

**Titre:** Stratégies pour la conception de diodes électroluminescentes organiques hautement efficaces  
Title: organiques hautement efficaces

**Auteur:** Julien Brodeur  
Author:

**Date:** 2018

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Brodeur, J. (2018). Stratégies pour la conception de diodes électroluminescentes organiques hautement efficaces [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/3767/>  
Citation:

## Document en libre accès dans PolyPublie Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/3767/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Stéphane Kéna-Cohen  
Advisors:

**Programme:** Génie physique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

STRATÉGIES POUR LA CONCEPTION DE DIODES ÉLECTROLUMINESCENTES  
ORGANIQUES HAUTEMENT EFFICACES

JULIEN BRODEUR  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
DÉCEMBRE 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

STRATÉGIES POUR LA CONCEPTION DE DIODES ÉLECTROLUMINESCENTES  
ORGANIQUES HAUTEMENT EFFICACES

présenté par : BRODEUR Julien  
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées  
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph. D., président  
M. KÉNA-COHEN Stéphane, Ph. D., membre et directeur de recherche  
Mme SANTATO Clara, Doctorat, membre

## REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier les membres du jury : Pr. Oussama Moutanabbir et Pr. Claro Santato pour avoir pris le temps de lire ce document et d'évaluer mon travail.

J'aimerais aussi remercier mon directeur, Pr. Stéphane Kéna-Cohen, pour m'avoir encadré et guidé pendant toute la durée de ma maîtrise. Ta porte m'était toujours ouverte pour répondre à mes nombreuses questions et je t'apprécie énormément. Ton expertise et savoir-faire m'ont aussi été très précieux dans les moments d'incertitude.

Je voudrais ensuite remercier tout les membres passés et présents du groupe de recherche pour leur aide et support : Aravindan Sridharan, Soroush Hafezian, John Ibrahim, Mohammed Zia Ullah Khan, Ashutosh Patri, Junjia Wang, Jian Mao et Louis Haeberlé. Un merci tout particulier à Fàbio Barachati qui m'a formé lors de mon arrivée et m'a énormément aidé tout au long de ma maîtrise, à Romain Arguel pour son travail de qualité en tant que stagiaire, à Alex Maligne pour ses efforts acharnés pour la synthèse d'émetteurs infra-rouges et Elad Eizner pour toutes les discussions intéressantes de physique pendant les innombrables pauses café, les séances de natation et d'escalade pour décompresser et pour son soutien en général.

J'aimerais aussi remercier mes collègues de bureau, Alexandre Py, Patrick Daoust et Patrick Lavoie pour tout les discussions intéressantes sans oublier les «nanopartygirls» du groupe de Michel pour les rigolades pendant la pause du lunch et les autres moments plaisants. Bonne chance à tous pour la suite.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille et amis pour leur support.

## RÉSUMÉ

Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) sont devenues des dispositifs de choix pour les technologies d'affichage, particulièrement pour les pixels d'écrans mobiles. En effet, les écrans OLED possèdent une excellente qualité d'image due à un meilleur contraste de couleur, une luminosité élevée, une émission indépendante de l'angle d'observation et une faible consommation énergétique. De plus, les OLEDs ont l'avantage d'être constituées d'une structure simple et mince qui permet la fabrication de sources de lumière flexibles et étirables. Cette caractéristique permet l'utilisation d'OLEDs pour de nouvelles applications incompatibles avec l'utilisation de diodes électroluminescentes inorganiques traditionnelles telles que les écrans flexibles et roulables et les vêtements lumineux. Les OLEDs flexibles infrarouges sont particulièrement intéressantes puisqu'elles peuvent être intégrées à des bio-senseurs pouvant être facilement ajustés aux formes du corps humain afin d'imager des tissus.

Quoique les OLEDs à l'état de l'art démontrent d'excellentes efficacités quantiques, celles-ci sont encore limitées par les pertes optiques liée à leur structure planaire formant une micro-cavité. En particulier, l'utilisation de ITO, un matériau de choix pour les anodes transparente d'OLED, réduit fortement l'extraction de lumière hors du dispositif en agissant comme guide d'onde qui transmet latéralement la lumière émise par la OLED. De plus, le ITO est un matériau fragile qui est incompatible avec la conception d'OLEDs flexibles. La substitution de l'ITO reste un problème complexe à résoudre puisque le nouveau matériau doit être transparent et conducteur en plus d'être facilement intégrable aux structures OLEDs existantes. Ensuite, la fabrication d'OLEDs efficaces émettant dans le proche infrarouge (PIR) constitue un second problème difficile à surmonter. Plusieurs stratégies ont été implémentées afin d'améliorer leurs performances mais, à ce jour, aucun dispositif ne démontre une efficacité quantique plus élevée que 5% pour cette gamme de longueurs d'onde. Ceci est dû en autres à la difficulté de synthétiser des émetteurs PIR efficaces.

Dans un premier temps, le modèle du dipôle électrique oscillant classique est présenté. Ce modèle permet de prédire les différentes sources de pertes optiques dans des structures planaires arbitraires et peut servir de guide lors de la conception de dispositifs OLEDs. Le modèle de dipôle est d'abord validé en comparant des simulations de la densité d'états optiques de cristaux minces de MoS<sub>2</sub> et de GaSe à celles obtenus expérimentalement par imagerie de plan focal arrière. La nature des transitions excitoniques pour les deux types de cristaux est ensuite déduite de l'orientation du moment de transition dipolaire extraite du modèle. Ensuite, l'émission angulaire obtenue par goniométrie d'un émetteur organique

phosphorescent vert, le Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac), est comparée avec celle simulée par le modèle du dipôle. L'ajustement des spectres angulaires théoriques et expérimentaux ont permis de confirmer que le pigment organique démontre une orientation du moment dipolaire de transition préférentiellement horizontale dépendante du type de matériau hôte utilisé.

Dans un deuxième temps, une solution aux problèmes liés à l'utilisation de l'ITO est présentée. D'abord, le modèle du dipôle est utilisé afin de simuler les pertes optiques dans une OLEDs phosphorescente à base de Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac). Nous montrons qu'en utilisant cet émetteur préférentiellement horizontal, il est possible d'obtenir une efficacité de couplage de sortie de près de 40% en remplaçant l'anode d'ITO par une mince anode d'argent et en optimisant la cavité optique qui constitue le dispositif. Afin de confirmer les résultats théoriques, des OLEDs munies d'une anode de haute qualité optique faite d'argent et d'une monocouche auto-assemblée de (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) sont fabriquées par évaporation thermique resistive. Les dispositifs démontrent une efficacité quantique élevée de 30%, une efficacité lumineuse maximale de 130 lm/W, un faible courant de fuite ainsi qu'une émission angulaire dépendante de l'épaisseur d'argent utilisée. De plus, les spectres angulaires des OLEDs mesurés par goniométrie correspondent précisément aux spectres simulés par le modèle du dipôle confirmant ainsi sa validité.

