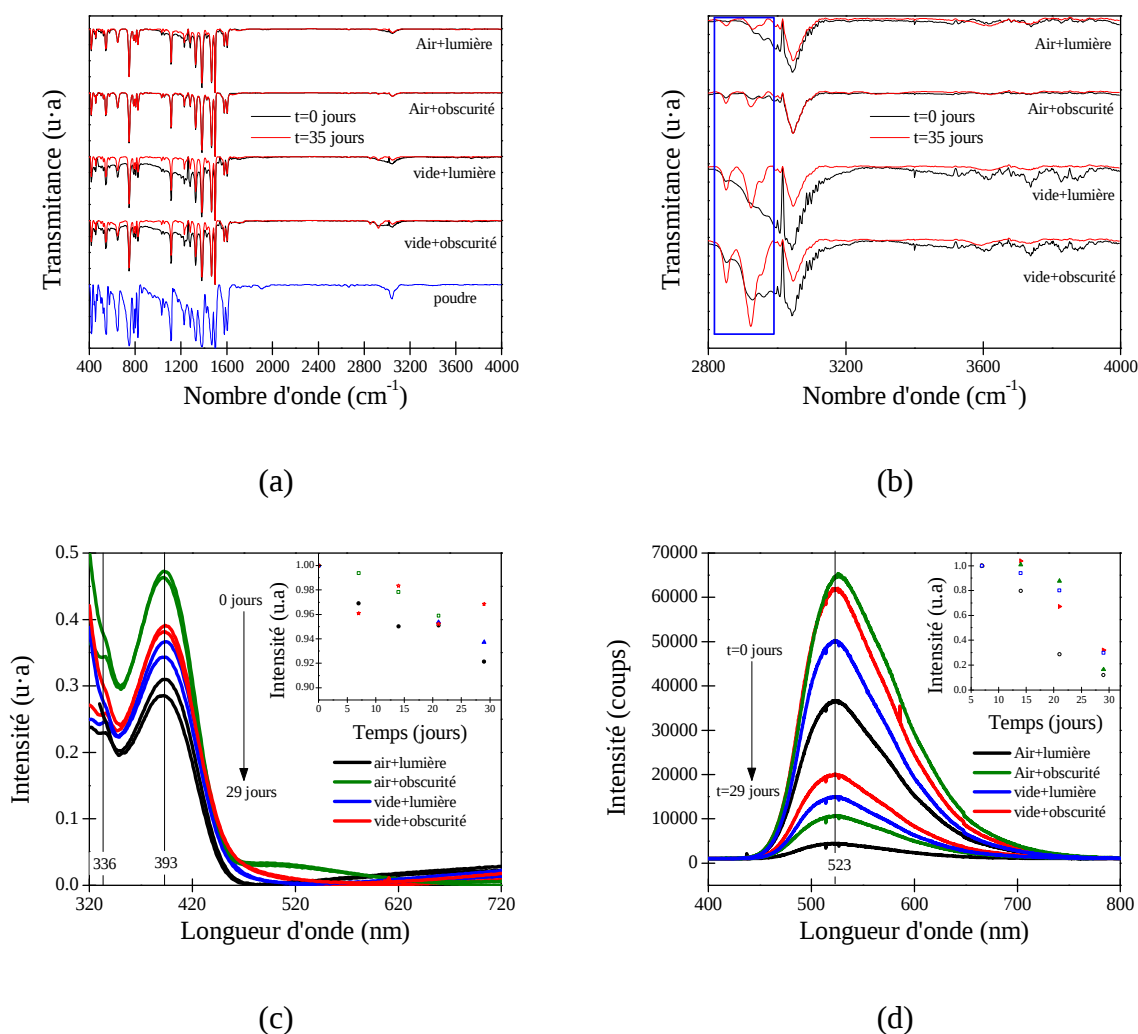


Figure 82 : Suivi temporel des propriétés électroniques et optiques en modifiant les conditions de stockage (a) Spectres FTIR normalisés large 400-4000 cm^{-1} (b) Spectres FTIR normalisés réduit 2800-4000 cm^{-1} (c) Spectres d'absorption UV-Visible Encart déclin du maximum d'intensité en fonction du temps et (d) Spectres d'émission Encart déclin du maximum d'intensité en fonction du temps.

Pour estimer les modifications qui vont être induites, nous devons comparer les spectres obtenus au début et à la fin de l'étude. Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été faites sur des couches déposées sur des pastilles de bromure de potassium (KBr), quant aux mesures de photoluminescence et d'absorption, elles ont été effectuées sur des substrats en verre. Nous avons complété ici, les clichés obtenus dans le chapitre précédent, par microscopie thermique à sonde locale, par des clichés de microscopie électronique à balayage. Nous avons fait ce choix pour essayer d'observer les différentes formes de l'Alq3 qui peuvent apparaître lors de la conservation des échantillons dans différentes conditions.

En analysant les spectres infrarouges (Voir **Figure 82** (a) et (b)), nous pouvons constater principalement une modification vers 2900 cm^{-1} . Nous n'avons pas observé de variation notable dans les rapports entre les différentes composantes une fois normalisées lors de l'exposition plus ou moins grande à l'air, hormis pour cette composante. Celle-ci est liée à des vibrations d'élongation de liaisons C-H d'après la littérature [1] mais elle peut également être liée aux vibrations d'élongations d'une amine, d'un hydroxyle ou d'un aldéhyde. La présence de toutes les bandes rend l'analyse compliquée. En outre, nous observons de légères modifications des ratios entre bandes qui ne sont probablement pas significatives, du fait que les spectres sont corrigés de la présence de CO_2 et de H_2O et qu'une ligne de base est effectuée. Par conséquent, cela suggère qu'il n'y a pas de création de nouvelles liaisons durant le vieillissement de la structure mais uniquement un réarrangement structural, et que les formes vers lesquelles la couche évolue sont déjà présentes initialement et ne font que croître. Pour essayer de comprendre comment s'organisent les couches, nous avons vérifié la signature de la poudre par diffraction des rayons X (DRX) et nous avons pu déterminer que la forme prédominante est la phase α due à la présence majoritaire de la forme méridienne de l'Alq3. Les diffractogrammes ne seront pas montrés ici car il ne s'agissait que d'une vérification, mais ils suggèrent que la couche déposée est amorphe et évolue peu durant le vieillissement. Ces constatations et les formes cristallines que nous observons sont en contradiction car nous sommes convaincus que les changements d'organisation sont liés à la présence de zones cristallines. Par conséquent, cela signifie que ces zones cristallines sont minoritaires et que la majorité de la couche est amorphe.

Les spectres infrarouges de la poudre cristallisée et ceux des dépôts sont assez proches. Ceci indique que les liaisons chimiques sont les mêmes et que seuls les ratios entre bandes de vibration vont changer. En effet, de nombreuses études sur l'organisation des couches d'Alq3 ont montré que cinq phases cristallines α , β , γ , δ , ξ pouvaient être présentes, principalement en réseau triclinique et trigonale [2 – 7] . De nombreuses hypothèses ont été faites, et des

preuves ont attesté que la phase δ est liée à l'isomère facial et les autres à l'isomère méridien, plus stable à température ambiante [8]. Il a pu aussi être démontré que lors du vieillissement, des transitions entre les formes méridienne et faciale pouvaient s'opérer [9].

Les spectres FTIR obtenus sur les échantillons neufs (Voir **Figure 82** (a) et (b) en noir) montrent que tous les dépôts ne sont pas équivalents dès le départ. Cependant l'arrangement majoritaire est le même que celui de la poudre avant évaporation (Voir **Figure 82** (a)). La position indique que ce sont les ligands de l'Alq3 qui sont en jeu et vont se réorganiser ou réagir avec l'humidité ambiante.

Nous pouvons voir que, quelles que soit les conditions de stockage, après 35 jours, il y a apparition de bandes vers 2925 cm^{-1} de façon plus ou moins importante. Cela indique une modification de l'arrangement des ligands durant le vieillissement. Comme nous l'avons vu, les bandes de vibration dans ce domaine de nombres d'ondes sont liées aux elongations des liaisons carbone-hydrogène ou oxygène-hydrogène.

Pour confirmer ces hypothèses, des études théoriques seraient nécessaires afin de comprendre précisément l'origine de cette bande. Pour estimer rapidement sa provenance, nous avons simulé le spectre infrarouge que nous pourrions obtenir lorsque nous modifions les ligands soit en les oxydant, soit en substituant un groupement hydroxyquinoline par un groupement hydroxyle.

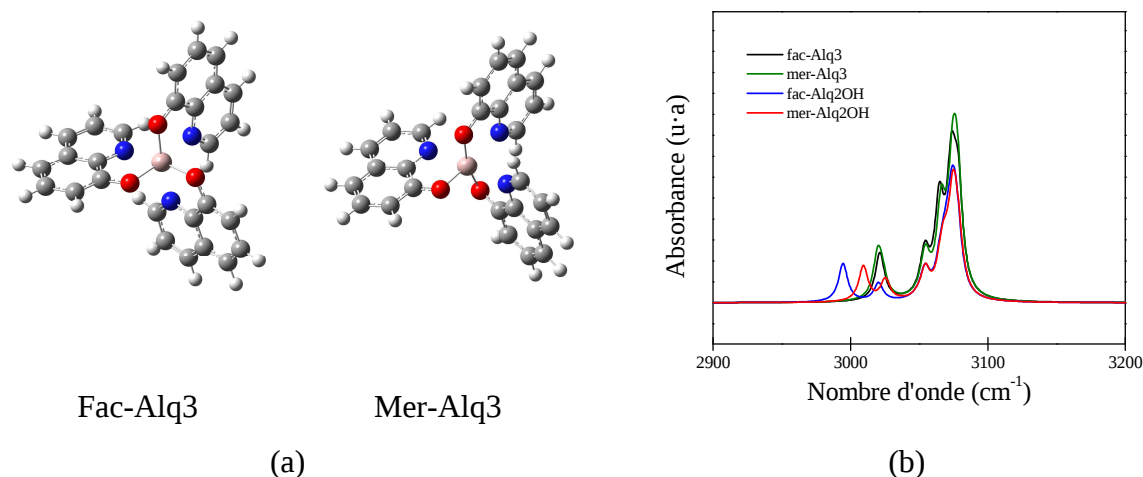


Figure 83 : a) Représentation des isomères de l'Alq3 obtenus après optimisation en utilisant une méthode semi-empirique de type PM3 (Oxygène : rouge, Al : rose, N : Bleue, C : gris, H : Blanc) b) simulation des spectres infrarouges pouvant être obtenus en utilisant les isomères de l'Alq3 et en substituant un groupement hydroxyquinoline par un hydroxyle.

La **Figure 83** (a) montre les isomères de l'Alq3 pouvant coexister. Les simulations ont été réalisées en utilisant les programmes « Gaussian09 » et « Gausview5 » et en utilisant une méthode semi-empirique (PM3) pour optimiser la structure et simuler les spectres

d'absorption. Les résultats exposés sur la **Figure 83** (b) sont prometteurs. En effet, nous pouvons constater que nos suppositions sur le rôle des ligands étaient vraisemblables. Nous ne pouvons pas, avec cette étude, expliquer tous les spectres. Toutefois, en nous focalisant uniquement sur les bandes de vibration apparues lors du vieillissement et en partant de l'hypothèse la plus simple qui consiste à substituer un groupement hydroxyquinoline par un hydroxyle, alors cela peut correspondre à nos observations. Il semblerait également que ce soit avec la forme faciale de l'Alq3 que nous ayons le meilleur accord. En effet, l'écart entre les bandes semble correspondre ce qui indiquerait que les deux isomères soient présents. Cette information est essentielle puisque nous savons que les deux formes de l'Alq3 doivent être présentes en couche, mais nous savons également que la forme méridienne est plus stable donc certainement majoritaire. Par conséquent, ces résultats indiquent que lors de leur vieillissement, des formes oxydées de l'Alq3 apparaissent, à savoir les formes Alq2OH qui sont alors majoritaires. Bien que nous puissions expliquer l'apparition de cette bande, il semblerait que les mécanismes soient nettement plus compliqués.

Lors de cette étude, nous avons utilisé deux séries de dépôts effectués dans les mêmes conditions, cependant, il semblerait que les propriétés ne soient pas les mêmes. Nous pouvons l'observer directement sur les spectres infrarouges car nous avons, dès le départ, la présence des bandes vers 2925 cm^{-1} bandes qui croissent par la suite, indépendamment des conditions de stockage. Ceci indique que la couche se modifie quelles que soient les conditions de stockage. Par conséquent, la qualité du dépôt est essentielle et l'organisation des couches d'Alq3 est complexe et ne dépend pas d'un seul paramètre.

Pour estimer l'influence de cet écart sur les propriétés optiques nous avons suivi l'évolution des spectres de photoluminescence et d'absorption UV-Visible en fonction des conditions de stockage. Nous avons reporté sur la **Figure 82** (c) les spectres d'absorption UV-Visible que nous avons obtenus pour chaque échantillon, avant et après stockage, et sur la **Figure 82** (d) l'évolution des spectres d'émission. Le premier point marquant est la différence d'absorption que nous avons observée entre les échantillons. En effet, nous pouvons voir que l'absorption n'est pas la même et qu'entre les deux échantillons les plus éloignés nous observons un écart de l'ordre de 50 %. Les dépôts ayant été effectués dans les mêmes conditions, il n'y a aucune raison pour que les épaisseurs soient à ces points différents, donc cela ne permet pas d'expliquer nos observations. Pour expliquer cela, nous devons considérer que les couches se structurent différemment et absorbent plus ou moins la lumière selon l'organisation des ligands. En effet, nous pouvons imaginer qu'une phase amorphe très désorganisée soit opaque, alors qu'une couche plus organisée laisserait passer plus facilement la lumière. Par

conséquent, pour pouvoir comparer objectivement les déclin d'intensité en fonction du temps, nous avons normalisé les spectres et suivi le déclin du maximal d'intensité de la bande à 393 nm. Il a pu être démontré par le calcul, que la transition π - π^* de cette bande est liée à l'Alq3, et que la petite bande vers 336 nm était liée aux ligands hydroxyquinoline [10]. Nous pouvons voir qu'au bout de 29 jours, le déclin le plus important est observé lorsque l'échantillon est stocké à la lumière et à l'air, alors que pour les autres échantillons le déclin est comparable. Cela suggère que les couches sont sensibles à l'oxydation mais également à la photo-oxydation.

Pour expliquer cette évolution, nous pouvons nous appuyer sur les observations faites par microscopie thermique à sonde locale dans le chapitre 3. En effet, lors du chauffage de la couche mince, nous avons observé une augmentation de la rugosité moyenne. Par conséquent, en effectuant une analogie entre cette augmentation de rugosité et l'évolution de l'absorption, nous pouvons dire que la diminution de l'absorption est liée à des modifications morphologiques de la couche d'Alq3 et peut même être liée à la formation de nouvelles phases ou bien à la réorganisation de la couche d'Alq3. Le déclin des propriétés optiques a déjà été observé dans la littérature [11 – 13] et a pu être attribué à la formation d'un polymère non émissif se créant en présence d'oxygène, à partir du résidu de l'oxydation de l'Alq3.

Connaissant l'évolution de l'absorption, nous pouvons dorénavant nous intéresser à l'émission. La première indication est que nous avons une évolution logique de l'intensité émise avec celle absorbée. Ceci montre bien que l'organisation des couches ne change pas les propriétés d'émission en termes d'intensité. En effet, il a été démontré que les isomères de l'Alq3 [14 15] n'émettaient pas aux mêmes longueurs d'onde. Par conséquent, s'il y a modification d'une des formes de l'Alq3 vers une autre, nous devons observer un décalage en longueur d'onde. Nous pouvons remarquer que la longueur d'onde d'émission n'est pas tout à fait la même en fonction des échantillons. Par conséquent, nous pouvons en déduire que le ratio entre les isomères de l'Alq3 n'est probablement pas le même dans tous les échantillons. En décomposant les courbes (non montrées dans ce manuscrit), il est possible de séparer trois composantes : une composante vers 511 nm, une autre vers 554 nm et une dernière vers 608 nm, à des énergies respectives de 2,34 eV et 2,43 eV en utilisant une fonction de Voigt. En fixant les positions, nous pouvons constater que les décalages peuvent s'expliquer par la contribution, plus ou moins importante, des deux premières bandes et donc que le décalage vers le bleu peut s'expliquer par l'apparition de la phase δ due à la forme faciale de l'Alq3. En effet, nous retrouvons un écart entre les bandes, qui est très proche de celui observé dans la

littérature (0,2 eV), attribué aux deux isomères de l'Alq3. Par conséquent, comme nous observons un léger décalage vers le bleu dans chacun des cas, nous pouvons convenir que la forme faciale apparaît lors du vieillissement des couches. Cependant, bien que le décalage observé soit réel, il est faible ; aussi il se peut qu'il soit lié aux erreurs expérimentales car la précision est de l'ordre de 4 nm, et la variation observée est inférieure à cet intervalle.

Si nous nous intéressons aux déclin de l'intensité émise en fonction des conditions de stockage, nous pouvons voir que la chute la plus importante est obtenue lorsque les échantillons sont stockés à l'air et à la lumière. Nous utilisons la même procédure de normalisation que pour l'absorption UV-Visible pour pouvoir comparer les déclin. Au bout de 29 jours, nous pouvons voir que les conditions de stockage vont influencer grandement les propriétés d'émission. Le déclin indique que la photo-oxydation est le mécanisme qui va détruire le plus rapidement les couches, comme présenté précédemment. Concernant les autres conditions de stockage, les résultats sont plus mitigés. En effet, nous pouvons constater que le déclin est moins rapide et largement inférieur, mais qu'il se produit quand même malgré le fait que nous conservions les échantillons sous vide. Ceci indique bien que le processus de vieillissement peut être ralenti mais non stoppé. Pour confirmer cette observation, nous avons réalisé une mesure de rendement quantique de photoluminescence pour l'échantillon stocké à l'air et à la lumière. Nous l'avons mesuré à chaque temps et nous avons trouvé qu'à l'instant initial, il était de l'ordre de 17 % et que le coefficient d'absorption était de 0,71% en utilisant uniquement le signal source non corrigé. Après 29 jours d'exposition, nous trouvons que le rendement n'est plus que de 10,1 % avec un coefficient d'absorption de 0,56. Les mesures de rendements quantiques sont faites en utilisant un photomultiplicateur et non le détecteur CCD comme pour les mesures de photoluminescence faites précédemment, or nous retrouvons la tendance que nous avons observée lors de l'étude du déclin de la luminescence en fonction du temps. S'il ne se produisait pas de modifications structurales ou de matériau, le rendement quantique ne devrait pas diminuer car l'absorbance est prise en compte et donc, pour une espèce donnée, cette mesure est intrinsèque. Ceci indique que le matériau créé émet moins, ou bien à une longueur d'onde différente. En effet, toutes les mesures ont été faites pour une excitation de 395 nm, ce qui correspond quasiment au maximum d'absorption que nous avons calculé par mesure d'absorption UV-Visible.

Nous avons alors effectué plusieurs hypothèses pour expliquer les réactions de photo-oxydation des couches minces d'Alq3. Pour relier les propriétés électroniques et optiques à la morphologie, nous avons réalisé des clichés de microscopie électronique à balayage sur des

échantillons fraîchement préparés (a) et stockés dans différentes conditions, après 59 jours (b) (c) et (d) de conservation, reportés sur la **Figure 84**.

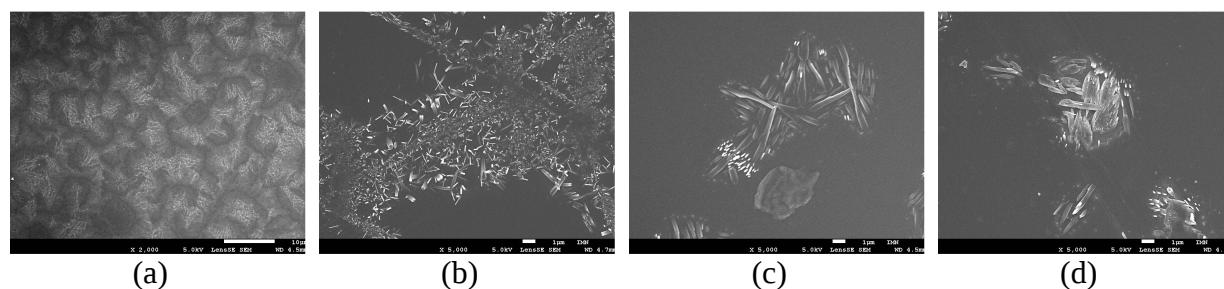


Figure 84 : Image MEB de la surface d'une couche d'Alq3 déposée par évaporation thermique a) Après dépôt b) stockée à l'air et à la lumière c) stockée sous vide et à la lumière et d) stockée sous vide et dans l'obscurité durant 59 jours.

Initialement, un seul cliché est montré car nous n'avons pas observé de différence notable entre les différentes couches. Nous pouvons voir que les couches paraissent peu cristallines. Nous avons principalement une matrice amorphe avec des zones plus ou moins organisées démontrant des différences de rugosité. Bien que le point de départ morphologique soit le même, nous pouvons constater que l'organisation de la couche va être très différente d'une couche à l'autre. Nous pouvons voir croître clairement des formes cristallines circulaires semblables à ce que nous avons pu observer en microscopie thermique à sonde locale. Il se produit clairement une cristallisation de la couche. Les formes observées semblent s'être agglomérées autour de centres de nucléation. En effet, la phase principale initiale étant certainement une forme proche de celle de la poudre utilisée, il s'agit très certainement de la forme méridienne qui forme des phases de type α [7]. La rapidité de la dégradation et du changement de phase semblent être liés aux conditions de stockage. En effet, nous assistons à un déclin extrêmement rapide de l'absorption et de la luminescence dû à une organisation plus aléatoire de la couche, et à la formation de nouvelles phases. Pour les échantillons stockés sous vide et à l'obscurité ou à la lumière, nous pouvons constater que nous avons une organisation assez proche mais que la taille des cristallites est très différente et ressemble principalement à une phase de type δ [16]. En effet, le cas où les cristallites sont de tailles très importantes correspond aux échantillons pour lesquels nous avons vu une contribution plus importante des bandes, vers 2925 cm^{-1} en infrarouge, ce que nous avons pu attribuer à la substitution d'un groupement hydroxyquinoline par un hydroxyle et au passage de la forme méridienne à faciale. La création de la forme faciale peut permettre à la phase de type δ de se développer, ce qui est répertorié sous cette forme allongée dans des études sur cristaux [7]. Nous avons également pu constater que la création de la forme oxydée à partir de la forme faciale semble être favorisée car sa bande est plus intense et montre un meilleur accord entre

l'expérience et la théorie. Nous pouvons corréler la théorie à la morphologie et nous pouvons attribuer l'apparition de cette bande vers 2925 cm^{-1} à la formation de la forme Alq2OH préférentiellement sous la forme faciale. Dans ces deux cas, nous devons observer un léger décalage de la bande d'émission vers le bleu, que nous notons de l'ordre de 4 nm, ce qui montre que nous avons bien une transition de forme. Cette étude morphologique prouve bien que la cinétique de dégradation va induire des modifications importantes sur la taille des cristallites. La cristallisation des couches peut donc expliquer le déclin des propriétés d'émission. Cependant, ce n'est pas la seule explication, car la création de la forme oxydée peut également expliquer la diminution de l'intensité émise, et la création d'une forme émissive ou non émissive est possible. Dans les deux cas, nous avons une modification d'émission, donc une dégradation des propriétés optiques que nous ne pouvons pas empêcher. De plus, il semblerait que la forme des cristallites dépende fortement de la cinétique de dégradation et de la fraction entre la forme méridienne et faciale. En effet, la forme faciale devrait donner principalement des cristallites de forme δ et γ alors que les cristallites de forme α sont liés à la forme méridienne, ce que nous observons clairement à l'état initial. Actuellement, nous effectuons des suppositions sur la nature des phases car l'étude par diffraction des rayons X ne nous a pas permis de détecter précisément une phase particulière, mais uniquement de déterminer le fait que la couche est amorphe, et ce, même après plusieurs semaines d'oxydation. Par conséquent, ces cristallites sont isolées et nettement noyées dans leur matrice amorphe isolante. Cependant, à la vue de l'évolution des propriétés optiques, il est indéniable que des modifications structurales liées aux vieillissements se produisent, et qu'elles sont néfastes pour les performances des dispositifs. Nous avons pu voir que les conditions de stockage vont influencer sur la cinétique mais qu'elles ne vont pas empêcher les transitions de forme ou la création de phases dans l'organisation de la couche mince. Les transitions de phases sont extrêmement importantes car ce sont elles qui vont traduire l'arrangement et l'environnement dans lequel se trouve les ligands de l'Alq3, dont nous observons les modifications en spectroscopie infrarouge.

Le contrôle de l'organisation de propriétés de l'Alq3 doit donc passer par le contrôle de la pureté de la poudre. En effet, Kao et al. [10] ont montré, en utilisant une méthode de re-condensation, que la phase formée dépendait de l'atmosphère et de la fraction entre la forme faciale et méridienne de l'Alq3 présentes au départ dans la poudre. Ces observations sont en accord avec les nôtres et nous pouvons dire, d'après nos résultats, que l'oxydation et la cristallisation sont les causes principales du vieillissement des couches minces d'Alq3. Par la suite, une étude par diffraction électronique pourrait permettre d'apporter des informations

essentielles quant à l'organisation de la couche. Ce type d'étude a déjà été effectué, cependant il est difficile de pouvoir affirmer que l'organisation observée à la surface d'une grille en carbone utilisée pour les manipulations, permette d'obtenir les mêmes arrangements que sur un substrat en verre.

II-II- PTR

Ces mesures de radiométrie photo-thermique sont les seules que nous avons pu faire pour observer des modifications de propriétés thermiques lors des changements d'organisation de la couche, que nous venons d'analyser grâce aux mesures spectroscopiques. Ces mesures ont été faites sur des couches déposées aux mêmes instants que celles que nous avons utilisées dans le chapitre 3, toutefois nous les avons laissées à l'air et à la lumière durant trente jours. Nous avons reporté les résultats obtenus dans la **Figure 85**.

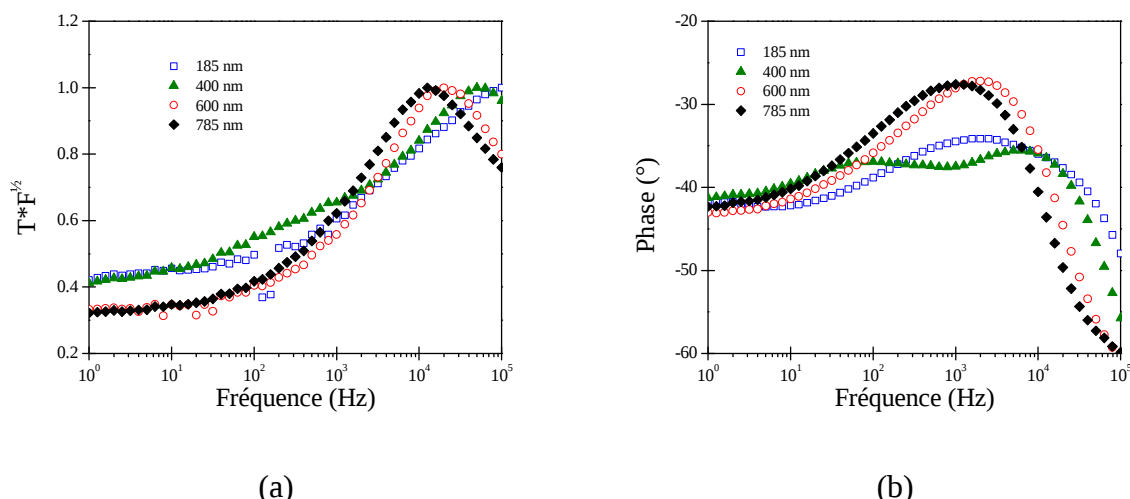
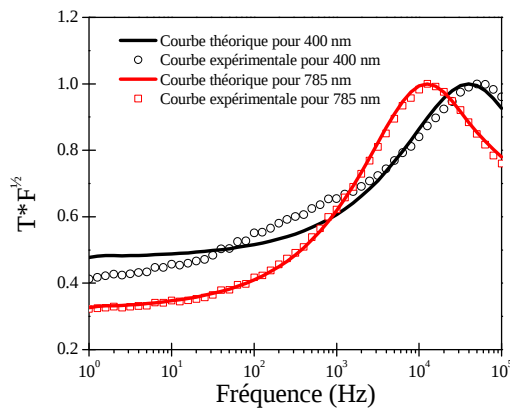


Figure 85 : Diagramme de Bode de l'amplitude multipliée par la racine carrée de la fréquence et b) diagramme de Bode de la phase en fonction de l'épaisseur des couches pour des couches stockées à l'air et à la lumière durant 1 mois.

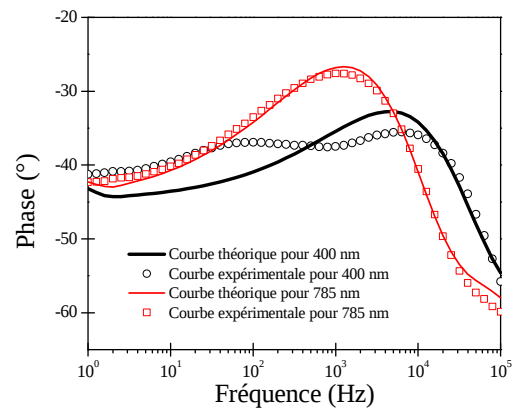
Nous pouvons voir sur la **Figure 85** (a) que nous obtenons la même évolution fréquentielle, à savoir que les courbes se décalent vers les basses fréquences lorsque l'épaisseur augmente. Cependant, nous pouvons dans ce cas distinguer deux types de comportements. Un comportement pour les grandes épaisseurs et un comportement pour les faibles épaisseurs. En effet, nous pouvons voir sur la **Figure 85** (a) que pour les épaisseurs inférieures ou égales à 400 nm, nous avons un décalage par rapport aux courbes à plus fortes épaisseurs et une composante supplémentaire apparaît. Cette impression est confirmée en analysant la **Figure 85** (b) où il est possible d'observer clairement l'apparition d'un second massif à plus basse fréquence. Nous avons déjà pu observer dans le chapitre 3 que pour une épaisseur de 185 nm, le massif de la phase paraissait montrer deux pics, cela induisait une erreur que nous avons

jugée acceptable entre le modèle et l'expérience car nous avons pu confirmer la valeur obtenue grâce à la technique de mesure 3ω . Par conséquent, nous pourrions uniquement tenir compte des valeurs obtenues pour des épaisseurs supérieures à 400 nm puisque le modèle utilisé ne permet pas, dans l'état, de déterminer les propriétés de la première composante. Nous allons donc obtenir une valeur, que nous pouvons appeler de volume ou volumique, de la conductivité thermique de l'Alq3. Cependant, bien que nous n'ayons pu jusqu'à présent, estimer les paramètres thermiques de l'élément supplémentaire observé, par faute de temps, cela est intéressant car il indique qu'une composante supplémentaire apparaît lors du processus de dégradation. En reprenant nos conclusions de la partie précédente, nous pouvons convenir qu'il s'agit sûrement de la forme oxydée de l'Alq3 (Alq2OH) ou de la forme faciale de l'Alq3 qui semble avoir des propriétés thermiques différentes. Ne maîtrisant pas parfaitement le modèle, il nous est difficile de le modifier convenablement pour y ajouter l'effet d'une couche en parallèle ou en série.

Le modèle est correct pour des épaisseurs supérieures à 400 nm et les courbes sont reportées dans la **Figure 86**. Nous pouvons remarquer que l'accord entre le modèle théorique comprenant une couche et un transfert unidirectionnel de la chaleur est plutôt bon pour des épaisseurs supérieures à 400 nm, comme nous avons pu le supposer en observant les courbes. Le choix est fait de conserver les paramètres obtenus avec ce modèle pour estimer la conductivité thermique des couches.



(a)



(b)

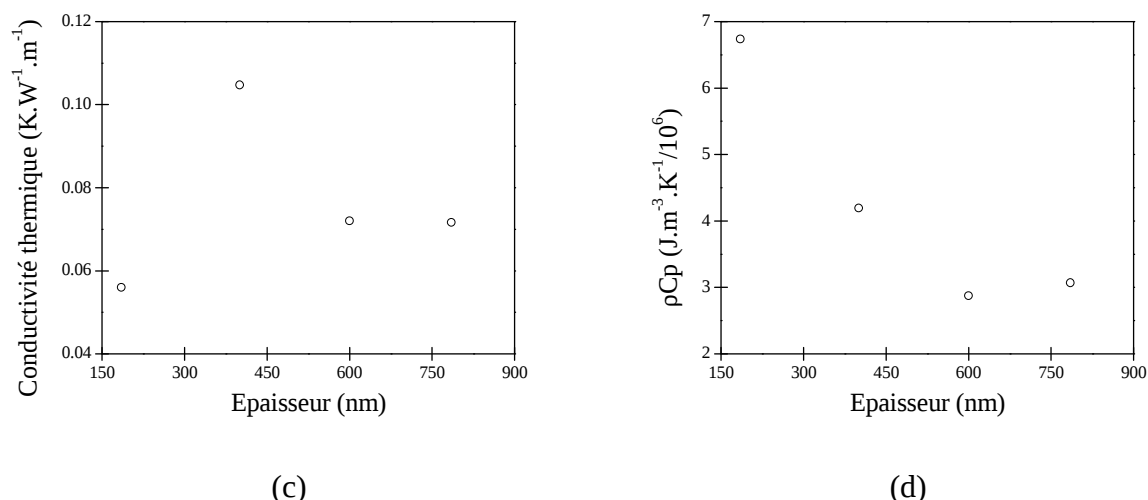


Figure 86 : Comparaison entre le modèle théorique et l'expérience a) du produit amplitude par racine carrée de la fréquence de mesure, b) de la phase en modifiant les épaisseurs, c) conductivité thermique obtenue et d) produit ρC_p en fonction de l'épaisseur à partir du modèle 3 couches après 1 mois de stockage à l'air et à la lumière.

Sur la **Figure 86** (c) et (d) nous avons reporté les caractéristiques thermiques obtenues en utilisant le modèle 1D en fonction de l'épaisseur. La première observation est que nous retrouvons des valeurs très proches de celles obtenues sur les couches non dégradées. Ceci indique que la part volumique de la conductivité de l'Alq3 doit être liée à la forme méridienne de l'Alq3, et présente une conductivité thermique de l'ordre de $0,07 \text{ W/m/K}$ pour des épaisseurs suffisantes. En effet, nous retrouvons l'influence de l'épaisseur sur la conductivité thermique, comme vu dans le chapitre précédent. Ces mesures nous permettent donc de valider les précédentes car nous retrouvons des paramètres très proches, donc les mesures sont reproductibles. De plus, nous obtenons une information supplémentaire, car nous pouvons voir apparaître une nouvelle composante. A présent, nous ne pouvons pas estimer précisément les paramètres de cette couche car le modèle utilisé n'est plus adapté. Nous pouvons voir que le déplacement de ce pic est plus grand que l'autre et qu'il dépend plus de l'épaisseur de la couche. Aussi, cela peut expliquer pourquoi nous apercevons ce pic seulement pour deux épaisseurs, en effet il est probable que nous ne le voyons plus par la suite car il est sorti de la gamme de mesures et nous nous retrouvons avec uniquement la contribution d'une des composantes au signal. Ce résultat est intéressant car cela signifie que nous pouvons séparer la contribution des différentes composantes en utilisant une gamme de fréquences adaptée, ce qui est très compliqué avec des mesures spectroscopiques classiques. Ce type de mesures est important dans la compréhension des mécanismes de dégradation car il nous permet d'apporter une preuve qualitative supplémentaire des changements structuraux qui s'opèrent lors du vieillissement des couches d'Alq3.

III- Vieillessement de dispositifs

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'évolution des propriétés électriques, diélectriques et aux pièges après l'application d'un stress électrique prolongé. Nous avons essayé dans chaque cas, d'utiliser les mêmes échantillons que ceux que nous avons utilisés pour effectuer les mesures précédentes. Cependant, cela n'a pas toujours été possible puisque le but est de vieillir électriquement les dispositifs, et cela peut également avoir pour conséquence de détruire les échantillons. Pour dégrader les échantillons, nous imposons une tension supérieure à celle d'allumage de la diode et nous suivons temporellement le déclin du courant. Par définition, la dégradation intrinsèque est destinée à décrire le déclin de la luminance en fonction du temps. Dans cette étude, nous nous intéressons au déclin du courant et non à celui de la luminance. Ce choix est assumé et effectué pour comprendre les propriétés électriques et non celles d'émission [17]. De plus, nous préférons fixer la tension car si nous fixons le courant, cela va entraîner une élévation importante de la tension, ce qui risque de détruire l'électrode supérieure.

III-I- ITO/Alq3/Ca/Al

III-I.a) Caractéristique courant-tension-luminance

Nous allons nous intéresser, dans un premier temps, à l'évolution des caractéristiques courant-tension-luminance lors de la soumission d'un stress électrique reportées sur la **Figure 87** (a). L'évolution de la caractéristique est typique de ce qu'il est possible de trouver dans la littérature [18], soit une augmentation de la tension d'allumage qui passe de 10 V à 15 V environ. Nous n'avons pas le suivi temporel, comme dans l'étude des structures précédentes, en raison d'un problème d'acquisition durant la manipulation, nous ne nous intéresserons donc pas ici à la cinétique de dégradation. Cependant, nous analyserons comment vont évoluer les modèles trouvés dans le chapitre 2. Nous verrons si les propriétés électriques sont modifiées et si nous observons des modifications des hauteurs de barrières énergétiques lorsque les diodes encapsulées vieillissent.

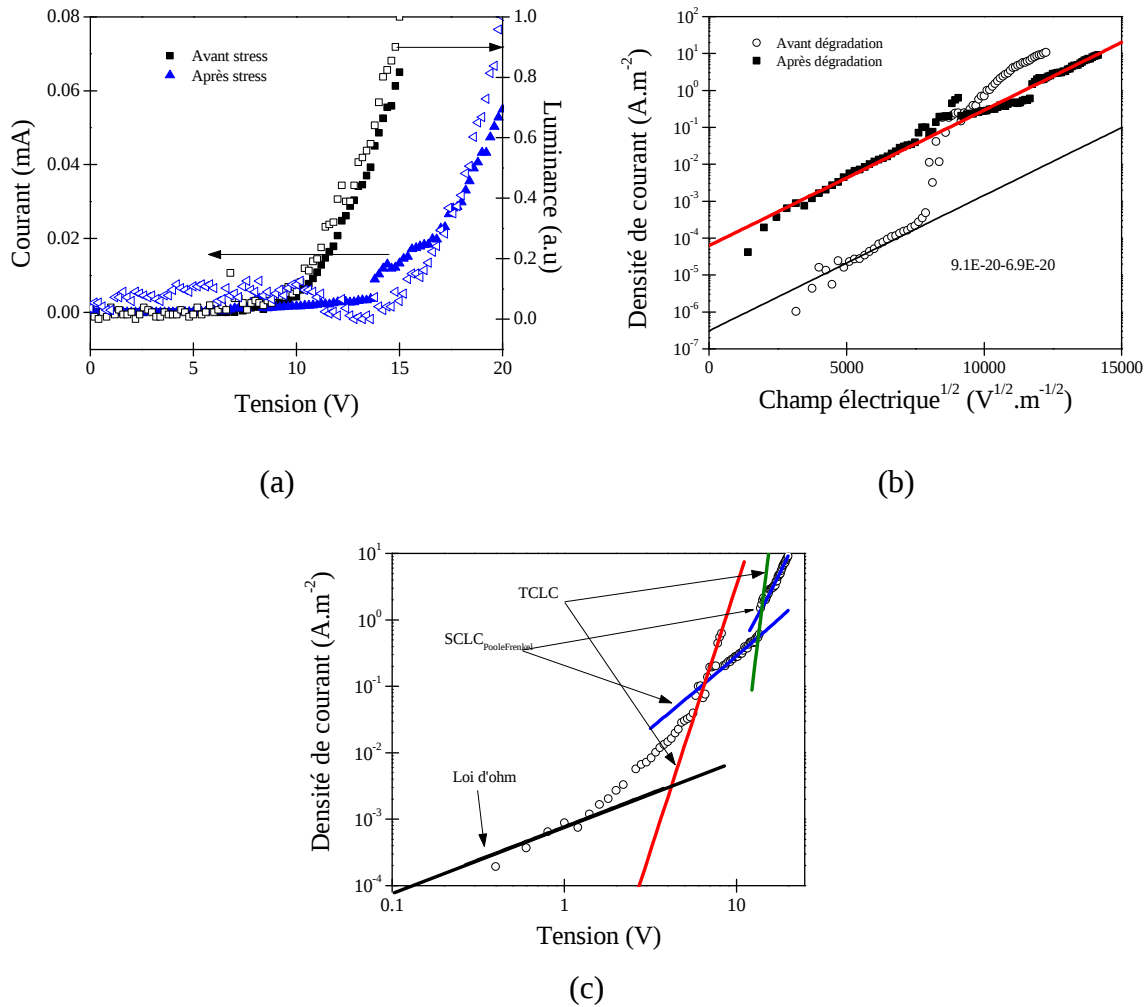


Figure 87 : Evolution des caractéristiques I-L-V après dégradation a) courant en fonction de la tension appliquée b) densité de courant en fonction de la racine carrée du champ électrique et c) en double échelle logarithmique.