Finalement, un pigment de type cyanine pyrrolopyrrole est utilisé comme émetteur proche-infrarouge dans une OLED. En combinant la technique de fluorescence assistée à l'aide d'un matériau démontrant une fluorescence retardée thermiquement activée, un choix judicieux de matériau hôte pour la couche émettrice ainsi que l'optimisation de la cavité avec le modèle du dipôle afin de maximiser l'extraction de lumière PIR, nous démontrons une OLED possédant une efficacité quantique externe de plus de 5% émettant à 790 nm. À notre connaissance, il s'agit d'un record en efficacité pour une OLED fluorescente émettant à cette longueur d'onde.

## ABSTRACT

Organic light-emitting diodes (OLED) have become widely used for display technologies, particularly for the individual pixels within mobile displays. This is a consequence of their high color contrast and brightness, an angle-dependant emission and low power consumption. In addition, their thin structure and weak intermolecular bonding allows for the fabrication of flexible and stretchable devices. This feature enables novel applications incompatible with the use of inorganic light-emitting diodes such as flexible and rollable screens and integration into fabric for light-emitting clothes. Flexibles infrared OLEDs are of particular interest since they can be integrated into biosensors that can be easily molded to the human body for tissue imaging.

Even if state-of-the-art OLEDs show excellent quantum efficiencies, their performance is still limited by optical losses due to their planar structure which acts as a microcavity. In particular, the use of ITO, a choice material for bottom-emitting OLED transparent anodes, strongly reduces the extraction of light out of the device by acting as a waveguide that laterally transmits the OLED emission. Moreover, ITO's brittle nature makes it incompatible with the fabrication of flexible OLEDs. The issue of replacing ITO is not trivial since its replacement material has to be highly transparent, conducting and easily integrable to existing OLED structures. Secondly, the production of efficient near-infrared (NIR) OLEDs is another problem that is difficult to overcome. Several strategies have been implemented to improve their performance but, to date, no device has shown a quantum efficiency higher than 5% for this wavelength range. This is in part due to the difficulty of synthesizing efficient NIR emitters.

First, a model for radiation from a classical oscillating electric dipole is presented. This model predicts the different pathways for optical losses in arbitrary planar structures and can be used as a guiding tool when designing OLEDs structures. The dipole model is first validated by comparing simulated thin MoS<sub>2</sub> and GaSe crystal optical density of states with those obtained experimentally by back focal plane imaging. The nature of the excitonic transitions for both types of crystals is then deduced from the orientation of the dipole transition moment extracted from the model. Then, the angular-resolved emission obtained from a green phosphorescent organic emitter, Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac), is compared with simulations from the dipole model. The fitting of experimental and theoretical spectra have confirmed that the organic pigment exhibits a preferentially horizontal transition dipole moment orientation depending on the type of host material used.

In the second part of this work, a solution to the issues related to the use of ITO is presented. First, the dipole model is used to simulate optical losses in a Ir(ppy)<sub>2</sub> (acac) based phosphorescent OLED. We show that when using this preferentially horizontal emitter, it is possible to obtain an outcoupling efficiency of nearly 40% by replacing the ITO anode with a thin silver anode and optimizing the optical cavity. In order to confirm the theoretical results, OLEDs with a high quality anode made of silver and a self-assembled monolayer of MPTMS is fabricated by resistive thermal evaporation. The devices demonstrate a high quantum efficiency of 30%, a maximum luminous efficiency of 130 lm / W, a low leakage current as well as an angular emission dependent on the thickness of silver used. In addition, the angle-resolved electroluminescence fits precisely with the simulated spectra thus confirming the validity of the dipole model.

Finally, a cyanine pyrrolopyrrole dye is used as a near-infrared emitter in an OLED. By combining the TADF-assisted fluorescence technique, a judicious choice of host material for the emitting layer and cavity optimization with the dipole model to maximize NIR light extraction, we demonstrate an OLED with high external quantum efficiency of more than 5% emitting at 790 nm. To our knowledge, this is an efficiency record for a fluorescent OLED emitting at this wavelength.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS . . . . .	iii
RÉSUMÉ . . . . .	iv
ABSTRACT . . . . .	vi
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	viii
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xi
LISTE DES FIGURES . . . . .	xii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xvii
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .	1
1.1 Fonctionnement des OLEDs et concepts théoriques . . . . .	2
1.1.1 Propriétés électroniques des semi-conducteurs organiques . . . . .	2
1.1.2 Polarons et transport . . . . .	4
1.1.3 Efficacité quantique externe . . . . .	11
 CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE . . . . .	16
2.1 Bref historique des diodes électroluminescentes organiques . . . . .	16
2.1.1 Première génération : les OLEDs fluorescentes . . . . .	16
2.1.2 Deuxième génération : les OLEDs phosphorescentes . . . . .	17
2.1.3 Troisième génération : Matériaux à fluorescence retardée thermiquement activée. . . . .	19
2.2 Limites des OLEDs et justification du projet de maîtrise . . . . .	21
2.2.1 Limites liées à l'utilisation de l'ITO comme matériau d'électrode. . . . .	21
2.2.2 OLEDs fluorescentes dans le proche infra-rouge. . . . .	22
 CHAPITRE 3 FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES FILMS ET DISPOSITIFS . . . . .	25
3.1 Déposition par évaporation thermique résistive . . . . .	25
3.2 Mesure de photoluminescence et rendement quantique . . . . .	26
3.3 Mesure de la caractéristique J-V . . . . .	27
3.4 Mesure de l'efficacité quantique externe . . . . .	28