La première information que nous pouvons tirer est une modification du modèle thermoélectronique assisté par effet de champ reporté sur la **Figure 87** (b). Une modification de la hauteur de barrière à franchir peut aussi être observée. En effet, nous avons mesuré dans le chapitre 2 une barrière de l'ordre de 0,6 eV, or si nous supposons que nous avons la même permittivité diélectrique, nous trouvons dorénavant une barrière de 0,4 eV, soit une diminution de 0,2 eV. Nous pouvons donc en conclure que le vieillissement a modifié la barrière d'injection d'électrons que nous avons pu déterminer. Nous avons alors mis en cause l'injection des électrons et l'interface entre la cathode et la couche active. Il semblerait donc que cette interface se transforme ce qui peut s'expliquer par le fait que l'Alq3 soit modifié.

Nous avons également observé qu'une injection des charges pouvait se faire par effet tunnel, or nous n'observons plus clairement ce phénomène d'injection des trous par effet tunnel. Par

conséquent, nous ne montrerons pas la courbe représentant la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué. Néanmoins, il n'y a aucune raison que cela ne se produise plus car la diode émet toujours de la lumière, donc il y a bien formation d'excitons et les trous sont injectés.

Il est possible qu'un autre mécanisme masque cet effet tunnel. En effet, nous pouvons voir sur la **Figure 87** (c), en traçant la courbe en double échelle logarithmique, qu'un régime SCLC peut être visible. De plus, dans ce cas, nous pouvons constater qu'il est nettement plus complexe que précédemment. Désormais, deux niveaux pièges sont clairement visibles. Nous pouvons déterminer ainsi deux régimes TCLC pour lesquels nous déterminons des énergies d'activation de pièges principaux de 0,18 eV et 0,51 eV. Ces résultats nous montrent que les paramètres de pièges ont évolué. En effet, par rapport aux paramètres déterminés précédemment, il semblerait que le niveau piège principal soit plus profond. Encore une fois, cela peut s'expliquer par la formation d'une nouvelle espèce dont le niveau piège principal serait proche 0,18 eV. Nous verrons grâce à la spectroscopie de pièges profonds par la charge que nous pouvons expliquer l'évolution des niveaux pièges.

Pour conclure sur l'étude des caractéristiques courant-tension-luminance, pour une structure simple, nous pouvons affirmer que la dégradation intrinsèque de l'Alq3 entraîne des modifications sur les niveaux pièges principaux et modifie la hauteur de barrière d'injection des électrons. Ceci peut être attribué à la modification de l'organisation de l'Alq3 ou de ses ligands, ce qui engendre une augmentation de la tension d'allumage.

III-I.b) Spectroscopie d'impédance

L'évolution des propriétés diélectriques a été examinée sur deux échantillons différents mais apparemment équivalents du point de vue de la performance. En effet, le premier échantillon n'a pas supporté les mesures d'impédance lors de l'application d'une tension continue superposée. Toutefois, nous avons choisi une diode sur le même substrat ayant quasiment les mêmes caractéristiques courant-tension et Q-DLTS. Nous l'avons soumise à un stress électrique dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment, qui consiste à arrêter le stress lorsque le courant mesuré initialement a été divisé de moitié.

III-I.b.1) Evolution du circuit équivalent

Comme dans le deuxième chapitre, nous commençons par l'étude des diagrammes de Bode et par l'établissement du circuit équivalent. Nous constatons que le circuit équivalent est le même que celui que nous avons pu déterminer pour des échantillons neufs. Nous utilisons un

élément de Zarc-Cole en série avec une résistance de contact. Nous avons représenté l'évolution en température des diagrammes de Bode des impédances réelles et imaginaires sur la **Figure 88** (a).

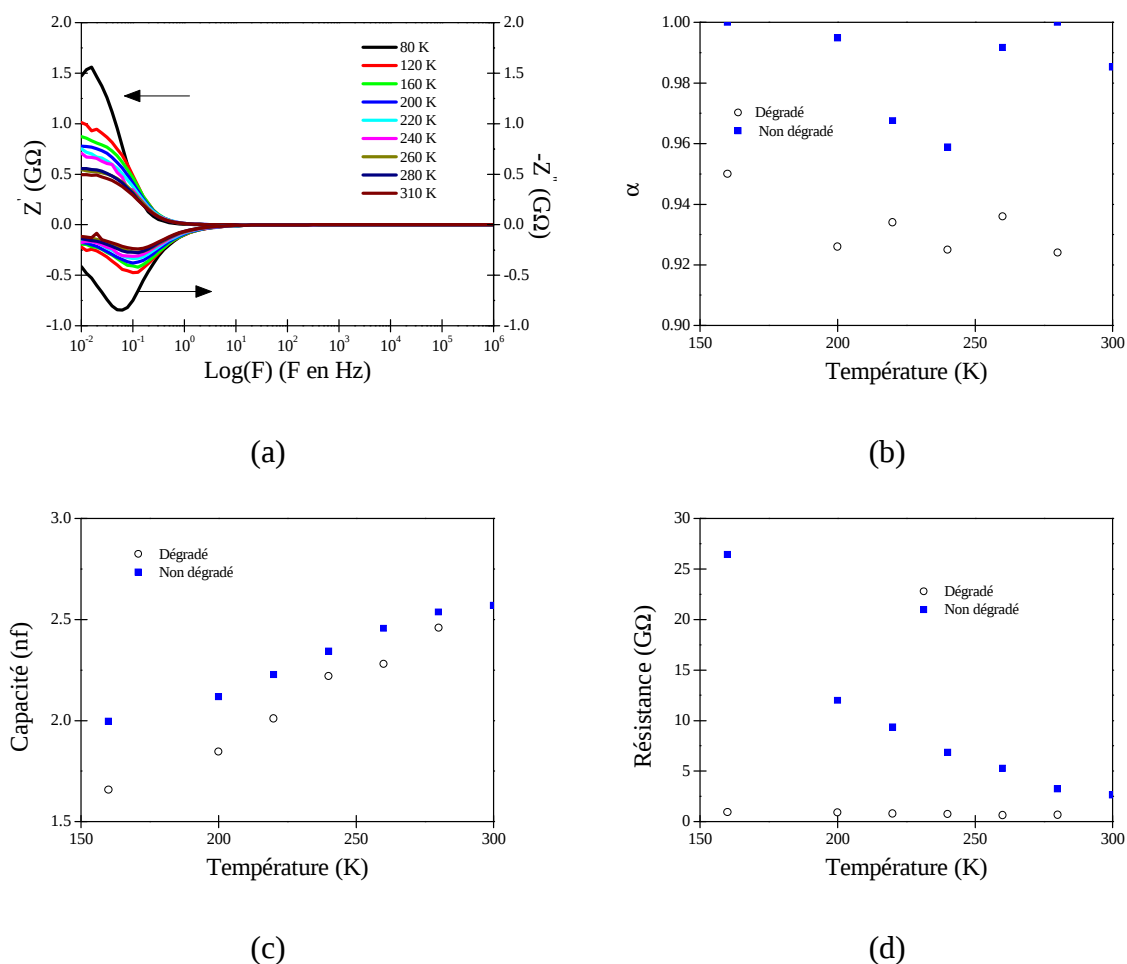


Figure 88 : a) Evolution fréquentielle des parties réelle et imaginaire de l'impédance pour des échantillons dégradés de structure ITO(100 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm) b) Evolution du terme de distribution α c) Evolution de la capacité d) Evolution de la résistance parallèle.

La première information que nous obtenons est une absence de modification apparente du circuit équivalent. Pour essayer de constater les effets d'une polarisation prolongée, nous avons rapporté sur la **Figure 88**(b), (c) et (d) l'évolution des différents paramètres du circuit équivalent, avant et après dégradation. Les constatations pouvant être effectuées sont que les paramètres qui semblent le plus affectés sont la résistance parallèle et le coefficient de distribution. En effet, nous pouvons voir que la capacité varie peu, notamment à température ambiante. Ceci indique que la permittivité diélectrique n'a pas été grandement modifiée. Cependant, nous pouvons voir clairement un écart entre les courbes dégradées et non dégradées du coefficient de distribution. En effet, nous étions plus proches d'un circuit RC avec α proche de 1 lorsque les échantillons étaient fraîchement préparés, et le coefficient

passer à des valeurs proches de 0,92 après dégradation. Cette évolution indique que les couches sont plus désordonnées, ce qui peut traduire le fait que de nouvelles phases ou formes de l'Alq3 se sont créées. Concernant la résistance parallèle, nous pouvons constater une chute assez importante notamment à basse température, ce qui indique que la résistivité de la couche diminue après dégradation. La diminution de la résistance peut être liée à de nombreux phénomènes : de nouvelles phases plus conductrices peuvent se créer, et/ou la réorganisation de la couche peut induire la création de courants de fuite. Nous avons pu voir que lors de la dégradation, la rugosité de la couche augmentait créant des zones de plus faibles épaisseurs notamment dans les zones amorphes. Nous avons également pu observer une cristallisation importante des couches d'Alq3 lors de leur vieillissement, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la rugosité.

III-I.b.2) Evolution de la permittivité diélectrique imaginaire

Une des évolutions principales que nous avons obtenues lors du processus de dégradation des couches d'Alq3 concerne l'évolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative présentée sur la **Figure 89**.

La première différence marquante est la disparition du pic vers 1 Hz qui était présent pour les températures inférieures à 260 K. Nous avons supposé qu'il s'agissait du même phénomène de relaxation qui avait besoin d'être activé thermiquement, car une fois activé, le pic qui semble être indépendant de la température disparaissait. Ici, nous ne l'observons pas mais nous remarquons toujours le phénomène de relaxation avec toutefois une intensité deux fois plus faible. Ceci indique qu'il a dû se produire une modification des interfaces au sein du dispositif. De plus, en estimant l'énergie d'activation de ce phénomène de relaxation, présenté **Figure 89** (d), nous trouvons que l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,44 eV alors qu'elle était de 0,64 eV précédemment. De même, le temps de résidence au sein d'un niveau passe de 6.10^{-13} s à 7.10^{-10} s ce qui indique qu'après dégradation ce mécanisme de relaxation est plus stable.

Nous avons donc un abaissement énergétique de ce mécanisme de l'ordre de 0,2 eV, or si nous comparons avec les mesures I-V, nous pouvons constater que nous avons également trouvé, à partir du modèle d'injection thermoélectronique assisté par effet de champ, que la hauteur de barrière à franchir pour injecter les électrons était abaissée de 0,2 eV. Par conséquent, il est fortement probable que les modifications observées par spectroscopie d'impédance et les caractéristiques I-V soit liées et nous permettent de situer plus précisément

la position de ce mécanisme de relaxation. En effet, nous avons supposé qu'il devait être lié au volume de l'Alq3 et à ses interactions à l'interface avec la cathode.

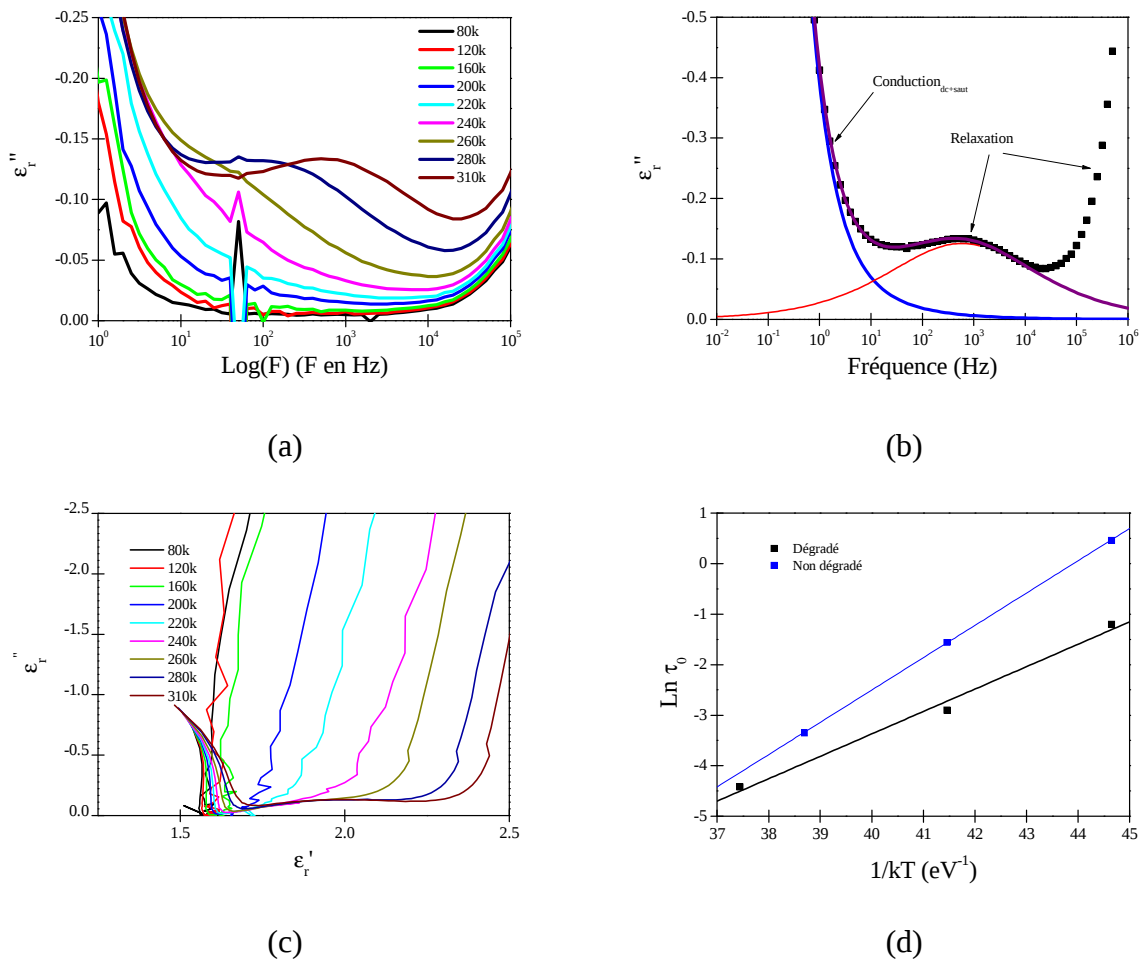


Figure 89 : a) Evolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative en fréquence b) Mécanisme observé à 300 K 0V c) diagramme d'Argand en température d) tracé d'Arrhenius représentant l'évolution de τ en fonction de $1/kT$ pour la structure ITO(100 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm) avant et après dégradation.

Nous pouvons donc confirmer qu'il s'agit bien de l'interaction entre l'Alq3 et la cathode puisque lorsqu'un des phénomènes varie l'autre le suit. Lors de la dégradation, il y a donc une modification des interactions entre l'Alq3 et la cathode qui vont affecter les propriétés électriques. Cela peut s'expliquer par la formation d'une nouvelle espèce majoritaire au sein de l'Alq3 qui va modifier l'interface, mais également par le changement de rugosité de l'Alq3 qui va influencer sur cette interface.

III-I.b.3) Evolution de la capacité

L'étude du circuit équivalent nous a permis d'obtenir des informations sur l'évolution de la capacité de ce circuit. Ainsi, nous avons pu constater qu'elle ne variait que peu avant et après dégradation. Par conséquent, la dégradation ne devrait pas causer de grandes modifications de

l'évolution de la capacité en fonction de la fréquence reportée sur la **Figure 90 a)**. L'évolution du diagramme de Bode de la capacité apparaît très semblable à celui que nous avons pu obtenir sur des échantillons neufs. Pour le vérifier, nous allons tracer l'évolution de la capacité en fonction de la tension continue superposée pour s'assurer s'il s'est produit des modifications (Voir **Figure 90 b)**).

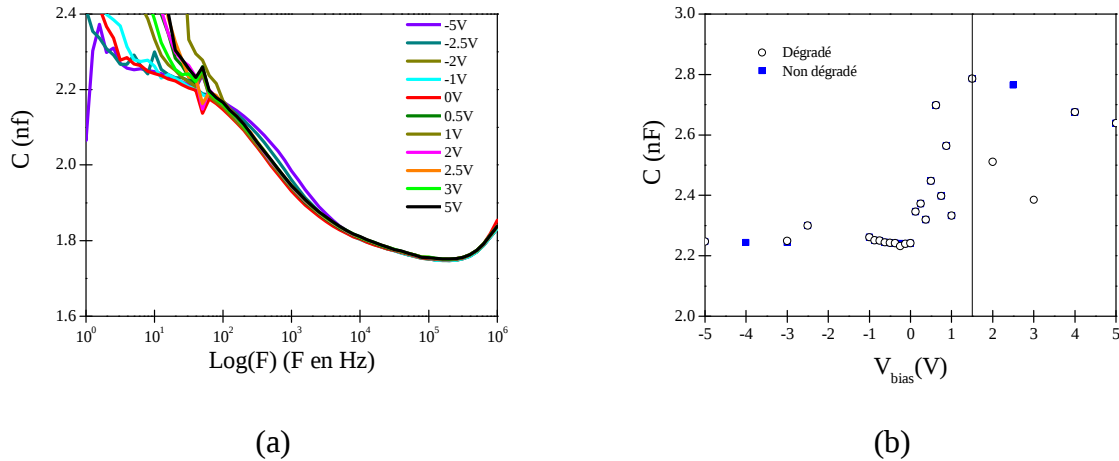


Figure 90 : a) Evolution fréquentielle de la capacité pour les échantillons dégradés b) évolution de la capacité en fonction de la tension continue superposée pour une fréquence de 10 Hz pour des dispositifs neufs et dégradés de structure ITO(100 nm)/Alq3(100 nm)/Ca(30 nm)/Al(100 nm).

Le diagramme C-V indique que la capacité et la tension continue superposée appliquée ne sont pas modifiées lors de la dégradation pour une structure de type ITO/Alq3/Ca/Al. Nous remarquons que le potentiel de bandes plates est de 1.5 ± 0.5 V. Ceci indique que cette valeur est intrinsèque à cette structure. Nous avons déterminé qu'il correspondait à la différence entre les travaux de sortie des électrodes et nous pouvons constater que lors de la dégradation aucune modification du potentiel de bandes plates n'a été observée, donc les travaux de sortie d'électrodes n'ont pas été modifiés. Cette information est très importante, car il est possible que les baisses de performance soient liées à la dégradation des contacts, or cette étude nous permet de montrer que ce n'est pas le cas ici. Comme les électrodes ne sont pas modifiées, cela indique que les modifications sont dues à l'Alq3 uniquement. Par conséquent, nous nous attendons à observer de grandes modifications de l'Alq3 notamment lors de son vieillissement, et nous allons voir si les pièges peuvent être un indicateur de cette évolution.

III-I.c) Q-DLTS

La spectroscopie de pièges profonds par la charge va nous permettre d'apprécier les modifications induites par la soumission d'un stress électrique prolongée sur une diode à base d'Alq3. Ce sera notre première corrélation entre les pièges et les mécanismes de dégradation. Nous avons pu observer de fortes modifications des spectres, par conséquent, il est

indispensable de montrer l'intégralité des données, notamment l'évolution du signal Q-DLTS lors de la variation des temps de charge (**Figure 91 (a)**), de la température (**Figure 91 (b)**) et de la tension (**Figure 91 (c)**) ainsi que la décomposition spectrale (**Figure 91 (d)**).

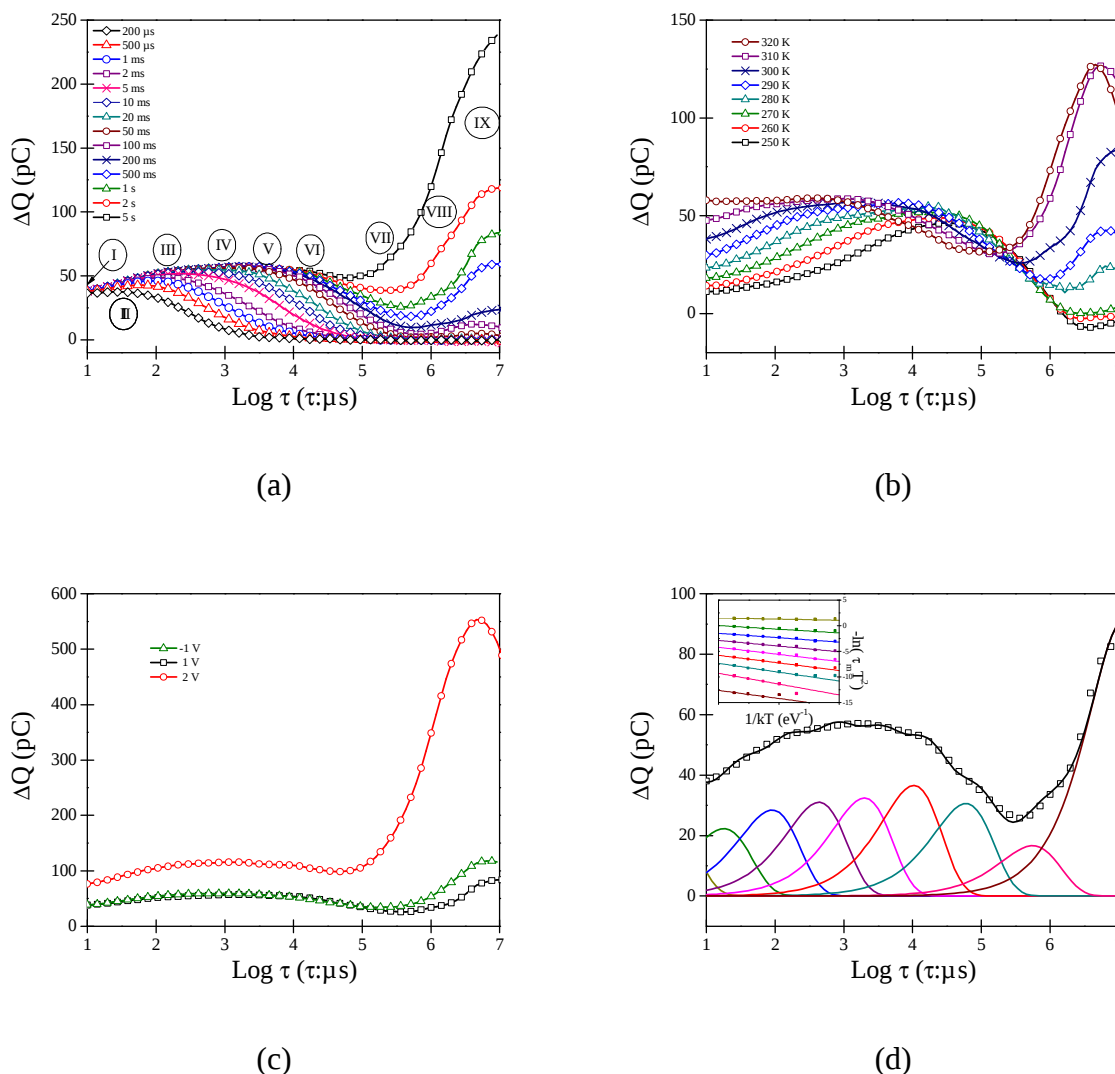


Figure 91 : Evolution des signaux Q-DLTS a) en faisant varier le temps de charge et pour une tension de +1V à 300 K, b) en faisant varier la température pour un temps de charge de 1s à +1V c) en faisant varier le tension de polarisation à 300 K pour un temps de charge de 1s et d) décomposition spectrale de la courbe Q-DLTS obtenue pour un temps de charge de 1s à 300 K et une tension de polarisation de +1V après dégradation.

L'analyse des spectres Q-DLTS indique que de nombreux niveaux sont présents et sont activés thermiquement. Comme dans le chapitre 2 sur cette structure, un massif est présent et un pic plus isolé apparaît. Par conséquent, il est possible que le massif visible soit probablement assez proche de celui que nous avons pu déterminer précédemment. En effet, lors des études de la photo-oxydation des couches minces, nous avons pu constater que de nouvelles phases se formaient et qu'il se produisait des transformations entre les isomères de l'Alq3. Bien que la morphologie ou l'organisation de la couche change, il s'agit du même

matériau et même dans le cas où un ligand serait substitué par un groupement hydroxyle, alors cela ne changerait pas complètement la structure de bandes de l'Alq3. Par conséquent la présence des pièges est liée au volume. De plus, nous pouvons constater que le massif central dépend peu de la polarisation puisque nous assistons à une augmentation de l'intensité globale du massif lorsque la polarisation augmente, donc il doit être lié au volume. A contrario, le pic aux longs temps de relaxation semble dépendre beaucoup de la tension appliquée et doit donc probablement être lié à une des interfaces. Si nous nous rappelons nos observations précédentes, nous avons fait la même conclusion sur l'étude de cette structure non dégradée. Ainsi, nous avons pu déterminer neuf différents niveaux pièges, avec des énergies comprises entre 0,05 eV et 0,4 eV présentant des sections efficaces de capture entre 10^{-20} cm^2 et 10^{-23} cm^2 et des densités à 300 K à un temps de charge de 1 s comprises entre 10^{14} cm^{-3} et 10^{15} cm^{-3} . Nous ne pouvons pas reporter précisément la valeur énergétique du dernier niveau car nous ne disposons pas de suffisamment de points pour pouvoir les déterminer précisément, nous savons uniquement qu'il est plus profond et que son énergie doit être supérieure à 0,42 eV. L'analogie avec les caractéristiques I-V nous suggère qu'il doit être proche de 0,51 eV. L'intégralité des paramètres est reportée dans le tableau ci-dessous.

Pics	Energie d'activation (eV)	Section efficace de capture (cm^2)	Densité (cm^{-3}) à 300 K
I	Indéfini	Indéfini	Indéfini
II	0.14	5.10^{-20}	9.10^{15}
III	0.17	3.10^{-20}	1.10^{15}
IV	0.22	4.10^{-20}	1.10^{15}
V	0.28	8.10^{-20}	1.10^{15}
VI	0.30	3.10^{-20}	1.10^{15}
VII	0.35	3.10^{-20}	1.10^{15}
VIII	0.42	3.10^{-20}	7.10^{14}
IX	>0.42	indéfini	indéfini

Tableau 10 : Paramètres de pièges obtenus pour la structure ITO (100 nm)/Alq3 (100 nm)//Ca (30 nm)/Al (100 nm) dégradé.

Connaissant les nouveaux paramètres de pièges de notre système, nous pouvons dorénavant comparer les spectres afin de voir comment l'application d'un stress électrique prolongé va modifier les niveaux pièges. Nous avons reporté ceci sur la **Figure 92** (a).

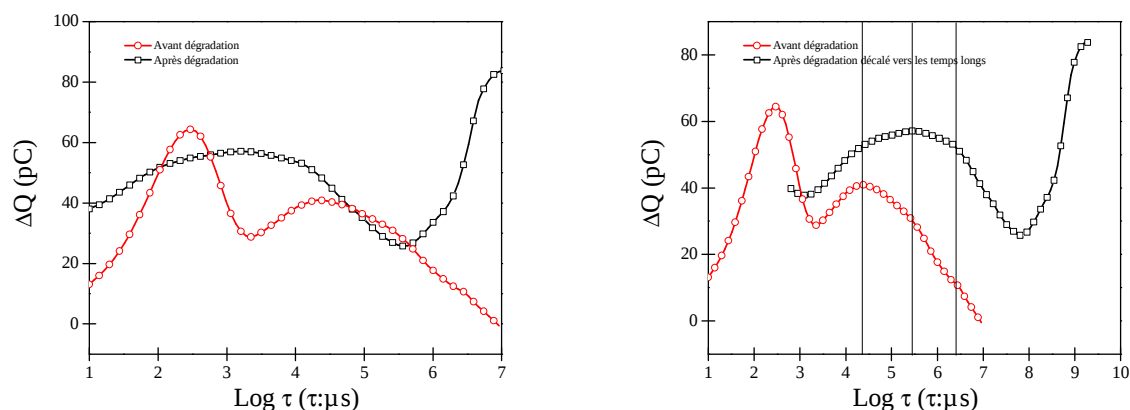


Figure 92 : Comparaison des spectres Q-DLTS obtenus pour une tension appliquée de 1 V à une température de 300 K pour un temps de charge de 1 s et b) mêmes courbes décalées

Visuellement, la première impression est la forte ressemblance du massif central comme précisé précédemment. Pour le vérifier, nous avons décalé le spectre obtenu après dégradation vers les longs temps de relaxation de façon à faire correspondre le premier épaulement. Le résultat est marquant et est présenté sur la **Figure 92** (b). Il est possible de constater que les autres épaulements apparents correspondent parfaitement, ce qui indique que le massif mesuré dans la structure non dégradée et celui de la structure dégradée sont les mêmes. Par conséquent, nos pressentiments sur la nature intrinsèque de ce massif de pièges sont justifiés. En effet, comment est-il possible que nous mesurons les mêmes niveaux pièges avec les mêmes paramètres mais à des temps de relaxation différents ? La réponse a déjà été donnée dans ce chapitre, lors de l'évolution des propriétés I-V durant la dégradation où nous avons déterminé un abaissement de hauteur de barrière de l'ordre de 0,2 eV après dégradation. En effet, si le matériau est modifié cela entraîne des modifications de la position des bandes et notamment de la LUMO. Par conséquent, des niveaux qui étaient profonds deviennent moins profonds si la LUMO est abaissée. Cela indique qu'il s'est produit des modifications importantes au sein du matériau pour qu'il charge suffisamment afin de modifier la position de la LUMO. Ceci peut s'expliquer par la substitution d'un des ligands par un groupement hydroxyle suivi d'une polymérisation des ligands, entraînant la création d'un polymère non émissif qui provoque une extinction de la luminance en raison de la création d'un niveau d'énergie intermédiaire par lequel les excitons peuvent se désexciter [19]. Cette interprétation est plaisante, mais elle est principalement valable dans le cas où les dispositifs sont exposés à l'air ce qui n'est pas le cas ici. Par conséquent, bien que des traces d'oxygène et d'humidité soient présentes, il est peu probable qu'elles soient suffisantes pour provoquer

la polymérisation qui nécessite, d'après le mécanisme réactionnel, la présence d'eau et d'oxygène. La deuxième hypothèse consiste en un changement de configuration de la molécule d'Alq3 durant son vieillissement, se traduisant par la transformation de la forme méridienne vers la forme faciale. En effet, il a pu être démontré que l'écart énergétique est de l'ordre de 0,2 eV entre la forme faciale et la forme méridienne. Aussi, comme la hauteur de la bande interdite n'est pas la même, cela impliquerait également une modification de l'HOMO. Nous pouvons donc convenir que lors de ce processus de dégradation, la position moyenne de la LUMO a été modifiée et abaissée dans le cas où les pièges liés au volume de l'Alq3 sont des pièges à électrons. Pour le quantifier, nous pouvons utiliser la variation mesurée par spectroscopie d'impédance et celle des caractéristiques courant-tension qui indiquent un abaissement de 0,2 eV après dégradation. Cette variation énergétique peut se retrouver sur la position des niveaux pièges, car nous avons déterminé un décalage du même ordre de grandeur en Q-DLTS. Cela nous montre également qu'il est possible de sonder plus profondément la bande interdite et de déterminer la présence de niveaux plus profonds, ce qui est donc bien un paramètre intrinsèque lié à chaque matériau et agit comme une signature. Nous venons de constater qu'il s'agissait probablement des mêmes niveaux pièges, nous pouvons donc comparer leurs évolutions. Nous pouvons voir, que l'intensité Q-DLTS à la même tension a augmenté pour le massif central mais pas uniquement. En effet, d'après la **Figure 92** (b) de nouveaux niveaux plus profonds sont désormais accessibles. De plus, les niveaux intitulés VI et VII deviennent clairement majoritaires et croissent nettement plus rapidement que les niveaux IV et V qui sont toujours présents. Cette évolution nous conforte dans l'idée que chaque niveau est probablement lié à une forme de l'Alq3 et à l'organisation de ses ligands. Cependant, comme ces niveaux sont peu dépendants du sens de polarisation, il est peu concevable qu'ils soient liés à une forme anionique ou cationique de l'Alq3 [20].

III-II- ITO/NPB/Alq3/Ca/Al

Contrairement au cas précédent, nous n'allons pas nous intéresser à l'évolution des caractéristiques courant-tension-luminance. En effet, comme précédemment, il se produit un déclin du courant et une augmentation de la tension de seuil. Nous savons que le courant est limité par la charge d'espace assisté par effet de champ pour les forts champs électriques appliqués, précédé d'un régime où le courant est limité par les pièges. Par conséquent, nous ne discuterons pas de l'évolution du modèle I-V mais nous allons plutôt nous intéresser désormais aux déclins temporels du courant.

III-II.a) *Etude de la cinétique de décroissance du courant*

Les résultats présentés ici ont été obtenus sur les mêmes séries d'échantillons que ceux que nous avons utilisés pour les autres manipulations. En effet, pour l'échantillon utilisé lors des autres études (IV et DLTS), nous n'avons pas réussi à atteindre la condition d'arrêt, à savoir que le courant initial soit réduit de moitié. Par conséquent, nous montrons ici une expérience réalisée sur un autre échantillon qui présentait des performances comparables.

Nous allons ici nous focaliser sur la cinétique de décroissance du courant lors de la polarisation de la diode. Nous utilisons le processus expérimental suivant : nous polarisons la diode, nous laissons quelques minutes l'échantillon relaxé pour qu'il se stabilise en conservant la polarisation, puis nous commençons à mesurer de façon régulière le courant. La mesure est arrêtée lorsque le courant a atteint la moitié de sa valeur initiale. Nous reportons sur la **Figure 93** (a) le type de déclin qu'il est possible d'obtenir. La valeur de courant initiale est plus faible que celle que nous avons pu observer dans le chapitre 2, lorsqu'une tension de 7 V est appliquée. Ceci peut être expliqué par le fait que nous avons déjà effectué les mesures Q-DLTS et des tests I-V ainsi qu'un processus de dégradation entre les deux mesures, ce qui implique une détérioration prématurée du dispositif.

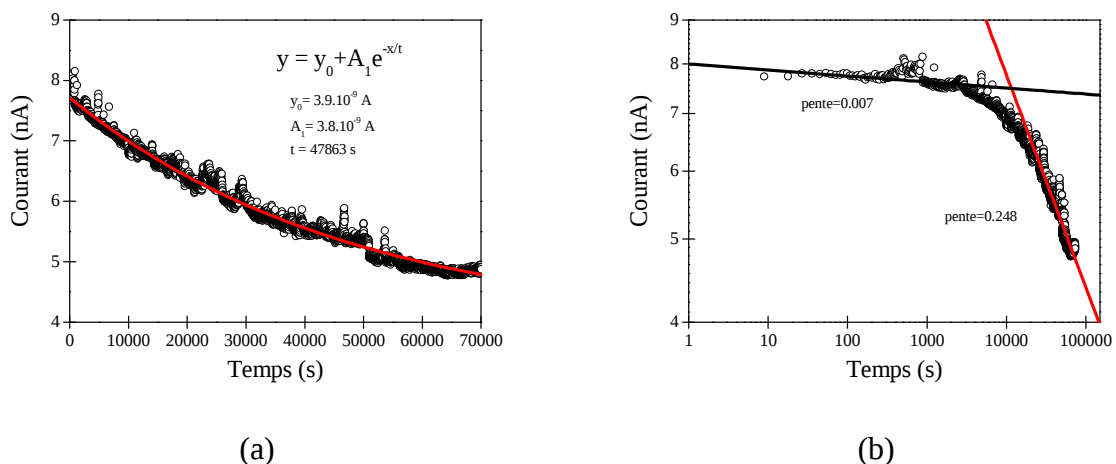


Figure 93 : a) Déclin du courant en fonction du temps et b) en double échelle logarithmique pour une tension de polarisation de 8 V.

Nous pouvons voir que ce type de mesure est assez long. En effet, sur la **Figure 93**, le temps de mesure indique que la manipulation dure environ 24h, en outre, elle présente le désavantage majeur de détruire les échantillons. La mesure présentée ici est la deuxième procédure de dégradation. Nous avons fait le choix de présenter cette mesure car elle est moins bruitée et plus claire. Ce type de déclin peut être traité de plusieurs façons, ce que nous allons tenter d'expliquer. Lors de la première mesure, nous pouvions voir apparaître clairement une zone

transitoire durant laquelle les charges s'accumulent jusqu'à saturation. Ce phénomène peut être apparenté à un phénomène de charge classique d'un condensateur. Comme nous sommes dans une géométrie condensateur plan, et que nous utilisons des couches diélectriques cela paraît logique. Cependant, assez rapidement le courant commence à décroître de façon exponentielle. Cela peut faire penser à un phénomène de relaxation. Or si cela était le cas, nous devrions pouvoir revenir à des valeurs de courant et de tension comparables, et ce n'est pas le cas. Néanmoins, il a pu être démontré, dans certains cas, que cela était possible en imposant une tension inverse durant un temps suffisamment long.

Ce type de déclin a été principalement utilisé pour étudier le déclin de la luminance, qui peut s'apparenter au déclin du courant [21 22]. Nous proposons d'évoquer une théorie qui a été établie pour décrire des anomalies de transport au sein de matériaux désordonnés : la loi de Scher et Montroll [23]. Cette théorie a été élaborée pour permettre l'explication de mesures de temps de vol dont le déclin ne suivait pas des lois classiques. Depuis, cette loi a été reprise de nombreuses fois dans différents matériaux, et il a pu être établi que ce type de transport pouvait être observé dans de nombreuses circonstances [24 25]. Notamment dans le cas de transport par sauts, dans le cas de matériaux très désordonnés et dans le cas des piègeages multiples. En établissant cette loi, Scher et Montroll ont estimé que lors du tracé du logarithme du courant en fonction du logarithmique du temps, deux pentes apparaissaient dont la somme devait être égale à 2. L'intersection de ces deux droites donnait le temps de transit, défini comme le temps que met une charge à traverser la couche active. En mesurant les pentes, nous remarquons que nous ne respectons pas la règle annoncée dans le cas d'un transport dispersif résultant d'une conduction par sauts entre les sites. Par conséquent, comme nous ne respectons pas cette règle, d'après Scher et Montroll, ce n'est pas une preuve de transport dispersif.

Dans notre étude, nous n'effectuons pas de mesure de temps de vol et nous nous situons à une toute autre échelle de temps. De plus, nous sommes ici dans une structure multicouche avec des effets bloquants et des barrières énergétiques à franchir au niveau des interfaces. Nous avons également pu observer que de nombreux pièges étaient présents. Par conséquent, nous pouvons émettre l'hypothèse que nous pouvons observer ce type de comportement. Ceci nous indique qu'il est difficile de considérer que le temps mesuré à l'intersection des deux droites soit un temps de transit pour une charge, mais plutôt un temps caractéristique de la décroissance exponentielle à partir duquel le courant décroît de façon plus importante.