CHAPITRE 4 LE MODÈLE DU DIPOLE . . . . .	30
4.1 Simulation de la densité d'états d'un dipôle dans une cavité . . . . .	30
4.2 Simulation du spectre de puissance angulaire et généralisation à des systèmes multi-couches . . . . .	34
CHAPITRE 5 APPLICATION DU MODÈLE DU DIPOLE À DES SYSTÈMES SIMPLES . . . . .	36
5.1 Modélisation de densité d'états de cristaux de semiconducteurs inorganiques . . . . .	36
5.1.1 Mesure de densité d'états optiques par imagerie de champ focal arrière . . . . .	37
5.1.2 Mesures et ajustement de densité d'états optiques pour des cristaux minces de MoS <sub>2</sub> . . . . .	39
5.1.3 Mesures et ajustement de densité d'états optiques pour des cristaux minces de GaSe . . . . .	40
5.2 Modélisation du spectre angulaire de films de semiconducteurs organiques . . . . .	42
5.2.1 Mesure de spectre d'émission angulaire par goniométrie . . . . .	42
CHAPITRE 6 OPTIMISATION DE L'EFFICACITÉ DE COUPLAGE DE SORTIE DES OLEDs PAR L'UTILISATION D'UNE ANODE AG/MPTMS ET D'UN ÉMETTEUR PRÉFÉRENTIELLEMENT HORIZONTAL . . . . .	45
6.1 Films minces d'Ag/MPTMS . . . . .	45
6.2 Calcul de couplage de sortie pour une OLED . . . . .	46
6.3 Fabrication des OLEDs et résultats . . . . .	49
6.4 Discussion . . . . .	54
CHAPITRE 7 FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE OLEDs PROCHES-INFRAROUGES ASSISTÉES PAR FLUORESCENCE RETARDÉE THERMIQUEMENT ACTIVÉE . . . . .	56
7.1 Introduction . . . . .	56
7.2 Première génération d'émetteurs IR : LH1 et LH2 . . . . .	56
7.3 Deuxième génération d'émetteurs IR : LH3 . . . . .	57
7.4 Deuxième génération d'émetteurs IR : LH6 . . . . .	62
7.5 Optimisation du couplage de sortie . . . . .	65
7.6 Discussion . . . . .	67
CHAPITRE 8 CONCLUSION . . . . .	69
8.1 Synthèse des travaux . . . . .	69
8.2 Limitations de la solution proposée . . . . .	70

8.3 Améliorations futures . . . . .	71
RÉFÉRENCES . . . . .	73

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 5.1	Paramètres d'ajustement pour les cristaux de MoS <sub>2</sub> . . . . .	40
Tableau 5.2	Paramètres d'ajustement pour les cristaux de GaSe. L'épaisseur réelle des cristaux $D_r$ mesurée par microscopie à force atomique est montrée dans la première colonne. . . . .	41
Tableau 6.1	Efficacité de couplage de sortie calculée avec le modèle du dipôle pour des émetteurs purement verticaux, isotropes, préférentiellement horizontaux et purement horizontaux et avec différents types d'anodes. . .	50
Tableau 6.2	Comparaison entre les valeurs de couplage de sortie expérimentales pour le dispositif avec une CTE de 30 nm avec différents types d'anodes. Les valeurs d'EQE mesurées sont utilisées soit avec une EQI de 0,94 (valeur rapportée) ou de 0,82 (valeur estimée). Les valeurs de couplage de sortie sont obtenues en divisant l'EQE par l'IQE. Les valeurs obtenues avec le modèle du dipôle sont montrées dans la dernière colonne.	53
Tableau 6.3	Comparaison entre les valeurs de couplage de sortie expérimentales pour le dispositif avec une CTE de 40 nm avec différents types d'anodes. Les valeurs d'EQE mesurées sont utilisées soit avec une EQI de 0,94 (valeur rapportée). Les valeurs de couplage de sortie sont obtenues en divisant l'EQE par l'IQE. Les valeurs obtenues avec le modèle du dipôle sont montrées dans la dernière colonne. . . . .	54
Tableau 7.1	Rendement quantique de film de LH3 dans un co-hôte de TPA-DCPP 20% et TPBi en fonction de la concentration massique de LH3 . . .	60
Tableau 7.2	Résumé des résultats pour les OLEDs LH6 fabriquées . . . . .	66

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	a) Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3). Petite molécule organique photoluminescente. Elle a été utilisée comme matériau de transport d'électrons et comme émetteur fluorescent vert dans les premières générations d'OLEDs fabriquées par évaporation thermale. b) Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV). Polymère semi-conducteur émettant dans le vert-jaune possédant une bonne conductivité pour les trous aussi utilisé dans les OLEDs fabriquées en solution comme émetteur. . . . .	3
Figure 1.2	a) Formation des orbitales moléculaires liantes et anti-liantes de deux atomes de carbones adjacents. b) Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires. L'orbitale liante $\pi$ correspond au niveau HOMO et l'orbitale anti-liante $\pi^*$ correspond au niveau LUMO. Tiré de X. Xu et M. S. Weaver (2015). . . . .	4
Figure 1.3	Structure générale d'un dispositif OLED émettant vers le bas. <b>a</b> Substrat de verre. <b>b</b> Anode transparente. <b>c</b> Couche d'injection de trous. <b>d</b> Couche de transport de trous. <b>e</b> Couche émettrice. <b>f</b> Couche de transport d'électrons. <b>g</b> Couche d'injection d'électrons. <b>h</b> Cathode réfléchissante. Les épaisseurs des couches ne sont pas à l'échelle. À l'application d'une tension, les charges sont transportés à la couche émettrice où les excitons se forment suivis d'une recombinaison radiative. . . . .	7
Figure 1.4	Matériaux de transports de trous (haut) et de transports d'électrons (bas) couramment utilisés dans les OLEDs. . . . .	8
Figure 1.5	Diagramme d'énergie d'une OLED fictive. Les trous sont injectés sur le niveau HOMO de la HTL et les électrons sur le niveau LUMO de la ETL. Les charges peuvent former des excitons directement sur la molécule émettrice ou sur l'hôte. Les excitons formés sur l'hôte peuvent être transférés à l'émetteur par différents mécanismes représentés par la flèche jaune. . . . .	9
Figure 1.6	Représentation des transferts d'énergie Förster et Dexter à partir d'un donneur (D) à l'état excité singulet et d'un accepteur (A) au niveau fondamental. Le transfert Dexter est aussi possible à partir d'un état excité triplet. . . . .	12