III-II.b) *Spectroscopie d'impédance*

III-II.b.1) *Etude du circuit équivalent*

Les mesures pour ce type de structure ont été assez difficiles comme dans le cas non dégradé. En effet, dans le chapitre 2, nous avons pu conclure que l'introduction de la couche de NPB engendrait une certaine instabilité thermique, ce que nous retrouvons après la soumission d'un stress électrique prolongée. Pour ne pas être trop répétitif, le choix a été fait de ne montrer ici que les comparaisons entre les signaux dégradés et non dégradés. Dans ce but, nous reportons sur la **Figure 94** (a) les diagrammes de Bode obtenus en fonction de la température, ainsi que la comparaison des signaux avant et après dégradation sur **Figure 94** (b).

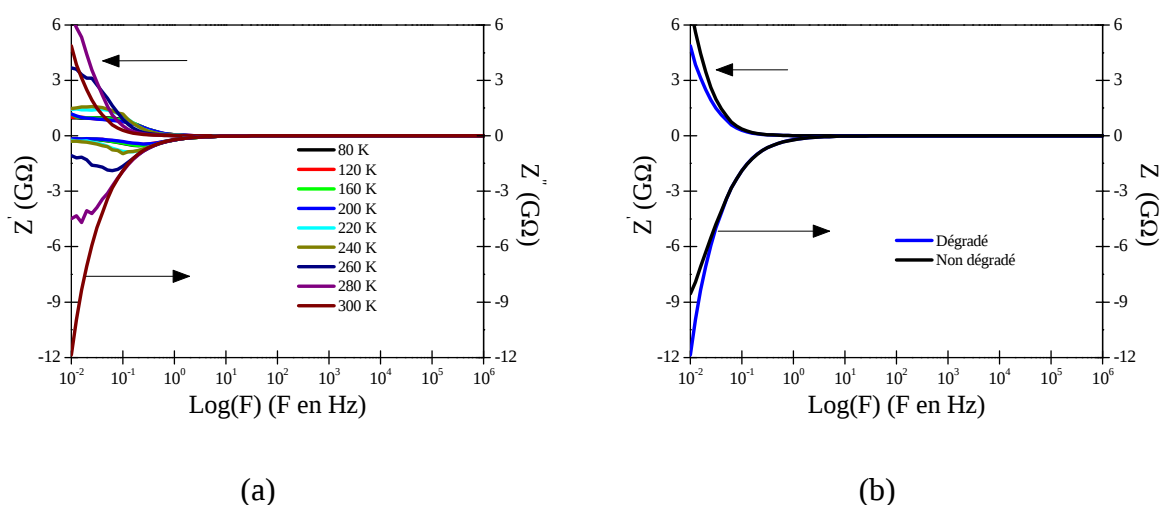


Figure 94 : (a) Evolution des impédances réelle et imaginaire pour des échantillons dégradés en température et (b) comparaison avant et après dégradation.

L'évolution de l'impédance n'a pas été grandement modifiée après dégradation. Nous retrouvons le comportement que nous avons pu observer lors du chapitre 2, à savoir que deux domaines de température peuvent être établis. Dans la région inférieure à 260 K, il se produit un changement brutal qui se traduit par une augmentation rapide de la résistance et de la réactance des dispositifs. Encore une fois, nous avons une évolution inverse du comportement du circuit équivalent entre les diodes de cette structure et celles constituées avec une couche d'Alq3 uniquement. En effet, lors de l'utilisation exclusive de l'Alq3, nous pouvons constater que la résistance diminue lorsque la température augmente, alors que dans ce cas il se produit exactement l'évolution inverse. Par conséquent, le comportement diélectrique dans le cas de multicouches est totalement différent et probablement régi par le comportement de la couche de NPB ou de l'interface entre le NPB et l'Alq3.

Nous n'avons pas observé de changement du circuit équivalent lors du processus de dégradation, mais il se produit tout de même des modifications. En effet, nous pouvons

constater sur la **Figure 94** (b) que la dégradation engendre une diminution de la partie réelle de l'impédance et une augmentation de la partie imaginaire. Cette évolution indique qu'il se produit un décalage vers les basses fréquences lors de la dégradation mais aussi que le système devient plus isolant, conformément aux études qui ont pu être faites sur ce type de structure [26 27].

III-II.b.2) Evolution de la permittivité diélectrique imaginaire et de la capacité

Une erreur de manipulation ne nous a pas permis d'avoir les courbes jusqu'à 320 K comme précédemment. Aussi, il n'est pas possible de déterminer l'énergie d'activation du mécanisme de relaxation observé précédemment. En effet, nous pouvons voir sur la **Figure 95** (a) qu'il commence à apparaître mais pas aussi clairement que dans le cas précédent. Par conséquent, comme la détermination de l'énergie d'activation du mécanisme de relaxation précédente était assez délicate puisqu'elle dépendait fortement du mécanisme de conduction, nous ne tenterons pas de la déterminer ici. Néanmoins, nous pouvons constater sur la **Figure 95** (b) que la partie imaginaire de la permittivité augmente pour l'échantillon dégradé. Ceci indique probablement une variation de l'énergie d'activation du mécanisme de relaxation observé jusqu'à présent, pour chaque structure.

En comparant l'évolution de la permittivité imaginaire, avant et après dégradation (voir **Figure 95** (b)), nous pouvons constater une augmentation du signal à basse fréquence. Nous pouvons voir sur la **Figure 95** (d) que les diagrammes de Bode de la capacité sont très proches. En effet, la seule variation notable concerne la capacité géométrique qui varie peu et passe de 0,71 nF à 0,69 nF après dégradation. Cette évolution peut être due à une erreur de mesure, cependant, nous avons effectué plusieurs mesures et il semblerait que l'écart soit reproductible. Par conséquent, lors de la dégradation la capacité géométrique aurait tendance à diminuer, ce qui peut s'expliquer soit par une diminution de la permittivité relative, soit par une variation d'épaisseur liée à la variation de la rugosité lors du vieillissement de la couche. La variation de la permittivité est également possible et indiquerait que le matériau se modifie pour devenir plus isolant. A basse fréquence nous pouvons remarquer que les capacités sont très proches, donc l'évolution de la partie imaginaire de la permittivité est due aux pertes diélectriques, qui croissent probablement en raison d'une augmentation du phénomène de conduction continue.

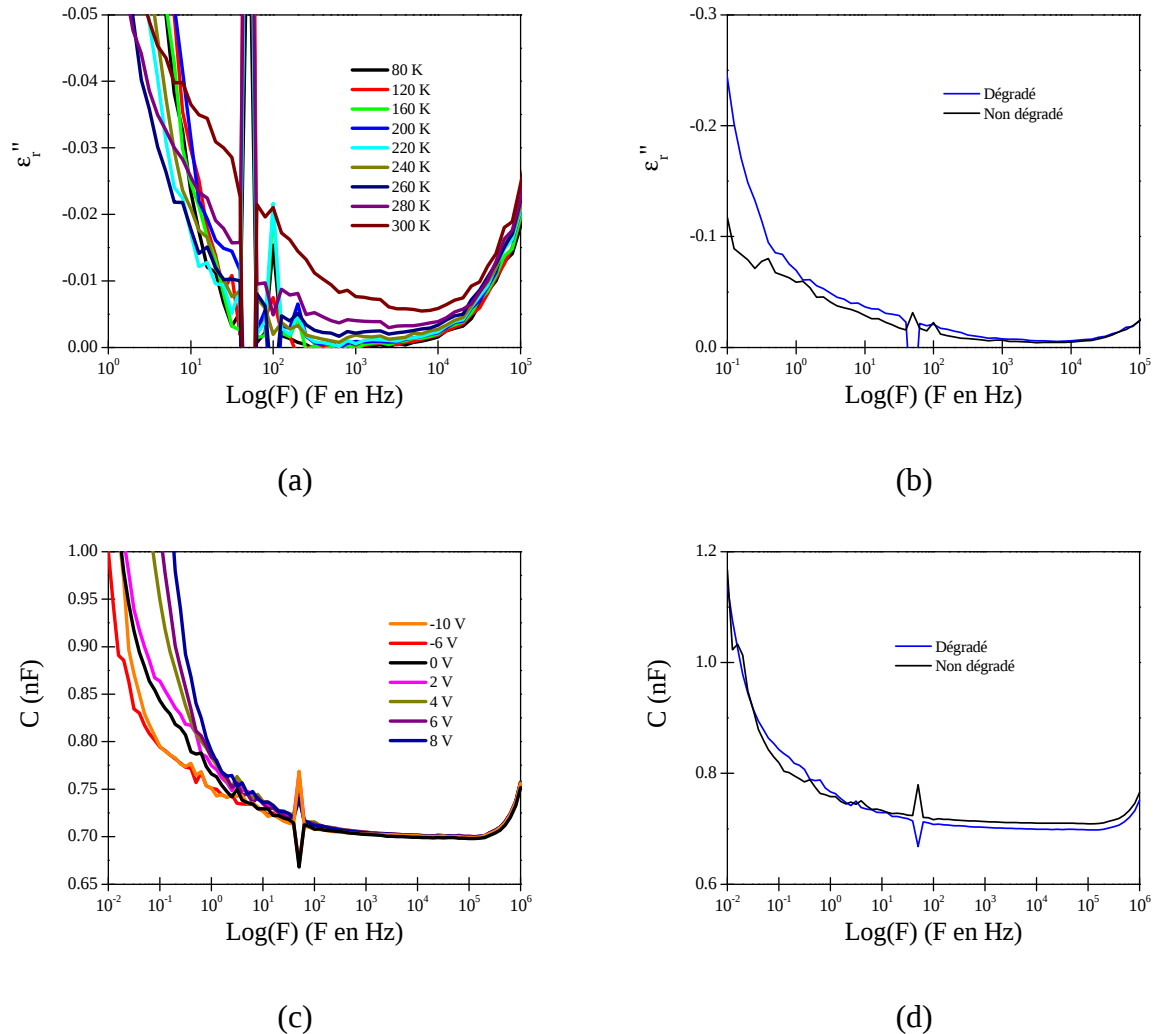


Figure 95 : Evolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative a) en température, b) avant et après soumission d'un stress électrique à 300 K, et diagramme de Bode de la capacité c) en modifiant la tension continu superposé appliquée, d) avant et après dégradation à 300 K.

Cette forte évolution du phénomène de conduction continue va également masquer le mécanisme de relaxation que nous avons déterminé dans le chapitre précédent. Il s'agit d'un élément important, car nous avons observé une diminution considérable des mécanismes de conduction continue dans les dispositifs à partir de 260 K, ce qui pouvait expliquer en partie que les dispositifs fonctionnaient mieux avec une couche de NPB, bien qu'ils soient apparemment très dépendants de la température. Par conséquent, une des altérations s'effectuant durant la dégradation des dispositifs est liée à l'augmentation des pertes diélectriques, probablement provoquée par une désorganisation globale de la couche. Cela est paradoxal car nous avons pu observer clairement la formation de zones cristallines lors du vieillissement des couches. Toutefois, au départ les couches sont complètement amorphes mais homogènes alors qu'en vieillissant, il apparaît des zones d'ordre localisées (ou

agglomérats cristallisés), qui, globalement, vont désorganiser la couche en créant des chemins de conduction différents pouvant induire des fuites.

III-II.c) Q-DLTS

Nous avons constaté que les spectres de spectroscopie de pièges profonds par la charge entre les structure ITO/Alq3/Ca/Al et ITO/NPB/Alq3/Ca/Al étaient très différents du point de vue de l'apparence. Cependant, nous avons déduit de la comparaison des spectres que le signal devait être principalement dû à l'Alq3 et peu au NPB. Or, certains niveaux pièges sont fortement exaltés vers les longs temps de relaxation, laissant suggérer que les niveaux principaux sont liés au volume de l'Alq3 et à leurs interactions avec l'interface entre l'Alq3 et le NPB. Après dégradation, nous avons des spectres Q-DLTS légèrement différents de ceux que nous avons obtenus (Voir **Figure 96** (a)). Par conséquent, pour justifier les décompositions spectrales, nous reportons l'évolution du signal lorsque les temps de charge varient, la température pour un temps de charge fixé et la tension pour une température et un temps de charge donné (Voir **Figure 96** (d)).

Nous pouvons noter que de nombreux pièges sont présents et qu'ils sont également activés thermiquement (Voir **Figure 96** (b)). Un fait intéressant concerne la dépendance en tension du signal (Voir **Figure 96** (c)). En effet, lors de l'augmentation de la polarisation dans le sens direct, nous pouvons constater une augmentation globale de l'intensité des différents niveaux. Par conséquent, cela n'apporte pas d'informations supplémentaires. Néanmoins, lors de la polarisation en sens inverse, nous pouvons constater qu'un niveau semble disparaître et un autre apparaître, pour les temps de relaxation entre 0,5 s et 10 s. Ces niveaux sont donc dépendants du sens de polarisation et suggèrent qu'ils sont liés à des interfaces. En effet, comme la structure n'est pas symétrique, la courbure de bandes et donc l'injection des charges n'est probablement pas la même. Par conséquent, la nature des pièges de ces niveaux semble être différente. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les niveaux qui sont occupés dans le sens inverse sont des pièges à trous, proches de l'interface entre le NPB et l'Alq3 et proches de l'HOMO du NPB et de l'Alq3. En conservant cette piste de réflexion, nous pouvons supposer que les niveaux absents sont des pièges à électrons proches de la LUMO de l'Alq3.

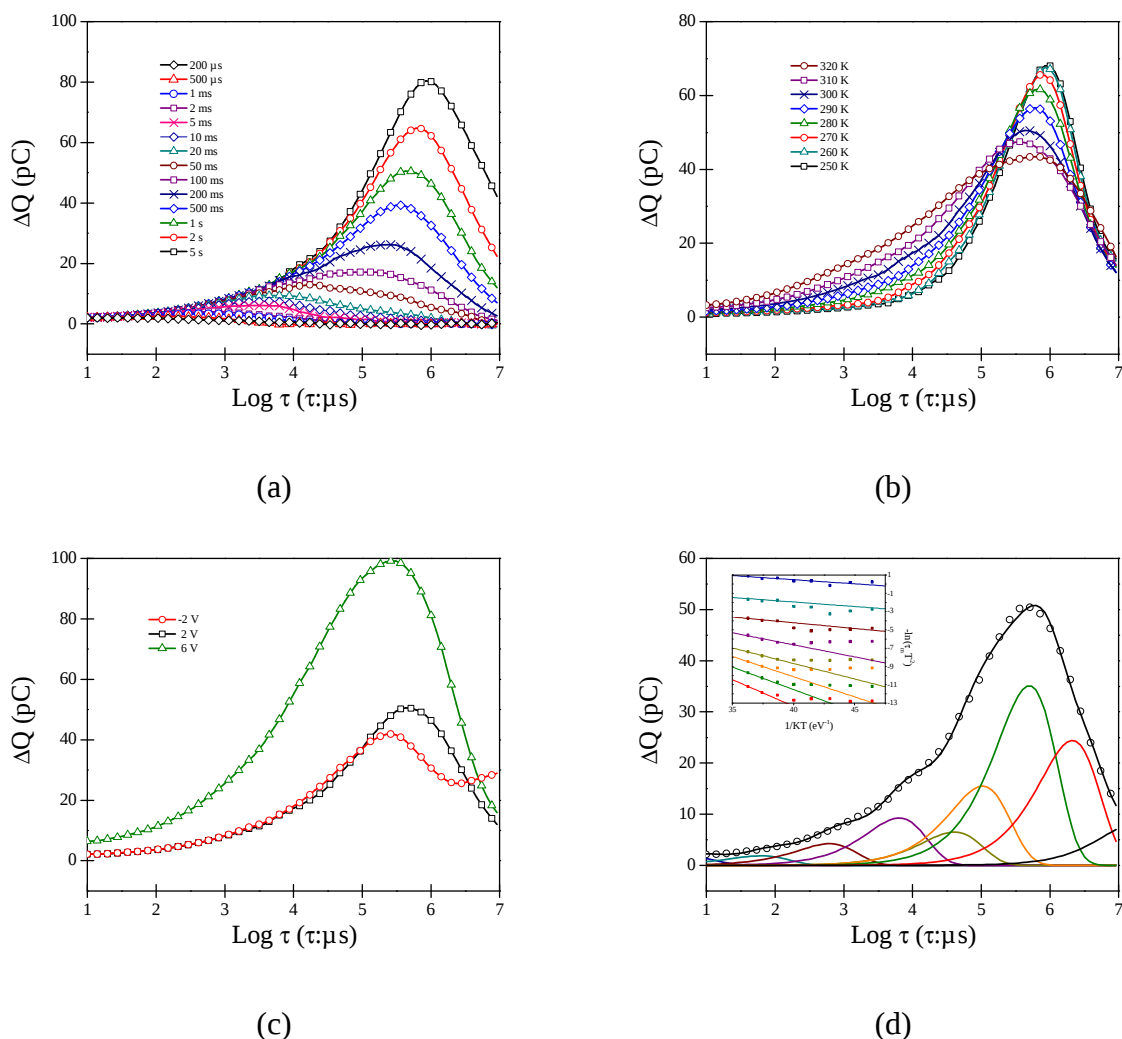


Figure 96 : Evolution des signaux Q-DLTS a) en faisant varier le temps de charge et pour une tension de +2 V à 300 K, b) en faisant varier la température pour un temps de charge de 1 s à +2 V c) en faisant varier la tension de polarisation à 300 K et un temps de charge de 1 s et d) décomposition spectrale de la courbe Q-DLTS obtenue pour un temps de charge de 1 s à 300 K et une tension de polarisation de +2 V après dégradation.

En première approximation, nous pouvons supposer que les niveaux pièges sont les mêmes et que seuls leurs intensités varient. Pour le vérifier, nous avons replacé exactement les niveaux que nous avons trouvés dans la structure non dégradée et nous avons ajusté les contributions, ce que nous avons reporté sur la **Figure 96** (d). Nous pouvons voir que le résultat peut être satisfaisant et qu'il illustre bien le fait que les niveaux pièges sont une propriété intrinsèque des matériaux organiques. Comme nous utilisons la même décomposition, nous ne reporterons pas ici le tableau de valeurs des niveaux pièges, que nous avons pu déterminer dans le chapitre 2, mais nous rappellerons uniquement les valeurs énergétiques entre lesquelles ils sont compris. Les niveaux s'étendent de 0,1 eV à 0,6 eV avec des densités comprises entre 10^{13} cm^{-3} à 10^{14} cm^{-3} pour des sections de capture comprises entre 10^{-18} cm^2 et 10^{-21} cm^2 . Le seul défaut à l'utilisation de la décomposition précédente est un décalage de la

position des bandes lors du vieillissement de l'Alq3 observé auparavant. Par conséquent, bien qu'il soit probablement moins grand, il est sûrement présent ici aussi. Dès lors, la position des niveaux dans la structure dégradée n'est pas exactement la même, ce qui peut expliquer les quelques variations entre les courbes expérimentale et théorique. En effet, si nous supposons que l'intensité du niveau principal ne doit pas changer, alors nous trouvons une distribution très proche de celle présentée mais décalée vers les plus longs temps de relaxation. L'intensité des niveaux suivants est donc amoindrie mais tout de même en nette croissance par rapport aux courbes non dégradées reportées sur la **Figure 97**.

Nous retrouvons un massif principal qui semble avoir été élargi après dégradation et éventuellement accompagné d'un léger décalage, nettement inférieur à celui que nous avons pu observer dans le cas de la structure avec l'Alq3 uniquement. Ce décalage doit encore être corrélé avec celui que nous avons observé, lors de l'étude de la permittivité diélectrique imaginaire, pour ce type de diode.

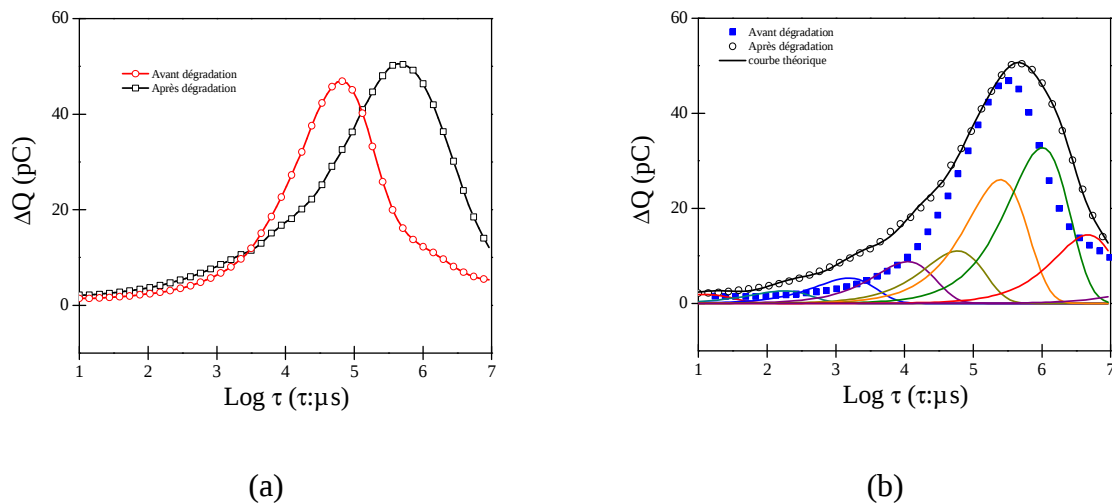


Figure 97 : Comparaison des spectres Q-DLTS obtenus a) avant et après dégradation et b) Mêmes courbes en décalant la courbe obtenue avant dégradation vers les longs temps de relaxation et en ajoutant la décomposition spectrale décalée.

Le décalage se produit dans le sens inverse de celui que nous avons observé dans le cas des diodes monocouches et il montre que les bandes de l'Alq3 ont une certaine dynamique, traduisant les transformations qui se produisent au sein de la couche active. En effet, nous pouvons estimer les valeurs énergétiques des décalages en utilisant la même méthode que pour déterminer la valeur énergétique des niveaux pièges. Nous pouvons ainsi estimer que, dans ce cas, il se produit une variation de la position des bandes de l'ordre de 0,1 eV à 0,2 eV. De plus, l'élargissement suggère que les niveaux présentent un temps de relaxation supérieur à 0,1 s et croissent majoritairement. Il nous est difficile d'affirmer s'il s'agit d'un abaissement de l'HOMO ou d'une augmentation de la LUMO car contrairement à l'étude sur la structure

précédente, nous ne disposons pas d'information nous permettant de l'indiquer. Cette hypothèse de travail implique qu'un niveau initialement présent doit le rester s'il n'y a pas de trop fortes variations de la position des bandes. Ces dernières pouvant être liées à la formation d'une nouvelle espèce ou d'une forme du matériau. La croissance d'un niveau implique donc que son origine est probablement liée à une forme particulière du matériau, qui est peu présente initialement et qui croît lors du vieillissement des couches minces. Par conséquent, les mécanismes de dégradation intrinsèque de l'Alq3 doivent être irréversibles car ils induisent la croissance de certains niveaux pièges. Dans ce cas, un piège peut être l'indicateur d'une forme responsable du déclin des performances.

Cette conclusion peut être considérée en accord avec les observations de Thurzo et al. [28] qui ont suggéré que, lors du processus de dégradation, il se produisait une transformation d'une forme semi-isolante à isolante au sein de l'Alq3, créant une zone de dipôle à l'interface matériau organique/cathode. Par conséquent, dans ce cas, les niveaux que nous apercevons croître doivent être liés soit à cette forme isolante de l'Alq3, soit à la modification de l'interface entre l'Alq3 et la cathode. Une autre explication peut également se trouver dans le phénomène d'hydrolyse de l'Alq3, qui est également cohérent avec la formation d'une phase plus isolante et permet d'expliquer le déclin de luminance, mais aussi des performances [13]. Nous ne pouvons également pas négliger les effets aux interfaces, notamment celle comprise entre la couche d'Alq3 et le NPB. En effet, nous avons pu identifier une forte dépendance de la température des propriétés diélectriques, liée à la création d'une interface active entre le NPB et l'Alq3, ce qui a aussi été observée par Nakano et al. [29]. Ici, nous constatons que les bandes se déplacent dans le sens inverse de celui que nous avons observé dans le cas de la structure monocouche. Par conséquent, nous ne pouvons pas ignorer la présence de la couche de NPB que nous avons jugée instable en température. Dans le chapitre 2, nous avons supposé qu'il était possible que la forme de l'Alq3 à l'interface entre le NPB et l'Alq3 ou entre l'Alq3 et l'ITO, ne soit pas la même. Dans ce cas, cela suggère que la surface sur laquelle est déposé l'Alq3 va influencer sur son organisation et peut expliquer pourquoi nous observons des comportements différents. Ce type de dépendance a pu être démontré par Caruso et al. [30] qui ont montré, par spectroscopie de photoélectron d'ultraviolet, que la surface sur laquelle était déposé l'Alq3 allait favoriser la formation d'un des isomères de l'Alq3. Cette hypothèse est plausible, car il a pu être établi par Gao et al. [31] que la mobilité des porteurs de charges était différente pour les deux formes de l'Alq3, l'un conduirait plutôt les trous et l'autre les électrons. En outre, nous avons observé une dépendance en tension qui

pourrait traduire cet effet, il serait donc possible que les deux pièges principaux soient liés aux deux isomères de l'Alq3.

III-III- ITO/NPB/Alq3/LiF/Ca/Al

Nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus lors de la dégradation du dernier type de structure. Cette structure nous a donné des résultats paradoxaux entre les différentes séries d'échantillons que nous avons pu utiliser. En effet, dans certains, nous avons observé une amélioration des performances et dans d'autres une détérioration, lors de la soumission d'un stress électrique prolongé. Cela indique que l'interface entre l'Alq3 et le LiF est complexe et essentielle dans le fonctionnement des dispositifs. Comme précédemment, nous allons dans un premier temps nous intéresser au suivi temporel du déclin du courant en fonction du temps et à l'évolution des propriétés diélectriques et des niveaux pièges avant et après dégradation.

III-III.a) Evolution cinétique

Le suivi temporel du déclin du courant, durant l'application d'un stress électrique, a pu être traité dans l'étude de la structure précédente. Nous avions une structure qui était déjà fortement abîmée et donc un déclin assez long pour atteindre les conditions d'arrêt, à savoir que le courant initial doit être réduit de moitié. Ici, nous avons des dispositifs plus performants avec des courants relativement élevés. Par conséquent, le déclin est plus rapide que précédemment. Nous avons reporté les résultats sur la **Figure 98**.

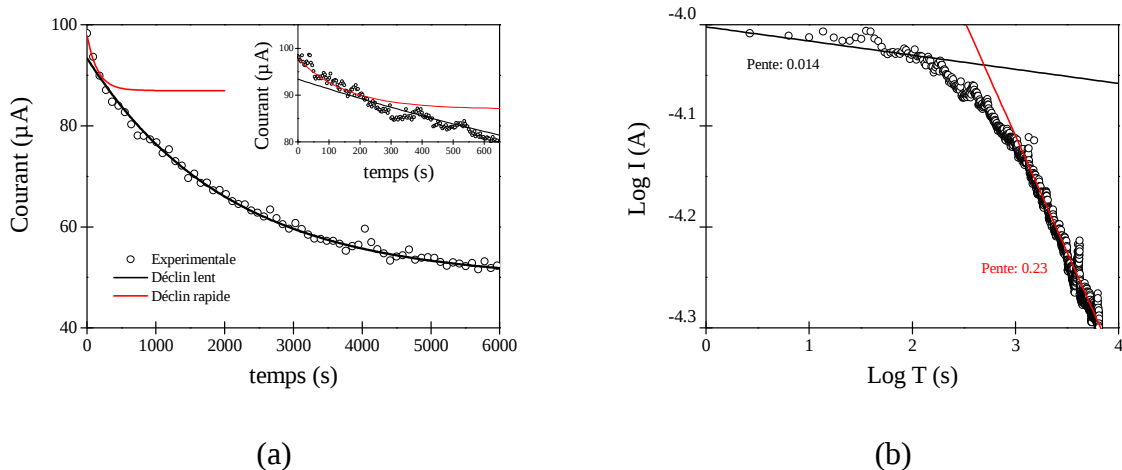


Figure 98 : Déclin du courant en fonction du temps en appliquant une tension continue de 3.2 V (a) en échelle linéaire et (b) en double échelle logarithmique.

Nous avons conservé les deux types de traitements que nous avons utilisés antérieurement. Cependant, dans ce cas, nous ne pouvons pas utiliser une seule exponentielle pour expliquer le déclin du courant en fonction du temps, mais une succession. En effet, nous pouvons noter que nous avons utilisé deux exponentielles avec des temps de déclin plus ou moins rapide.

Il est possible de penser qu'un phénomène de dégradation rapide soit éventuellement réversible. Cela a déjà été suggéré [17], il a pu être montré que l'application d'une polarisation inverse durant un temps relativement long pouvait permettre de revenir aux valeurs de courant initiales. Aussi, s'il s'agit de modifications structurales, elles sont réversibles. Néanmoins, il semble plus plausible que ce phénomène soit lié à des charges aux interfaces.

Cela peut être illustré en utilisant la représentation proposée par Scher et Montroll qui peut traduire également ce comportement. En effet, dans cette représentation, nous pouvons voir clairement le changement de régime dont le temps caractéristique de la décroissance correspondrait à la transition entre les deux types de déclin, que nous avons observés en échelle linéaire. Cette approche est originale, puisqu'elle permet de démontrer que le déclin du courant peut être séparé en différents domaines et que les processus de dégradation doivent être liés à une succession de mécanismes traduisant probablement un changement structural, une désorganisation de la couche ou une modification des interfaces.

III-III.b) Spectroscopie d'impédance

III-III.b.1) Suivi du circuit équivalent

Cette étude est certainement celle qui montre le mieux les difficultés de ce type d'analyse. En effet, lors des mesures de spectroscopie d'impédance, il est nécessaire d'imposer une tension alternative, à laquelle nous pouvons superposer une tension continue. Nous avons pu voir, dès l'étude sur la structure ITO/NPB/Alq3/Ca/Al, que l'ajout de la couche de NPB introduisait une dépendance en température inverse de celle observée dans le cas de la structure monocouche. Nous allons voir que cette manipulation va nous permettre de suivre l'évolution des caractéristiques lors de la détérioration des dispositifs. Nous commençons par suivre l'évolution de l'impédance et donc du circuit équivalent sur la **Figure 99**.

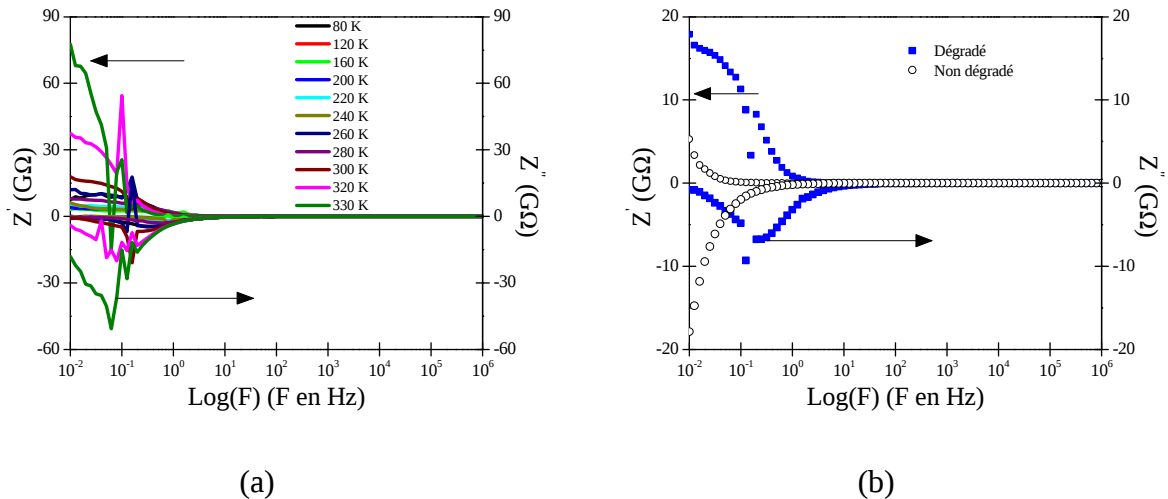


Figure 99 : Evolution des impédances réelle et imaginaire pour des échantillons dégradés (a) en température et (b) comparaison avant et après dégradation.

Nous pouvons constater le même type d'évolution en température de l'impédance, ce qui doit être lié à la modification de l'interface entre l'Alq3 et le NPB ou à la vitrification d'une des couches. Normalement, les températures de transitions vitreuses connues sont nettement supérieures pour ces matériaux, donc cela ne doit pas être le cas. Cependant, ce type de comportement entre l'Alq3 et le NPB a déjà été observé par Xu et al. [32], ils ont proposé un scénario suggérant la formation de plusieurs espèces hydrolysées de l'Alq3 en tenant compte de la formation des cristallites de l'Alq3 et du NPB. Comme nous ne l'observons pas dans le cas des structures monocouches, cela indique que le problème est lié au NPB et à son interface avec l'Alq3. Cependant, en comparant les courbes dégradées et non dégradées, nous pouvons constater qu'il se produit un décalage en fréquence. En effet, après l'application du stress électrique, nous n'avons constaté aucune apparition de composantes, donc le circuit équivalent n'est pas modifié. Cependant, le décalage en fréquence implique qu'il se produit une variation de la capacité et de la résistance. Il est donc possible de supposer que nous ayons plusieurs composantes, mais nous préférons envisager qu'il se produit une modification globale de la couche active. Durant le processus de dégradation, nous observons une chute importante de la capacité et une augmentation importante de la résistance parallèle ainsi que du coefficient de distribution. Par conséquent, lors de la dégradation les dispositifs deviennent plus isolants et désordonnés.

III-III.b.2) Suivi de la permittivité diélectrique imaginaire et de la capacité

Une des évolutions les plus surprenantes est celle que nous allons observer lors de l'étude de la permittivité diélectrique imaginaire en fonction de la température et celle de la capacité en fonction de la tension continue superposée, présentée sur la **Figure 100**.

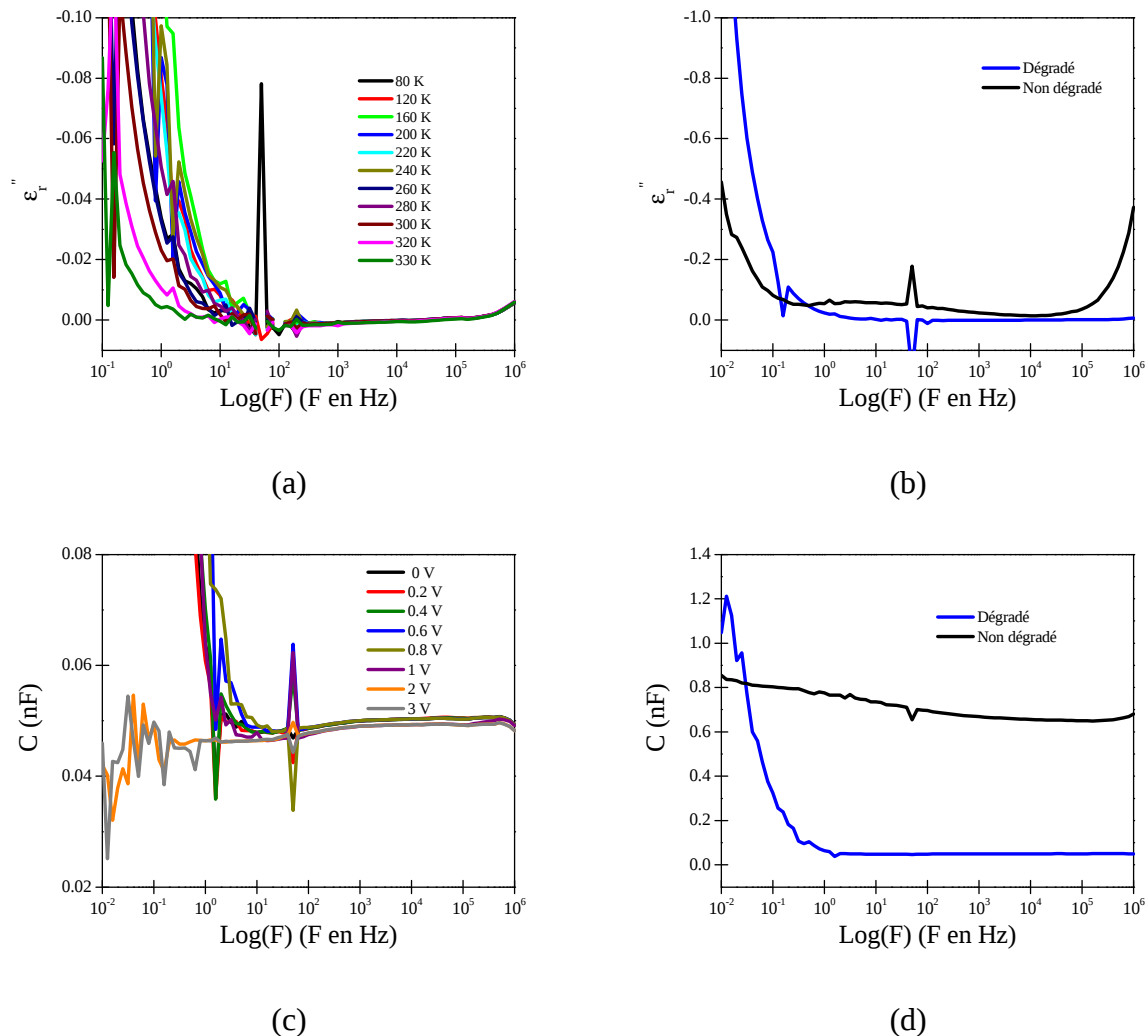


Figure 100 : Evolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative a) en température, b) avant et après dégradation à 300 K, et diagramme de Bode de la capacité c) en modifiant la tension continue superposée appliquée, d) avant et après dégradation à 300 K.

Nous pouvons remarquer qu'il se produit une chute des mécanismes de conduction à basse fréquence lors de l'augmentation de la température. Ainsi, nous observons le même comportement en température de la permittivité diélectrique imaginaire. Cependant, nous n'observons plus de mécanisme de relaxation. En effet, nous pouvons voir clairement sur la **Figure 100** (b) où nous comparons les permittivités imaginaires avant et après dégradation, que nous n'apercevons plus le mécanisme de relaxation observé précédemment, même à plus hautes températures. Par conséquent, la disparition de ce mécanisme de relaxation indique que

s'il est lié à l'interface entre une forme de l'Alq3 et la cathode, alors cette interface est modifiée ou détruite.

Lors de l'application de la tension continue superposée, nous avons observé un phénomène dont nous avons déjà parlé précédemment. En effet, nous pouvons noter sur la **Figure 100** (c) que nous assistons à une diminution de la capacité avant d'apercevoir une forte augmentation du phénomène de conduction continue. Cette diminution de la capacité dans les diagrammes de Bode a été observée et démontrée [33 – 35] comme étant liée à un phénomène de transport dispersif dont le temps de transit va être déterminé lorsque la capacité est minimale. Aussi, nous pouvons estimer que le temps de transit à partir de ces mesures sera de 0,1 s environ dans ce type de structure. Par conséquent, cela indique que l'analyse du suivi temporel du courant lors du processus de dégradation n'est pas, à proprement dit, liée au transport des charges, mais correspondrait plutôt à un temps d'établissement moyen, à partir duquel les diodes vont se dégrader irréversiblement.

Nous pouvons noter également que lors de l'augmentation de la tension de polarisation, nous assistons à une chute de capacité qui traduit la destruction de l'échantillon car il ne conduit plus. Ceci est confirmé lors de la comparaison du diagramme de Bode de la capacité entre l'échantillon dégradé et non dégradé. Nous pouvons remarquer une chute importante de la capacité géométrique. Comme nous sommes dans une géométrie condensateur plan, cela traduit une diminution de la même importance de la permittivité diélectrique relative. Par conséquent, la couche active devient plus isolante. Ceci peut traduire la création d'une zone de charge d'espace, qui va s'opposer à l'injection des charges au sein du dispositif et peut également traduire la baisse de capacité. La seconde hypothèse consiste à suggérer une modification de l'épaisseur de la couche, liée à une augmentation de la rugosité due à la croissance de cristallites.

III-III.b.3) Suivi direct des modifications diélectriques

Les résultats présentés ici sont jugés intéressants en termes d'évolution lors d'un processus de dégradation. Nous les avons obtenus sur les mêmes échantillons que ceux pour lesquels nous avons effectué les mesures de spectroscopie de pièges profonds par la charge. Nous rapportons l'évolution de l'impédance réelle et imaginaire, obtenue en faisant varier la tension continue superposée (Voir **Figure 101**).