Figure 2.1	a) Hétérostructure de la OLED de Tang et al. b) Densité de courant et luminosité du dispositif en fonction de la tension appliquée. c) Spectre d'électrofluorescence du Alq <sub>3</sub> . Tiré de Tang et al. (1987). . . . .	16
Figure 2.2	Émetteurs phosphorescents organo-métalliques. L'atome lourd d'iridium permet la désexcitation d'excitons triplets de type MLCT par couplage spin-orbite. De gauche à droite, deux émetteurs verts (Ir(ppy) <sub>3</sub> ) et (Ir(ppy) <sub>2</sub> (acac)), un rouge (Ir(MDQ) <sub>2</sub> (acac)) et un bleu (FIrpic). . . . .	17
Figure 2.3	Diagramme d'énergie pour la double hétérostructure utilisée par Baldo et al. pour la OLED phosphorescente verte. Les structures moléculaire du Ir(ppy) <sub>3</sub> , du CPB et du BCP sont montrée ainsi que les courbes d'EQE pour différentes concentration de Ir(ppy) <sub>3</sub> . Tiré de Baldo et al. (1999). . . . .	18
Figure 2.4	a) EQE et efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant du dispositif avec Ir(ppy) <sub>2</sub> (acac). b) Spectres d'électrophosphorescence en fonction de la concentration Ir(ppy) <sub>2</sub> (acac) dans la EML. Une concentration plus élevée de Ir(ppy) <sub>2</sub> (acac) permet l'injection direct des trous sur le HOMO de l'émetteur et réduit la formation d'excitons dans la HTL. Tiré de Adachi et al. (2001). . . . .	19
Figure 2.5	Diagramme du processus de TADF. Après excitation d'un exciton triplet, celui-ci est soumis à un processus de RISC par activation thermale. L'excitation du triplet et la conversion en singulet combinés sont plus lents que l'excitation d'un exciton singulet. Les émetteurs TADF démontrent donc une fluorescence prompte et une fluorescence retardée.	20
Figure 2.6	Représentation de la fluorescence assistée par TADF. Les excitons triplets convertis en singulets par la molécule TADF sont transmis à l'émetteur fluorescent par transfert Förster. . . . .	21
Figure 3.1	a) Substrat de verre avec motif d'ITO pré-déposé. b) Déposition des couches organiques avec le premier masque. c) Déposition de la cathode métallique avec le deuxième masque. Chaque dispositif est créé par l'intersection entre l'anode d'ITO, les couches organiques et la cathode d'aluminium (en vert). . . . .	26
Figure 3.2	a) Mesure d'EQE avec la OLED placée directement sur le photodétecteur. b) Sphère d'intégration pour les mesures de rendement quantique. Tirée de Forrest et al. (2003). . . . .	27

Figure 4.1	Schéma montrant la géométrie employée pour simuler un dipôle entre deux interfaces. Le dipôle se trouve dans un milieu d'indice $n_2$ et d'épaisseur $D$ et est placé à une distance $d$ de l'interface supérieur d'indice $n_1$ et $D - d$ de l'interface inférieur d'indice $n_3$ . Les dipôles orthogonaux horizontaux ( $h$ ) et verticaux ( $v$ ) sont montrés. . . . .	32
Figure 4.2	a) Structure multicouche arbitraire d'indices complexes $n_k$ de part et d'autre du dipôle. b) Même structure représentés par deux milieux-semi infinis d'indices efficaces obtenus par la méthode de matrices de transfert. . . . .	35
Figure 5.1	Excitons intra-couche (gauche) et inter-couche (droite). Les deux types d'excitons sont modélisés par des dipôles horizontaux et verticaux respectivement. . . . .	36
Figure 5.2	Montage pour l'imagerie de PFA. . . . .	38
Figure 5.3	Simulation de la polarisation horizontale de l'image BFP d'un cristal uniaxial de 20 nm pour <b>a</b> ) un dipôle purement horizontal et <b>b</b> ) un dipole purement vertical. Le plan du dipole est placé au centre du cristal. Les polarisations $s$ et $p$ sont indiquées en pointillé. . . . .	39
Figure 5.4	Densité d'états optiques à 664 nm des polarisations $s$ et $p$ pour trois cristaux minces de MoS <sub>2</sub> obtenus par imagerie BFP. Les spectres simulés par le modèle du dipole sont superposés. Les paramètres ajustés ( <i>fit</i> ) sont l'épaisseur du cristal $D$ ainsi que le ratio de dipôles horizontaux $\alpha$ . . . . .	41
Figure 5.5	Densité d'états optiques à 620 nm des polarisations $s$ et $p$ pour trois cristaux minces de GaSe obtenus par imagerie de BFP. Les spectres simulés par le modèle du dipôle sont superposés. Les paramètres ajustés ( <i>fit</i> ) sont l'épaisseur du cristal $D$ ainsi que le ratio de dipôles horizontaux $\alpha$ . . . . .	42
Figure 5.6	Montage pour la mesure de photoluminescence angulaire de films minces organiques. . . . .	44
Figure 5.7	Spectres de photoluminescence angulaire à 525 nm pour les polarisations $s$ et $p$ d'un film de Ir(ppy) <sub>2</sub> (acac) dopé à 8% de masse dans une matrice de <b>a</b> ) co-hôte de B3PYMPM et TCTA et <b>b</b> ) TPBi. Les spectres simulés par le modèle du dipole sont superposés. Seul le ratio de dipôles horizontaux $\alpha$ est ajusté. . . . .	44
Figure 6.1	Alignement des atomes d'argent sur un substrat de verre traité avec une solution de MPTMS. . . . .	46