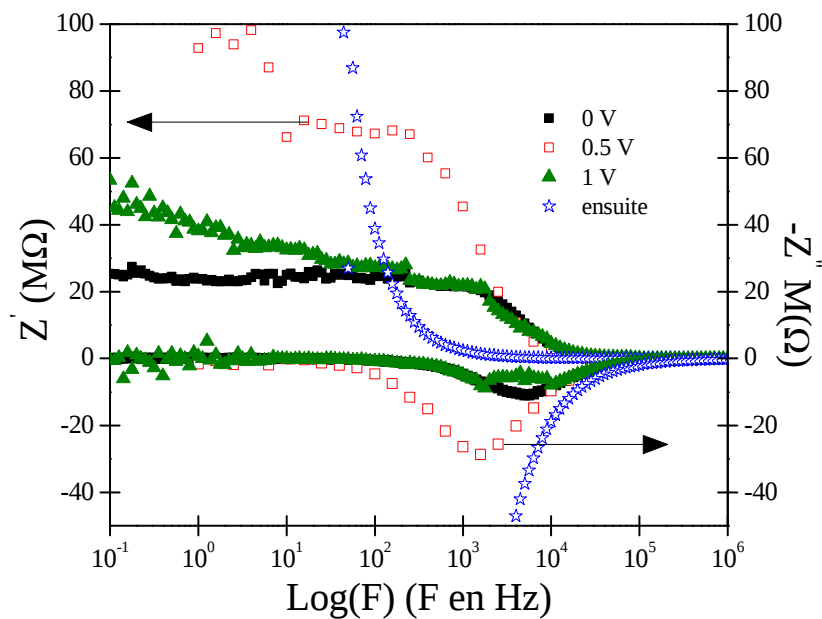


Figure 101 : Suivi des parties réelles et imaginaires de l'impédance lors de l'application de différentes tensions continues superposées montrant l'instabilité et les transformations qui peuvent s'effectuer dans les dispositifs multicouches.

Nous pouvons constater, que pour une tension continue nulle la caractéristique est nette et comparable à ce qu'il est possible de trouver dans la littérature pour des structures similaires. Cependant, dès lors que nous modifions la tension continue superposée appliquée, nous pouvons voir que l'évolution est arbitraire et instable. Après trois mesures, nous pouvons constater que les caractéristiques sont complètement modifiées et ressemblent à ce que nous avons obtenu par la suite et présenté dans cette thèse. Ces observations sont importantes car elles soulignent l'instabilité qu'il peut y avoir au début du fonctionnement des OLEDs à base de NPB et Alq3 et qui peut entraîner leur dégradation irréversible. En effet, cette évolution des caractéristiques peut être due à différents mécanismes : soit il s'agit d'une modification des contacts, liée par exemple à la disparition de pics d'ITO créant des courts circuits au sein des dispositifs, d'où l'augmentation de la résistance et de la réactance; soit il s'agit d'une modification de la couche active. Cependant, il a pu être démontré par Luo et al. [36] que la diffusion de l'indium au sein de la couche active n'était probablement pas la source de la dégradation, mais pouvait mieux expliquer l'instabilité des dispositifs. Il peut également s'agir de la création d'une zone de charge d'espace à l'interface entre les couches, qui va s'opposer à l'injection de charges et donc augmenter l'impédance du dispositif. Cela témoigne bien des difficultés rencontrées lors de ce type d'étude où plusieurs phénomènes plausibles peuvent être présents sans qu'il soit évident d'affirmer ce qui se produit

exactement, car cela dépend du protocole expérimental utilisé et ce sans tenir compte des différences qui peuvent exister dès la fabrication des couches actives.

III-III.c) *Q-DLTS*

Nous présenterons les résultats de spectroscopie de pièges profonds par la charge que nous avons obtenus pour la structure la plus complète. Ici, nous avons pu observer le même type de comportement que pour la structure précédente. Par conséquent, nous ne présenterons pas l'évolution des spectres lors de la variation des temps de charge de la température ainsi que la décomposition, qui est la même que celle que nous avons pu obtenir dans le chapitre 2 pour ce type de structure.

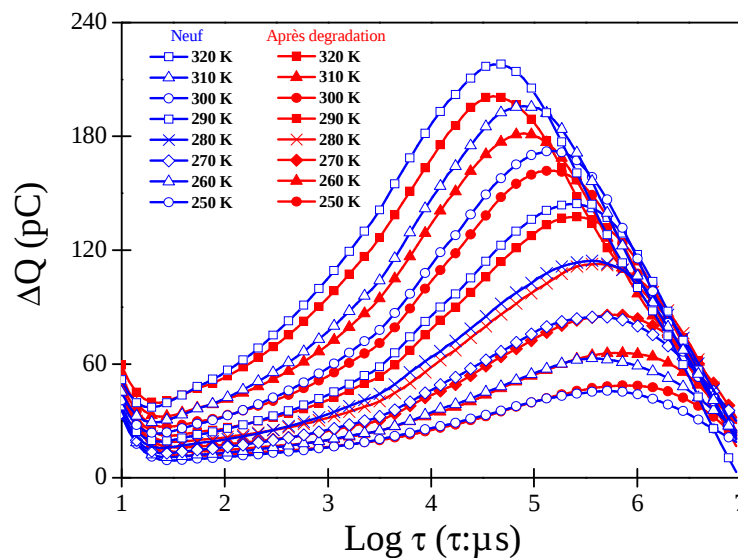


Figure 102 : Comparaison des spectres Q-DLTS obtenus pour des échantillons neufs (en bleu) et après soumission d'un stress électrique prolongé ($V=3,4$ V, $t=6000$ s (en rouge) à une tension de $+2$ V), un temps de charge de 1 s et différentes températures.

Cette fois, nous n'observons pas de modification de la position du spectre par rapport aux temps de relaxation, mais uniquement des variations d'intensité (Voir **Figure 102**). Deux domaines de température peuvent être séparés dans ce cas. Nous avons une évolution différente de l'intensité entre 250 K et 270 K et entre 270 K et 320 K. En effet, en dessous de 270 K nous pouvons constater que le niveau principal change et que l'intensité après dégradation a augmenté. Au dessus de 270 K l'intensité globale du spectre diminue après dégradation. Nous avons donc clairement ici une dépendance en température, qui laisse suggérer que les pièges sont liés aux différentes formes de l'Alq3 ou à l'interface entre le NPB et l'Alq3. En effet, nous avons observé de grandes modifications des propriétés diélectriques des dispositifs et une forte dépendance en température. En spectroscopie

d'impédance, nous avons pu déterminer deux gammes de températures, une gamme au dessus de 260 K et une en dessous. Au dessus de 260 K nous avons pu observer que l'échantillon devenait moins conducteur et que sa résistivité électrique augmentait, ce qui impliquait une retenue plus importante des charges. Ceci peut permettre d'améliorer la formation des excitons et donc d'améliorer les performances d'émission des diodes. De plus, ceci peut aussi limiter le courant et donc diminuer la température de fonctionnement des dispositifs en limitant les pertes par effet Joule.

L'apparition de ce niveau aux basses températures est en accord avec l'évolution que nous avons pu constater dans la structure ITO/NPB/Alq3/Ca/Al, dans laquelle nous avons observé que lors de la dégradation les niveaux aux longs temps de relaxation croissaient fortement. Par conséquent, il semble que, par rapport à nos observations sur les différentes structures, un indicateur de la dégradation concerne ce niveau piège et qu'il doit être un marqueur de la création d'une forme ou phase de l'Alq3. Précédemment, nous avons observé principalement une augmentation de l'intensité à température ambiante, or pour ce type de structure cela semble être l'inverse.

IV- Conclusion

Tout d'abord, concernant l'étude sur le vieillissement des couches minces dans des conditions de stockage différentes, la première conclusion que nous avons pu obtenir concerne la comparaison des différentes couches à leurs états initiaux. En effet, bien que les morphologies apparaissent semblables, nous avons pu remarquer des différences sur les propriétés optiques et électroniques. Nous avons constaté qu'à l'état initial il existait une différence principale sur les clichés FTIR vers 2925 cm^{-1} qui était liée à la différence d'organisation des ligands. Ceci suggère qu'il est difficile de maîtriser l'organisation des couches minces. Ainsi nous avons pu constater que plusieurs formes de l'Alq3 pouvaient coexister et que l'organisation de la couche dépendait fortement du ratio entre les isomères de l'Alq3. La conséquence est le décalage de la position de la bande principale d'émission observée en photoluminescence.

L'organisation des ligands de l'Alq3 a été mise en cause et des simulations ont été faites en utilisant une méthode semi-empirique pour le vérifier. Ainsi, nous avons pu observer que la substitution d'un des ligands hydroxyquinoline par un groupement hydroxyle sur les formes méridienne et faciale, entraînait l'apparition de nouvelles bandes de vibrations dont le décalage pourrait correspondre à ce que nous avons pu observer expérimentalement. Par

conséquent, nous en avons déduit que, lors du vieillissement des couches minces, l'Alq3 s'oxydait pour former l'Alq2OH.

En comparant encore une fois les décalages entre les bandes de vibrations des spectres FTIR, il semblerait que ce soit l'isomère facial de l'Alq3 qui s'oxyde la plus facilement. Cela indique que les deux isomères sont présents initialement dans les dépôts ou qu'il se produit probablement une réorganisation des ligands d'une forme vers l'autre.

Nous avons également pu observer qu'il se produisait un déclin plus rapide des propriétés optiques lorsque les couches minces sont photo-oxydées, ce qui peut s'expliquer par la formation d'un polymère non émissif créé à partir du résidu de l'oxydation de l'Alq3. Dans les autres cas, il semblerait que ce polymère ne se forme pas ou peu, mais que des ligands soient tout de même substitués. Nous avons également observé que les conditions de stockage vont influencer sur l'organisation de la couche et notamment sur la forme sous laquelle la couche peut cristalliser. En effet, nous avons pu observer la formation de cristallites de tailles plus ou moins importantes et de formes très différentes grâce à la microscopie électronique et à la sonde locale. Cela suggère que des centres de nucléation regroupent l'isomère de l'Alq3 qui lui est préférentiel. Par exemple, nous pouvons constater que lors de la photo-oxydation, la forme principale qui se forme ressemble plus à une phase de type α due à la forme méridienne de l'Alq3. Toutefois, nous observons également des bâtonnets qui correspondraient plus à la forme δ . Cependant, cette question de la cristallisation des couches et ce qui la provoque est toujours en suspens et nous ne pouvons actuellement pas expliquer pourquoi certaines formes sont favorisées dans certains cas. Des études [37 38] suggèrent que la cristallisation est induite par la présence d'humidité et par conséquent ne devrait pas être observée dans les dispositifs encapsulés.

Nous avons également pu observer l'apparition d'une nouvelle espèce non identifiée, issue de l'exposition à l'air et à la lumière de films d'Alq3 en utilisant la radiométrie photo-thermique, qui est cohérente avec ce que nous avons pu observer grâce aux mesures spectroscopiques. Nous n'avons pas pu quantifier ses propriétés, mais il semblerait que cette forme ait des propriétés thermiques différentes. Nous avons pu également nous apercevoir qu'elle est présente pour les faibles épaisseurs initialement et ne fait que croître lors du vieillissement.

Ayant obtenu des informations sur la structure, nous pouvons dorénavant nous porter sur l'évolution des propriétés électriques et l'évolution des pièges lors de la soumission d'un stress électrique prolongé. Nous allons séparer les comportements que nous avons obtenus dans le cas des structures multi et monocouche.

La première conclusion que nous avons pu obtenir lors du vieillissement de la structure monocouche concerne l'évolution de ses propriétés diélectriques. En effet, nous avons pu constater que le circuit équivalent n'était pas modifié. Toutefois, nous observons une diminution de capacité et de la résistance parallèle ainsi qu'une augmentation du désordre. De plus, nous avons pu observer que l'énergie d'activation du mécanisme de relaxation, déterminée par spectroscopie d'impédance, et la hauteur de barrière à franchir pour injecter les charges, par un mécanisme d'émission thermoélectronique assistée par champ électrique, étaient abaissées de 0,2 eV environ. De même, la spectroscopie de pièges profonds par la charge nous a montré que l'intensité globale des pièges augmentait après la soumission d'un stress électrique prolongé, mais que le spectre semblait différent. Après analyse, nous en avons déduit que le massif observé était le même, car si nous décalions les spectres il se produisait un très bon accord. Nous en avons déduit que lors du processus de dégradation intrinsèque il se produisait un abaissement de la LUMO de l'Alq3 de l'ordre de 0,2 eV. Pour expliquer cette différence de la position des bandes, nous nous sommes appuyés sur le fait qu'il y avait une différence de l'ordre de 0,2 eV à 0,3 eV sur la position des bandes entre les formes de l'Alq3. Par conséquent, lors du vieillissement de la couche, la forme majoritaire de l'Alq3 change. En effet soit la forme faciale devient majoritaire, soit il s'agit de la formation d'une nouvelle espèce ou d'une nouvelle phase de l'Alq3.

Concernant les dispositifs utilisant le NPB, il semblerait que les évolutions soient différentes. Premièrement, nous avons une dépendance en température qui n'était pas présente dans le cas de la structure monocouche et nous observons ses effets sur les pièges et sur les propriétés diélectriques. Nous avons attribué ce comportement à la modification de l'interface entre le NPB et l'Alq3 au-dessus de 260 K. En se dégradant, il semblerait que les dispositifs multicouches deviennent de plus en plus isolants. Cet effet est fortement accentué dans le cas de l'ajout d'une couche de LiF entre l'Alq3 et la cathode.

Nous avons également suivi temporellement le déclin du courant en fonction du temps et nous avons pu observer que, durant la dégradation, les dispositifs passaient éventuellement par différents régimes décrits par une succession d'exponentielles décroissantes ou que le courant décroissait plus rapidement à partir d'un certain temps caractéristique.

Concernant les pièges, nous pouvons dire qu'il se produit une augmentation globale des niveaux pièges, du moins dans la structure ITO/NPB/Alq3/Ca/Al, avec également une modification de la position des bandes du même ordre de grandeur que celui observé dans la structure monocouche. Nous avons pu utiliser la même décomposition spectrale dans les deux cas de structure multicouche. Néanmoins nous n'avons pas observé de décalage dans le cas où

le LiF est introduit. Cela suggère que le décalage peut être lié à l'interface entre l'Alq3 et la cathode et donc que ces décalages sont liés à une réaction entre le calcium et l'Alq3 qui va permettre de stabiliser la structure. De plus, nous avons pu observer dans le cas de ces structures multicouches que les changements principaux concernaient les pièges profonds avec des temps de relaxations supérieurs à 0.1 s et une modification du niveau principal. Nous observons toujours la même contribution de l'ancien niveau principal mais légèrement amoindrie et il s'est produit à chaque fois une forte croissance du niveau suivant qui était auparavant nettement minoritaire. Par conséquent, ce piège est essentiel dans la compréhension des mécanismes de dégradation et est probablement lié à la création ou à une organisation différente provoquant le déclin des performances dans une utilisation normale des dispositifs.

Nous avons pu supposer que la spectroscopie de pièges profonds par la charge peut donner des informations sur les niveaux présents dans la bande interdite, mais également sur la position des bandes. De plus, nous avons pu interpréter que les massifs principaux de pièges étaient liés aux volumes de l'Alq3 et que chacun de ces niveaux devaient correspondre à une forme de l'Alq3 qui vont ensuite évoluer lors du vieillissement des dispositifs. L'Alq3 subit donc des modifications et la spectroscopie de pièges profonds par la charge nous permet de caractériser les niveaux pièges qui vont être liés à cette forme. Par conséquent, dans ce cas, cette technique nous permet non seulement de quantifier les niveaux pièges, mais également d'obtenir des informations essentielles sur les modifications des structures de bandes.

Ce mouvement de la position des bandes pour ce type de matériau est très important puisqu'il peut permettre également de montrer pourquoi les valeurs de position des bandes sont si différentes. En effet, nous pouvons supposer encore une fois que lors du dépôt toutes les formes sont présentes et que ce sont les contraintes environnementales qui vont faire évoluer l'Alq3 vers une forme ou l'autre. Par conséquent, pour pouvoir espérer contrôler l'organisation des couches de façon reproductible, il apparaît essentiel de maîtriser la forme initiale mais également la forme prise par le matériau lors de son vieillissement. L'oxydation des couches n'est pas le seul mécanisme pouvant expliquer le déclin de la luminance en fonction du temps. En effet, il semblerait que certains pièges puissent agir comme des extincteurs de luminescence, s'ils ne sont pas uniquement dus à la croissance d'une des formes de l'Alq3. Pour limiter l'apparition de pièges lors du vieillissement, il semblerait que l'utilisation du LiF soit une solution à température ambiante. Cependant, apparemment les dispositifs deviennent plus isolants et se détruisent plus vite. L'effet des espèces formées à l'interface Alq3/cathode est donc également une source importante de questions. Certaines

études par simulation [39] ou expérimentale [40] permettent d'estimer quel type d'interactions est le plus stable et d'après Chu et al. cette interface doit être la source de dégradation essentielle [41].

Les mécanismes de dégradation sont complexes et il semble nécessaire de pouvoir les maîtriser. Néanmoins, cette étude nous a permis de voir que la maîtrise exacte des formes de l'Alq3 et du NPB est essentielle pour espérer contrôler les propriétés électriques et que l'utilisation du NPB introduisait une grande instabilité thermique. Toutefois, la présence de toutes les formes au départ rend l'opération complexe. Il serait intéressant de contrôler plus précisément le dépôt et d'effectuer des études de simulation complètes pour essayer de comprendre quelles sont les formes pouvant piéger des charges, afin d'essayer d'empêcher le déclin irréversible de la luminance lors du vieillissement.

V- Références

- [1] M. D. Halls, R. Aroca, *Canadian journal of chemistry*, Vol.76 (1998) p.1730. "Vibrational spectra and structure of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III)".
- [2] M. Amati, F. Lelj, *Chemical Physics Letters*, Vol.358 (2002) p.144. "Are UV-Vis and luminescence spectra of Alq3 [aluminum tris(8-hydroxy quinolate)] δ -phase compatible with the presence of the fac-Alq3 isomer? A TD-DFT investigation".
- [3] A. Degli Esposti, M. Brinkmann, G. Ruani, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.116 (2002) p.798. "The dynamics of the internal phonons tris(quinolin-8-olato) aluminum(III) in crystalline β -phase".
- [4] B. Xu, H. Wang, Y. Hao, Z. Gao, H. Zhou, *Journal of Luminescence*, Vol.122–123 (2007) p.663. "Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material δ -Alq3".
- [5] M. Goswami, P. K. Nayak, N. Periasamy, P. Madhu, *Chemistry Central Journal*, Vol.3 p.15. "Characterisation of different polymorphs of tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium(III) using solid-state NMR and DFT calculations".
- [6] M. Rajeswaran, T. N. Blanton, *Journal of Chemical Crystallography*, Vol.35 (2005) p.71. "Single-crystal structure determination of a new polymorph (ϵ -Alq3) of the electroluminescence OLED (organic light-emitting diode) material, tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3)".
- [7] C. Ghica, M. Grecu, J. Gmeiner, V. Grecu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol.7 (2005) p.2997. "Microstructural characterization of polycrystalline Alq3 grown by sublimation".
- [8] M. Nandagopal, M. Mathai, F. Papadimitrakopoulos, M. Utz, *MRS Online Proceedings Library*, Vol.771 (2003) p.L7.9. "Characterization of Isomers in Solid Aluminum tris-(Quinoline-8-olate) by ^{27}Al NMR".
- [9] M. Utz, C. Chen, M. Morton, F. Papadimitrakopoulos, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.125 (2003) p.1371. "Ligand Exchange Dynamics in Aluminum Tris-(Quinoline-8-olate): A Solution State NMR Study".
- [10] F.-H. Kao, K.-Y. Lin, D.-J. Jan, S.-J. Tang, C.-C. Yang, C.-H. Lin, J.-M. Yeh, K.-C. Chiu, *Journal of Crystal Growth*, Vol.357 (2012) p.9. "Re-condensation and decomposition of Tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum in a vapor transport ampoule".
- [11] F. Papadimitrakopoulos, X.-M. Zhang, D. L. Thomsen, K. A. Higginson, *Chemistry of materials*, Vol.8 (1996) p.1363. "A chemical failure mechanism for aluminum (III) 8-hydroxyquinoline light-emitting devices".
- [12] G. Baldacchini, T. Baldacchini, A. Pace, R. B. Pode, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol.8 (2005) p.J24. "Emission Intensity and Degradation Processes of Alq3 Films".