Figure 6.2	Constantes optiques d'argent massique ( <i>bulk</i> ) et d'un film mince de 10 nm d'argent/MPTMS. . . . .	47
Figure 6.3	a)Structure de la OLED utilisée. L'anode consiste d'argent sur un substrat de verre fonctionnalisé avec du MPTMS. La couche d'émission ( <i>emission layer</i> ou EML) est fait de 30 nm de TCTA: B3PYMPM : Ir(ppy) <sub>2</sub> (acac) (1:1:8 wt %). b) Efficacité de couplage de sortie en fonction des épaisseurs d'argent et de B3PYMPM calculé avec le modèle du dipôle en utilisant $\alpha = 0.77$ . c) Spectre de dissipation de puissance du dipôle en fonction du nombre d'onde transverse normalisé pour la structure optimisée avec $x = 30\text{ nm}$ et $y = 18\text{ nm}$ . La lumière extraite de la structure correspond à la puissance dissipée dans le cône de lumière de l'air ( $k_p/k_0 < 1$ ). Les cônes de lumière de l'air et du verre sont identifiés par les lignes verticales pointillées. . . . .	49
Figure 6.4	a) Efficacité quantique externe et b) Courbes L-J-V de la OLED optimisée avec une CTE de 30 nm pour les trois types d'anodes : 10 nm et 18 nm d'Ag/MPTMS ainsi que le contrôle d'ITO de 125 nm. . . . .	51
Figure 6.5	Polarisations <i>s</i> et <i>p</i> du spectre d'EL angulaire à 525 nm pour le dispositif avec une ETL de 30 nm et a) une anode Ag/MPTMS de 10 nm, b) une anode Ag/MPTMS de 18 nm et c) une anode d'ITO de 125 nm. Les spectres angulaires simulés avec le modèle du dipôle sont superposés. Les panneaux du bas d), e) et f) montrent le profil d'intensité total correspondant en fonction de la longueur d'onde et de l'angle du substrat. . . . .	52
Figure 6.6	a) Efficacité quantique externe et b) Courbes L-J-V de la OLED avec une ETL de 40 nm pour les trois types d'anodes : 10 nm et 18 nm d'Ag/MPTMS ainsi que le contrôle d'ITO de 125 nm. . . . .	54
Figure 7.1	a) Absorption et émission de l'émetteur IR LH1 en solution de THF et émission du matériau FRAT PXZ-TRZ. Les structures moléculaires de LH1,LH2 et PXZ-TRZ sont montrées en b). . . . .	58
Figure 7.2	a) Structure de la OLED PIR et b) Diagramme des niveaux d'énergie	58
Figure 7.3	a) Spectre d'EL et b)EQE des dispositifs avec LH1 et LH2 . . . . .	59
Figure 7.4	a) Absorption et émission en solution de THF de l'émetteur IR LH3 et émission du matériau TADF TPA-DCPP. b) PL d'un film de LH3 dopé à 1% dans un co-hôte de 20% TPA-DCPP et TPBi. Les structures moléculaires du TPA-DCPP et du LH3 sont montrées en b). . . . .	59

Figure 7.5	Diagramme des niveaux d'énergie de la nouvelle structure avec une couche de confinement d'électron (TCTA) et un hôte TADF de TPA-DCPP. Les pointillés dans la couche d'émission (EML) correspondent au niveaux HOMO et LUMO du LH3. . . . .	60
Figure 7.6	Spectre de PL et d'EL à plusieurs densités de courant de OLEDs LH3 0.5% avec a) 10% b) 20% et c) 30% de TPA-DCPP dans la couche émettrice. Le dernier pannaux d) montre les courbes d'EQE pour les trois dispositifs. . . . .	62
Figure 7.7	a) Spectres en PL et EL à diverses densités de courant pour le dispositif avec LH6 à 1%, b) Courbes J-V et c) courbes d'EQE des dispositifs avec 0.5% et 1% de LH6 . . . . .	63
Figure 7.8	Structure moléculaire du LH6 et des hôtes utilisés pour la couche émettrice . . . . .	63
Figure 7.9	a) Courbes d'EQE et b) Courbes J-V pour les dispositifs LH6 avec hôte de TPBi, CBP et B3PYMPM. c) Les spectres d'EL à différentes densités de courant ainsi que le spectre de PL pour le dispositif avec hôte de B3PYMPM. . . . .	65
Figure 7.10	Éfficacité de couplage de sortie en fonction des épaisseurs de la couche de transport d'électron (ETL) et de la couche de transport de trous (HTL). . . . .	66
Figure 7.11	a) Spectres d'EL à diverses densités de courant, b) Courbe J-V et c) Courbe d'EQE pour le dispositif de LH6 à 1% optimisé pour le couplage de sortie . . . . .	67
Figure 7.12	Éfficacité de couplage de sortie pour la structure de la OLED LH6 en fonction des épaisseurs de TAPC et de l'anode en Ag/MPTMS avec une couche de TPBi de 62nm. . . . .	68

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Alq3	Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum
B3PYMPM	Bis-4,6-(3,5-di-3-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidine
BFP	Back focal plane
CBP	4,4'Bi(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl
PPCy	Cyanines pyrrolopyrroles
ÉL	Electroluminescence
EML	Emitting layer
ETL	Electron transport layer
EQE	Efficacité quantique externe
GaSe	Seleniure de gallium
HAT-CN	1,4,5,8,9,11-hexaaazatriphenylene-hexacarbonitrile
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HTL	Hole transport layer
IQE	Internal quantum efficiency
Ir(ppy) <sub>2</sub> (acac)	Bis(2-phenylpyridine)(acetylacetone)-iridium(III)
Ir(ppy) <sub>3</sub>	fac-tris(2-phenylpyridine)iridium(III)
ITO	Indium-tin oxyde
LCD	Liquid crystal display
LED	Light-emitting diode
LiF	Fluorure de lithium
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MLCT	Metal-to-ligand charge-transfer
MoS <sub>2</sub>	Disulfure de molybdène
MoO <sub>3</sub>	Trioxyde de molybdène
MPTMS	3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane
OLED	Organic light-emitting diode
PIR	Proche infrarouge
PL	Photoluminescence
PXZ-TRZ	10-(4-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-10H-phenoxazine
RISC	Reverse intersystem crossing
SAM	Self-assembled monolayer
SPP	Surface plasmon polariton
TADF	Thermally activated delayed fluorescence

TCTA	4,4',4''-tri (N-carbazolyl) triphenylamine
THF	Tetrahydrofuran
TPA-DCPP	triphenylamine- 2,3-dicyanopyrazino phenanthrene
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'électroluminescence est un processus physique qui à été étudié à profusion depuis sa découverte par Round au début du XXième siècle avec l'analyse des propriétés électriques du carbure de silicium [1]. Depuis, les semi-conducteurs inorganiques cristallins comme l'arsénure de gallium-aluminium (AlGaAs) et le nitre de gallium-indium (InGaN) sont massivement utilisées comme matériaux pour les diodes électroluminescentes (LED pour *light-emitting diode*) dans la majorité des technologies d'éclairage et d'affichage, notamment dans les écrans à cristaux liquides (LCD pour *liquid cristal display*). L'optimisation continue des matériaux et structures des LEDs au cours des années leur permettent maintenant d'atteindre des efficacité quantique externes de plus de 50% [2].

Il a fallu attendre jusqu'à 1965 pour que Helfrich et Schneider démontrent de l'électroluminescence produite par un cristal organique d'anthracène [3]. Cette importante découverte mena par la suite à une recherche intensive sur les semi-conducteurs organiques et au développement de diodes électroluminescentes organiques (OLED pour *organic light-emitting diode*). Quoique les OLEDs démontrent certains inconvénients par rapport aux LEDs inorganiques tels que la détérioration de leur performances en présence d'eau et d'oxygène et un temps de vie plus court, celles-ci possèdent plusieurs avantages intéressants qui justifient l'engouement scientifique des dernières années. En général, les semi-conducteurs et émetteurs organiques ont l'avantage de pouvoir être chimiquement modifiés afin d'optimiser leurs propriétés optiques et électriques, permettant ainsi beaucoup de flexibilité par rapport à la conception de dispositifs [4]. De plus, les matériaux utilisés pour la fabrication d'OLEDs sont relativement peu couteux et simples à synthétiser [5].

De nos jours les OLEDs sont particulièrement employées pour l'affichage mobile et les téléviseurs à écrans plats. L'intégration facile de OLEDs sur transistors à effet de champ et le développement de pixels AMOLED (*active matrix organic light-emitting diodes*) ont permis aux écrans OLEDs de s'emparer d'une part importante du marché de téléphones intelligents particulièrement par l'intermédiaire de compagnies comme Samsung, LG et Apple. Contrairement aux écrans LCD, les pixels OLED sont auto-émissifs (ne requièrent pas de panneaux d'éclairage arrière) donnant aux écrans OLED un excellent contraste de couleurs. De plus, les écrans OLEDs possèdent une émission à large angle et consomment peu de puissance électrique tout en étant légers [6]. Un des attraits les plus intéressants des OLEDs est de pouvoir être fabriquées sur substrats flexibles de plastique ou de verre mince. Ces dispositifs peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication d'écrans ou de sources lumineuses flexibles qui

peuvent être courbées, pliées et même roulées. Les OLEDs flexibles peuvent même être directement intégrées dans des matériaux textiles pour la conception de vêtements lumineux [7]. Poussé par les demandes de l'industrie en affichage, l'effort scientifique s'est majoritairement concentré sur le développement d'OLEDs émettant dans le visible. Néanmoins, la recherche scientifique est de plus en plus axée sur le développement d'OLEDs efficaces émettant dans l'infrarouge puisque ces dispositifs sont prometteurs pour plusieurs applications comme la vision nocturne et les télécommunications [8]. Par exemple, les OLEDs infrarouges peuvent être utilisées comme sources flexibles et peu coûteuses pour transmettre de l'information sans-fil à haute vitesse. Le développement de OLEDs à haute performance dans le proche infra-rouge est très convoitée dans le domaine biomédical, particulièrement celui des biosenseurs vu la possibilité de fabriquer des dispositifs flexibles qui peuvent s'ajuster au formes du corps humain [9].

## 1.1 Fonctionnement des OLEDs et concepts théoriques

### 1.1.1 Propriétés électroniques des semi-conducteurs organiques

Afin de comprendre les propriétés optiques et électroniques des semi-conducteurs organiques, il est crucial de discuter de leur structure. Les semi-conducteurs organiques déposés par évaporation thermique possèdent souvent une structure amorphe et les molécules organiques qui composent ces solides moléculaires sont stabilisés entre elles via des forces de van der Waals [12]. Contrairement aux cristaux inorganiques ordonnées qui possèdent des orbitales très délocalisées et où le transport peut être modélisé par une structure de bande, les faibles interactions inter-moléculaires des solides organiques impliquent un faible recouvrement des orbitales entre les molécules qui forment le solide. Du fait de ces interactions réduites, les propriétés optiques et électriques des solides organiques amorphes sont presque entièrement déterminées par celles de la molécule dont ils sont constitués [12]. Puisque les caractéristiques optiques et électroniques des molécules sont directement liées à leurs orbitales frontières, il est pertinent de rappeler certains concepts importants.

Typiquement, les semi-conducteurs utilisés dans presque tout les dispositifs électroniques organiques peuvent être classifiés en deux catégories : les molécules organiques à faible masse et les polymères. Les molécules organiques à faible masse ont généralement une masse molaire de quelque centaines de  $g/mol$  d'où leur nom. Ces molécules ont l'avantage de pouvoir être déposées en couches minces par évaporation thermique contrairement aux polymères qui, à cause de leurs masses molaires très élevées, sont majoritairement déposés en solution par centrifugation. Des exemples de molécule organique à et de polymère utilisés pour les OLEDs

est montrés à la figure 1.1.

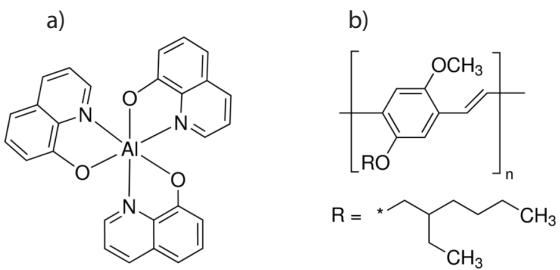


Figure 1.1 a) Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3). Petite molécule organique photoluminescente. Elle a été utilisée comme matériau de transport d'électrons et comme émetteur fluorescent vert dans les premières générations d'OLEDs fabriquées par évaporation thermale. b) Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV). Polymère semi-conducteur émettant dans le vert-jaune possédant une bonne conductivité pour les trous aussi utilisé dans les OLEDs fabriquées en solution comme émetteur.

Puisque le présent ouvrage ne traite que de dispositifs OLEDs utilisant des molécules organiques à faible masse, nous laisserons de côté toute discussion sur les polymères semi-conducteurs. Les petites molécules organiques semi-conductrices comme le Alq3 sont constituées majoritairement d'atomes de carbone formant plusieurs cycles aromatiques comme montré à la figure 1.1. De plus, la présence de ces cycles aromatiques donne à la molécule un degré élevé de conjugaison, c'est à dire une alternance répétée entre simples et doubles liens carbone-carbone. Chaque atome de carbone possède une orbitale  $2s$  et trois orbitales  $2p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ ) pouvant participer à la formation d'orbitales moléculaires. Dans le cas de double liens entre deux atomes de carbones, deux orbitales atomiques hybridées  $sp^2$  et deux orbitales  $2p_z$  non hybridées forment deux orbitales moléculaires liantes de base énergie  $\sigma$  et  $\pi$  et deux orbitales moléculaires anti-liantes d'énergie élevées  $\sigma^*$  et  $\pi^*$  comme montré à la figure 1.2 (image tirée du chapitre 6 de *OLED Fundamentals* [10]).