- [13] J. E. Knox, M. D. Halls, H. P. Hrachian, H. Bernhard Schlegel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.8 (2006) p.1371. "Chemical failure modes of AlQ3-based OLEDs: AlQ3 hydrolysis".
- [14] M. Muccini, M. A. Loi, K. Kenevey, R. Zamboni, N. Masciocchi, A. Sironi, *Advanced Materials*, Vol.16 (2004) p.861. "Blue Luminescence of Facial Tris(quinolin8olato)aluminum(III) in Solution, Crystals, and Thin Films".
- [15] H. Bi, H. Zhang, Y. Zhang, H. Gao, Z. Su, Y. Wang, *Advanced Materials*, Vol.22 (2010) p.1631. "Fac-Alq3 and Mer-Alq3 Nano/Microcrystals with Different Emission and Charge-Transporting Properties".
- [16] B. Xu, H. Wang, Y. Hao, Z. Gao, H. Zhou, *Journal of Luminescence*, Vol.122–123 (2007) p.663. "Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material δ -Alq3".
- [17] F. So, D. Kondakov, *Advanced Materials*, Vol.22 (2010) p.3762. "Degradation Mechanisms in Small-Molecule and Polymer Organic Light-Emitting Diodes".
- [18] A. Cester, D. Bari, J. Framarin, N. Wrachien, G. Meneghesso, S. Xia, V. Adamovich, J. J. Brown, *Microelectronics Reliability*, Vol.50 (2010) p.1866. "Thermal and electrical stress effects of electrical and optical characteristics of Alq3/NPD OLED".
- [19] F. Papadimitrakopoulos, X.-M. Zhang, *Synthetic Metals*, Vol.85 (1997) p.1221. "Environmental stability of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq3) and its implications in light emitting devices".
- [20] S. Scholz, B. Lüssem, K. Leo, *Applied Physics Letters*, Vol.95 (2009) p.183309. "Chemical changes on the green emitter tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminum during device aging of p-i-n-structured organic light emitting diodes".
- [21] G. Baldacchini, T. Baldacchini, A. Pace, R. B. Pode, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol.8 (2005) p.J24. "Emission Intensity and Degradation Processes of Alq [sub 3] Films".
- [22] C. Féry, B. Racine, D. Vaufrey, H. Doyeux, S. Cinà, *Applied Physics Letters*, Vol.87 (2005) p.213502. "Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes".
- [23] H. Scher, E. W. Montroll, *Physical Review B*, Vol.12 (1975) p.2455. "Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids".
- [24] R. Zallen, *Wiley*, (1998) "The Physics of Amorphous Solids".
- [25] A. Tyutnev, R. Ikhsanov, V. Saenko, E. Pozhidaev, *Chemical Physics*, Vol.404 (2012) p.88. "Analysis of the carrier transport in molecularly doped polymers using the multiple trapping model with the Gaussian trap distribution".

- [26] S. Nowy, W. Ren, A. Elschner, W. Lövenich, W. Brütting, *Journal of Applied Physics*, Vol.107 (2010) p.054501. "Impedance spectroscopy as a probe for the degradation of organic light-emitting diodes".
- [27] H.-W. Rhee, K. Sik Chin, S. Young Oh, J.-W. Choi, *Thin Solid Films*, Vol.363 (2000) p.236. "Application of impedance technique to OLED".
- [28] H. M. I Thurzo, *Synthetic Metals*, Vol.156 (2006) p.1108. "Inhomogeneous transport property of Alq3 thin films: Local order or phase separation?".
- [29] Y. Nakano, *MRS Online Proceedings Library*, Vol.1212 (2009) p.S03.01. "Intrinsic Degradation in Alq3-Based OLEDs Probed by Deep-Level Optical Spectroscopy".
- [30] A. N. Caruso, D. L. Schulz, P. A. Dowben, *Chemical Physics Letters*, Vol.413 (2005) p.321. "Metal hybridization and electronic structure of Tris(8-hydroxyquinolato)aluminum (Alq3)".
- [31] H. Gao, H. Zhang, H. Zhang, Y. Gen, Z.-M. Su, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol.115 (2011) p.9259. "Theoretical Study of Isomerism/Phase Dependent Charge Transport Properties in Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III)".
- [32] M. S. Xu, J. B. Xu, H. Z. Chen, M. Wang, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.37 (2004) p.2618. "Nanoscale investigation of moisture-induced degradation mechanisms of tris (8-hydroxyquinoline) aluminium-based organic light-emitting diodes".
- [33] S. W. Tsang, S. K. So, J. B. Xu, *Journal of Applied Physics*, Vol.99 (2006) p.013706. "Application of admittance spectroscopy to evaluate carrier mobility in organic charge transport materials".
- [34] S. Berleb, W. Brütting, *Physical Review Letters*, Vol.89 (2002) p.286601. "Dispersive Electron Transport in tris(8-Hydroxyquinoline) Aluminum (Alq3) Probed by Impedance Spectroscopy".
- [35] D. Poplavskyy, F. So, *Journal of Applied Physics*, Vol.99 (2006) p.033707. "Bipolar carrier transport in a conjugated polymer by complex admittance spectroscopy".
- [36] Y. Luo, H. Aziz, Z. D. Popovic, G. Xu, *Journal of Applied Physics*, Vol.101 (2007) p.034510. "Degradation mechanisms in organic light-emitting devices: Metal migration model versus unstable tris(8-hydroxyquinoline) aluminum cationic model".
- [37] H. H. Fong, S. K. So, *Journal of Applied Physics*, Vol.98 (2005) p.023711. "Effects of nitrogen, oxygen, and moisture on the electron transport in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum".
- [38] H. Aziz, Z. Popovic, S. Xie, A.-M. Hor, N.-X. Hu, C. Tripp, G. Xu, *Applied Physics Letters*, Vol.72 (1998) p.756. "Humidity-induced crystallization of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices".

-
- [39] A. Curioni, W. Andreoni, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.121 (1999) p.8216. "Metal–Alq₃ Complexes: The Nature of the Chemical Bonding".
- [40] R. Q. Zhang, W. C. Lu, C. S. Lee, L. S. Hung, S. T. Lee, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.116 (2002) p.8827. "Metal/Alq [sub 3] interactions in organic light emitting devices: The different roles of Mg, Al, and Li atoms".
- [41] T.-Y. Chu, Y.-H. Lee, O.-K. Song, *Applied Physics Letters*, Vol.91 (2007) p.223509. "Effects of interfacial stability between electron transporting layer and cathode on the degradation process of organic light-emitting diodes".

Conclusion générale

Ce manuscrit aura eu pour but de montrer comment la dégradation des diodes électroluminescentes organiques pouvait s'opérer. Pour ce faire, nous avons dû dans un premier temps établir les bases qui allaient nous permettre de voir comment l'application d'un stress électrique prolongé ou les conditions de stockage des échantillons allaient modifier les propriétés initiales.

Ainsi, nous avons tenté de caractériser et de comprendre au mieux comment vieillissaient les films d'Alq3 en suivant l'évolution de leurs propriétés optiques, électroniques, électriques et thermiques. Nous avons pu déterminer les mécanismes d'injection de charges et de conduction qui vont gouverner le fonctionnement des dispositifs et quantifier les mécanismes de relaxation ainsi que les pièges qui y sont présents lorsque les échantillons sont fraîchement préparés. En comparant les résultats avec ceux obtenus précédemment, nous avons pu déterminer que la dégradation des dispositifs allait provoquer une diminution de la hauteur de barrière à franchir par les électrons. Ceci est probablement induit par une modification de la position de la LUMO de l'Alq3 lors de son vieillissement, ce qui pourrait traduire l'évolution d'une forme de l'Alq3 vers une autre ou une modification de l'interface entre l'Alq3 et la cathode. L'utilisation des mesures électriques pour démontrer ce type de phénomène est assez originale et il pourrait être intéressant de compléter nos résultats avec des mesures de spectroscopie de photoélectron ultraviolet ou de microscopie à sonde de Kelvin, pour obtenir des informations sur la structure de bande dans le but de valider nos interprétations. Concernant le vieillissement des couches minces, les mécanismes sont complexes, variés et dépendent fortement de leur état initial, difficilement maîtrisable. Nous avons pu séparer deux types de dégradation : l'oxydation qui semble dégrader rapidement les échantillons, probablement par des mécanismes à plusieurs étapes et la seconde la cristallisation qui semble être inévitable.

La première étape est commune à toutes les couches et provoque la substitution d'un des ligands de l'Alq3 par un groupement hydroxyle. Le résidu de l'oxydation peut ensuite polymériser en présence d'oxygène et de lumière, ce qui aura pour conséquence de dégrader encore plus rapidement les performances des films. Le deuxième constat que nous avons pu faire est une augmentation de la rugosité, qui peut être due à la formation d'excroissances pouvant être liées à la présence d'eau ou à la création de centres de nucléation autour desquels vont cristalliser une forme dédiée de l'Alq3 ou une de ses formes substituées. Par conséquent, pour pouvoir espérer maîtriser le vieillissement des dispositifs, il est nécessaire de maîtriser les conditions initiales et notamment les ratios entre les formes faciale et méridienne.

Une étude de simulation complète, la plus précise possible, sur l'organisation des ligands et les formes de l'Alq3 qui peuvent se former paraît indispensable pour comprendre si les centres de nucléation sont dus aux impuretés ou uniquement à une modification inévitable des formes de l'Alq3.

L'étude de différentes structures nous a permis de mettre en cause certaines interfaces et notamment celles entre l'Alq3 et le NPB. En effet, nous avons constaté que l'utilisation du NPB permettait d'améliorer les performances des diodes, mais réduisait aussi considérablement leur stabilité en température. Nous en avons déduit que cela pouvait être lié à la création d'une couche à l'interface entre ces matériaux ou à un changement de phase du NPB. Par conséquent, il semblerait judicieux par la suite de mener une étude complète sur des dispositifs de structure ITO/NPB/Ca/Al et d'effectuer une étude structurale, électronique, optique et thermique comme nous avons pu le faire, dans cette thèse, pour l'Alq3. L'amélioration des dispositifs devra passer par cette étude pour comprendre si l'instabilité en température et l'augmentation de résistivité dans des dispositifs de type ITO/NPB/Alq3/Ca/Al est due à l'interface entre les couches, à leur vieillissement ou à leur organisation. En effet, lors du vieillissement, nous observons des comportements très différents de ceux que nous avons pu observer pour des structures monocouches. Par conséquent, nous ne pouvons pas incriminer la couche ou l'interface. Cependant, nous pouvons voir que dans les structures multicouches, nous observons une augmentation importante du caractère isolant des dispositifs. Nous avons pu attribuer cela à la modification de l'interface NPB/Alq3 lors du vieillissement des dispositifs ou à la création d'une phase plus isolante des matériaux.

Nous avons également pu déterminer que les pièges allaient jouer un rôle important lors de la dégradation, car nous avons pu observer une augmentation importante de leur densité lors du vieillissement des dispositifs pour les structures ITO/Alq3/Ca/Al et ITO/NPB/Alq3/Ca/Al à température ambiante et pour des températures inférieures pour les dispositifs de type ITO/NPB/Alq3/LiF/Ca/Al. Cette augmentation de la densité de pièges indique que de nouveaux centres de recombinaison sont créés et peuvent donc soit piéger des charges qui ne formeront pas d'excitons, soit agir comme des centres de recombinaison et donc également diminuer les performances des diodes. La spectroscopie de pièges profonds par la charge nous a permis d'identifier des massifs que nous avons attribués au volume de l'Alq3 et nous en avons déduit que chaque piège devait être lié à une forme de l'Alq3 ou à un de ses substituants. En effet, lors du vieillissement, nous avons observé principalement la croissance d'un niveau de piège qui a pu être attribué à la création d'une phase isolante ou qui pourrait être lié également à la modification de l'Alq3 d'une forme vers une autre. Si les transitions

entre formes et phases sont indéniables, il existe des contradictions dans la littérature et la question est toujours en suspend. C'est pourquoi, une étude théorique semble indispensable afin d'expliquer l'origine des modifications de la structure de bandes.

La quantification des propriétés thermiques de couches minces nanométriques a probablement été une des plus grandes difficultés que nous avons rencontrées. En effet, pour y parvenir, nous avons, dans un premier temps, démarré une collaboration avec le laboratoire GRESPI de Reims qui nous a permis d'obtenir les premiers résultats sur les valeurs de conductivité thermique de couches minces d'Alq3. En parallèle, nous avons développé complètement la technique de mesures 3ω allant de la réalisation du dispositif expérimental, à la fabrication des masques, à la conception des outils informatiques pour l'acquisition et le traitement des données. Ainsi, nous avons été capables de retrouver expérimentalement, à moins de 3 % d'erreurs, les valeurs de conductivité thermique obtenues par le GRESPI pour des couches similaires ne possédant que quelques nanomètres d'écart en épaisseur. Ainsi, nous avons pu valider nos dispositifs et nos protocoles expérimentaux et nous apportons à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes et au Laboratoire de Thermocinétique de Nantes une nouvelle technique de caractérisation thermique de couches minces.

Nous avons tenté d'essayer de comprendre les mécanismes de dégradation en ouvrant de nouvelles perspectives et nous nous sommes confrontés à une difficulté majeure liée à la stabilité « aléatoire » des dispositifs organiques. Cependant, notre approche nous a permis de comprendre l'importance de l'organisation des couches et leur sensibilité en température nous indique que les travaux sur ce type de matériaux devront encore être nombreux pour pouvoir comprendre plus en détail les mécanismes de dégradation des diodes électroluminescentes organiques.

Dans cette thèse, nous avons également été en mesure de développer un nouveau type de dispositif organique permettant d'utiliser la température dégagée par effet Joule de la diode pour alimenter un élément Peltier organique, conçu avec les mêmes matériaux que ceux de la diode. En combinant l'OLED et l'élément Peltier, nous avons démontré que nous pouvions récupérer la chaleur dégagée par la diode pour générer une tension aux bornes de l'élément Peltier organique. Nous ne sommes pas encore en mesure de pouvoir montrer l'effet Peltier en terme de refroidissement, cependant, les premiers résultats sont prometteurs. Nous sommes intimement convaincus que la combinaison de différents dispositifs organiques (OLED, éléments Peltier) permettant la récupération de la chaleur ou le refroidissement des diodes électroluminescentes organiques pourrait apporter des solutions à la stabilisation en température des dispositifs.

Production scientifique

Articles

F. Reisdorffer, O. Haas, P. Le Rendu, T.P. Nguyen, "Co-solvent effects on the morphology of P3HT:PCBM thin films", *Synthetic Metals*, 161 (2012) 2544.

T.-P. Nguyen, C. Renaud, F. Reisdorffer, L. Wang, "Degradation of phenyl C61 butyric acid methyl ester: poly (3-hexylthiophene) organic photovoltaic cells and structure changes as determined by defect investigations", *Journal of Photonics Energy* 2 (2012) 021013.

C. Man, C. Zhang, Y. Liu, W. Wang, W. Ren, L. Jiang, F. Reisdorffer, T. P. Nguyen, Y. Dan, "Poly (lactic acid)/titanium dioxide composites: Preparation and performance under ultraviolet irradiation", *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 856.

W. Li, F. Reisdorffer, T. P. Nguyen, H.L. Kwok, " Electronic Properties of ZnO Nanorod MIS Structure" *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2013) In press.

Communications

F. Reisdorffer*, S. H. Yang, T. P. Nguyen, "Novel approach to investigate degradation of organic light emitting diodes" , Symposium Y, 14-18/05/2012, Strasbourg, France, poster.

F. Reisdorffer*, M. M. Moya Forero, B. Mari Soucase, T. P. Nguyen, "Optical characterization of ZnO nanorod:P3HT composites", Symposium U, 14-18/05/2012, Strasbourg, France, poster.

F.Reisdorffer*, O. Haas, P. Le Rendu, T.P. Nguyen, "Morphology control of P3HT:PCBM thin films" EMRS, Symposium N, 5-9/05/2011, Nice, France, poster.

F. Reisdorffer*, L. Wang, O. Haas, P. Le Rendu, T.P. Nguyen, "Investigation of defects states in P3HT/PCBM based solar cells" EMRS, Symposium G, 5-9/05/2011, Nice, France, poster.

F.Reisdorffer*, F. Mellinger, M. m. Moya Forero, B. Mari Soucase, T.P. Nguyen, "ZnO nanorod:P3HT system as active layer for organic electronic devices", NanoteC'11, 31-3/09/2011, Nantes, France, poster.

F.Reisdorffer*, T.P. Nguyen, "Matériaux nanostructurés et cellules solaires organiques, Journée Scientifique de l'Université de Nantes, 6/6/2011, Nantes France, poster.

F. Reisdorffer*, S. H. Yang, P. Le Rendu, T. P. Nguyen, « Détermination et évolution des pièges dans une diode électroluminescente organique dégradée intrinsèquement », Conférence nationale DIELOR 2012, 14-16/11/2012 (prix de la meilleure présentation poster) , poster.

F. Reisdorffer*, D. Ostorero, S. Silad-Eddine, S. H. Hsu², L. Wang T. P. Nguyen, "Modifications des propriétés diélectriques de cellules solaires à base de P3HT:PCBM par dopage de la couche photoactive » Conférence nationale DIELOR 2012, 14-16/11/2012, Limoges, France, poster.

Dégradation des diodes électroluminescentes organiques : analyses électriques et thermiques

Les diodes électroluminescentes organiques sont une des technologies les plus prometteuses pour remplacer les dispositifs actuels d'éclairage ou d'affichage. Dans cette thèse, nous nous intéressons aux défauts extrinsèques et intrinsèques qui peuvent exister dans les diodes électroluminescentes organiques et limitent leur durée de vie. Nous cherchons à caractériser ces défauts par mesures électriques et thermiques. Dans un premier temps, nous déterminons les propriétés électriques d'OLED neuves à base d'Alq3 dans différentes structures par les techniques courant-tension-luminance, la spectroscopie d'impédance et la spectroscopie de pièges profonds par la charge. Dans un second temps, nous caractérisons thermiquement des couches minces d'Alq3 à l'échelle microscopique en utilisant la microscopie thermique à sonde locale, nous informant sur l'organisation des couches. Pour connaître les propriétés thermiques, nous avons utilisé la radiométrie photo thermique et développé la technique de caractérisation 3ω . A partir de ces acquis, nous avons examiné les processus de dégradation des dispositifs sous deux aspects. Pour la dégradation extrinsèque, nous avons analysé des films organiques qui ont été vieillis sous différentes conditions de stockage. La dégradation intrinsèque a été étudiée dans les diodes soumises à un stress électrique prolongé. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que lors du vieillissement des couches, la réorganisation structurale des couches d'Alq3 entraînait des modifications irréversibles sur leurs propriétés.

Mots clés : OLEDs, Alq3, NPB, dégradation, défauts, conductivité, 3ω , Q-DLTS

Organic light emitting diodes degradation: electrical and thermal characterizations

Organic light emitting diodes are one of the most promising technologies to promote display and lighting applications. In this thesis, we have focused on extrinsic and intrinsic defects, which are present in organic light emitting diodes and which limit their lifetime. These defects were characterized by electrical and thermal measurements. First, we determined the electrical properties of a freshly prepared Alq3 based OLED of different structures by techniques such as current-voltage-luminance characteristics, impedance spectroscopy and deep level transient spectroscopy. Next, thin films of Alq3 were characterized at the microscopic scale by scanning thermal microscopy to determine the thermal properties layer organization. To quantify the thermal properties, we have used photo thermal radiometry and we have developed the 3ω method. From these results, we have studied degradation processes by two approaches. Extrinsic degradation processes were studied by analyzing the organic thin film aged under different storage conditions. Intrinsic degradation was studied by applying an electrical stress to the diodes for a long period. The results obtained show that a structural reorganization of the layers during aging process causes irreversible modifications of the diodes properties.

Keywords: OLEDs, Alq3, NPB, degradation, defects, conductivity, 3ω , Q-DLTS