Dans l'état fondamental, les quatre électrons partagés par les deux atomes de carbones doivent alors occuper les orbitales moléculaires de manière à respecter le principe d'exclusion de Pauli (figure 1.2b). L'orbitale  $\pi$  comprend les deux électrons de plus haute énergie. Elle est donc l'orbitale moléculaire la plus énergétique qui est occupée ou HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*. L'orbitale  $\pi^*$  est dans ce cas l'orbitale moléculaire la moins énergétique qui est inoccupée ou LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*. À partir de l'état fondamental, il est possible d'exciter optiquement un électron du HOMO vers le LUMO suite à quoi celui-ci peut se désexciter de manière radiative ou non. La formation d'orbitales moléculaires pour les systèmes plus complexes tels que la molécule de benzène où

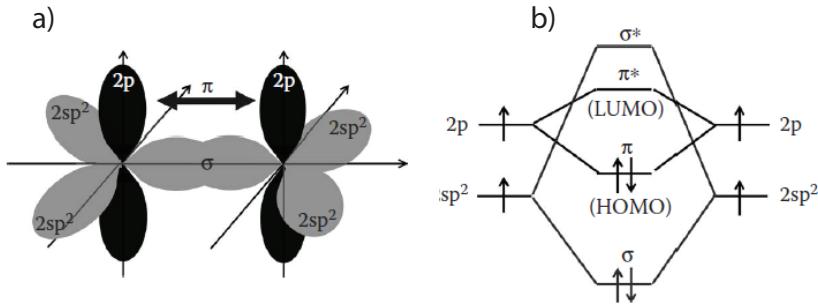


Figure 1.2 a) Formation des orbitales moléculaires liantes et anti-liantes de deux atomes de carbones adjacents. b) Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires. L'orbitale liante  $\pi$  correspond au niveau HOMO et l'orbitale anti-liante  $\pi^*$  correspond au niveau LUMO. Tiré de X. Xu et M. S. Weaver (2015).

la molécule de Alq<sub>3</sub> suit le même principe quoique le nombre d'orbitales moléculaires sera beaucoup plus grand puisque chaque interaction carbone-carbone supplémentaire crée une nouvelle séparation des niveaux d'énergie dégénérés. Un niveau élevé de conjugaison permet une résonance des électrons  $\pi$  délocalisées sur les cycles aromatiques grâce au recouvrement des orbitales  $2p_z$  ce qui permet une mobilité électronique intra-moléculaire [11]. Un degré de conjugaison élevé entraîne aussi une diminution de la bande interdite liée l'augmentation des interactions électroniques suite à une plus grande délocalisation[10]. Contrairement aux électrons  $\pi$ , les électrons  $\sigma$  de plus basse énergie sont hautement localisés entre les paires d'atomes de carbones dans le plan du cycle aromatique et stabilisent la molécule. En résumé, le degré de conjugaison de la molécule détermine en grande partie les propriétés de transport ainsi que les propriétés optiques du solide organique.

### 1.1.2 Polarons et transport

Le degré élevé de conjugaison seul n'est cependant pas suffisant pour expliquer le transport de charge dans un solide organique. Il est aussi important de connaître les processus qui permettent l'échange de charge entre les molécules. Le transfert de charge inter-moléculaire est expliqué par le modèle du polaron.

Comme mentionné précédemment les faibles interactions inter-moléculaires des solides organiques causent un faible recouvrement des orbitales moléculaires. Ceci a pour conséquence un fort confinement des charges sur les sites moléculaires. Les excitations électroniques localisées interagissent fortement avec leur environnement et tendent à déformer la molécule qui

se stabilise dans une nouvelle configuration [13]. Cette combinaison d'électron et de déformation de la molécule, appelée polaron se propage en «sautant» d'un site moléculaire à l'autre. La probabilité d'un saut sur un autre site moléculaire est directement liée à la mobilité du solide moléculaire et dépend de la température et de l'énergie de liaison du polaron en autres [12]. Ce type de transport limite fortement la mobilité des charges puisque par définition, le parcours libre moyen de l'électron correspond environ à la taille de la molécule. À titre d'exemple, les mobilités de charges dans les solides organiques amorphes sont généralement de l'ordre de  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  cm $^2$ /(V·s) comparativement à 300-900 cm $^2$ /(V·s) pour le silicium cristallin. Il est cependant possible de fabriquer des cristaux moléculaires beaucoup plus ordonnés possédant des mobilités de l'ordre de 1 cm $^2$ /(V·s) mais ceux-ci sont difficiles à fabriquer par évaporation thermique. De plus, les solides organiques amorphes démontrent généralement un rendement quantique plus élevé que les solides cristallins et ceux-ci sont donc plus souvent utilisés comme émetteurs dans les OLEDs.

### **Excitons, fluorescence et phosphorescence**

Maintenant que nous avons brièvement discuté des propriétés de transport, nous pouvons maintenant aborder le rôle des excitons qui dictent les propriétés optiques du solide organique. Lorsqu'un photon d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite est absorbé par un solide organique, le photon excite un électron du HOMO au niveau LUMO, laissant un trou dans le HOMO et les deux charges localisées sur la molécule sont alors stabilisées par une attraction coulombienne. Cette nouvelle quasi particule neutre et mobile se nomme exciton. Dû à la faible constante diélectrique des solides organiques ( $\epsilon \approx 3$ ), l'écrantage coulombien entre les deux charges est faible et leur énergie de liaison est élevée (1-3 eV) ce qui confine fortement l'exciton. Typiquement, pour les solides organiques amorphes, le rayon de l'exciton est plus petit ou de taille comparable à un site moléculaire. On appelle ce type d'exciton l'exciton de Frenkel [14].

La création d'un exciton implique l'excitation d'un des deux électrons dans une orbitale moléculaire d'énergie supérieure. Le système est alors composé de deux électrons d'énergies différentes. Ce système à deux électrons peut soit être dans un état excité singulet  $S_1$  (état de spin anti-symétrique sous l'échange de particules) ou triplet  $T_1$  (état de spin symétrique sous l'échange de particules). Le principe d'exclusion de Pauli implique que l'état fondamental est nécessairement singulet puisque les deux électrons occupent la même orbitale. De plus, en première approximation, les règles de transitions dipolaires interdisent toute transition électronique ne conservant pas le spin. Ces deux conditions impliquent que seules les désexcitations d'états singulets sont permises [11]. L'émission d'un photon par la désexcitation

d'un exciton singulet se nomme fluorescence. Ce processus est généralement rapide, de l'ordre de  $10^{-9}$  secondes. La désexcitation d'un exciton triplet au niveau fondamental singulet est cependant possible grâce aux faibles interactions spin-orbites présentes dans toutes molécules qui permettent le mélange des états de spin. Ce phénomène se nomme phosphorescence et est généralement beaucoup plus lent que la fluorescence soit de l'ordre de  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  seconde. La présence d'un atome métallique lourd dans la molécule peut former un autre type d'exciton dit exciton de transfert de charge métal-ligand (MLCT pour *metal-to-ligand charge-transfer*) où le couplage spin-orbite est très élevé [15]. L'interaction spin-orbite élevée crée un mélange entre les états singulets et triplets qui permettant la désexcitation des excitons triplets. De telles molécules démontrent alors une phosphorescence beaucoup plus efficace avec des temps de vie se rapprochant de ceux d'excitons singulets. Par contre, la majorité des excitons formés dans les OLEDs n'est pas créée par absorption d'un photon mais par le transfert simultané d'un électron sur le LUMO et d'un trou sur le HOMO d'un site moléculaire suite à l'application d'une tension électrique.

## Structure et fonctionnement des OLEDs

Avant de pouvoir aborder le sujet de la formation d'excitons dans une OLED, il est pertinent de décrire la structure d'un dispositif typique. Les OLEDs sont des structures planaires formées d'un empilement de couches de semi-conducteurs organiques entre deux électrodes. Une structure de type double hétérostructure souvent utilisée pour les OLEDs est montrée à la figure 1.3. La OLED est tout d'abord constituée de la couche émettrice (EML pour *emitting layer*, (e)) qui comprend la molécule électroluminescente. Dans les premières générations d'OLEDs cette couche était constituée uniquement de l'espèce émettrice. Par contre, plusieurs émetteurs voient leur taux d'émission diminuer considérablement à l'état massique ou en concentration élevée due à une augmentation du transfert d'énergie des excitons à différents états non radiatifs, phénomène nommé extinction de concentration [16]. Il est donc beaucoup plus fréquent d'utiliser une EML constituée d'une faible concentration (souvent entre 1% et 10%) de la molécule émettrice dopée à l'intérieur d'une couche constituée d'une ou de plusieurs molécules hôtes. Généralement, le choix de l'hôte est fait en fonction de sa capacité à transporter les deux types de charges, ainsi que de sa capacité à transférer les excitons sur la molécule émettrice.

De part et d'autre de la EML se trouvent les couches de transport de trous (HTL pour *hole transport layer*) et d'électrons (ETL pour *electron transport layer*) indiqués par **d** et **e** à la figure 1.3. Ces couches ont plusieurs fonctions cruciales qui assurent le bon fonctionnement des OLEDs. D'abord, elle permettent d'éloigner la couche d'émission des électrodes. Comme

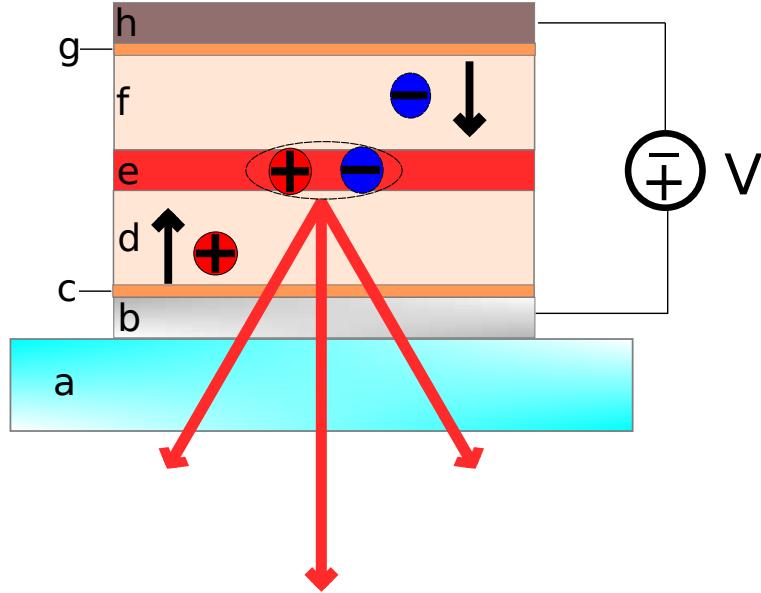


Figure 1.3 Structure générale d'un dispositif OLED émettant vers le bas. **a** Substrat de verre. **b** Anode transparente. **c** Couche d'injection de trous. **d** Couche de transport de trous. **e** Couche émettrice. **f** Couche de transport d'électrons. **g** Couche d'injection d'électrons. **h** Cathode réfléchissante. Les épaisseurs des couches ne sont pas à l'échelle. À l'application d'une tension, les charges sont transportés à la couche émettrice ou les excitons se forment suivis d'une recombinaison radiative.

de fait, le taux de radiation d'un émetteur diminue fortement près d'un matériau conducteur suite à un transfert de son énergie à des modes non-radiatifs [17]. Ensuite les couches de transport ajoutent des niveaux énergétiques intermédiaire entre le travail de sortie des électrodes et les niveau HOMO et LUMO de la couche d'émission réduisant la tension d'opération du dispositif. Finalement chaque type de couche de transport peut confiner les charges opposées sur la couche d'émission ce qui améliore la probabilité de formation d'excitons [18]. Typiquement les mobilités électroniques des ETLs sont d'un ou de deux ordres de grandeurs plus faibles que les mobilités pour les trous des HTLs ce qui fait en sorte que la quantité d'excitons formée est souvent limitée par la transport d'électron. Des exemples de matériaux de transports de trous et d'électrons sont montrés à la figure 1.4.

Habituellement, une des électrodes est transparente afin de pouvoir coupler la lumière à l'extérieur du dispositif. Dans le cas des OLEDs émettant vers le bas, il s'agit de l'anode (**b**). L'oxyde d'indium-étain (ITO pour *indium-tin oxyde*) est vastement utilisé comme anode transparente dans la majorité des OLEDs puisqu'il possède une excellente conductivité et transparence ainsi qu'un travail de sortie d'environ -4.7 eV [19] permettant l'injection de trous directement sur le HOMO du HTL. Les matériaux utilisés pour la cathode (**h**) sont

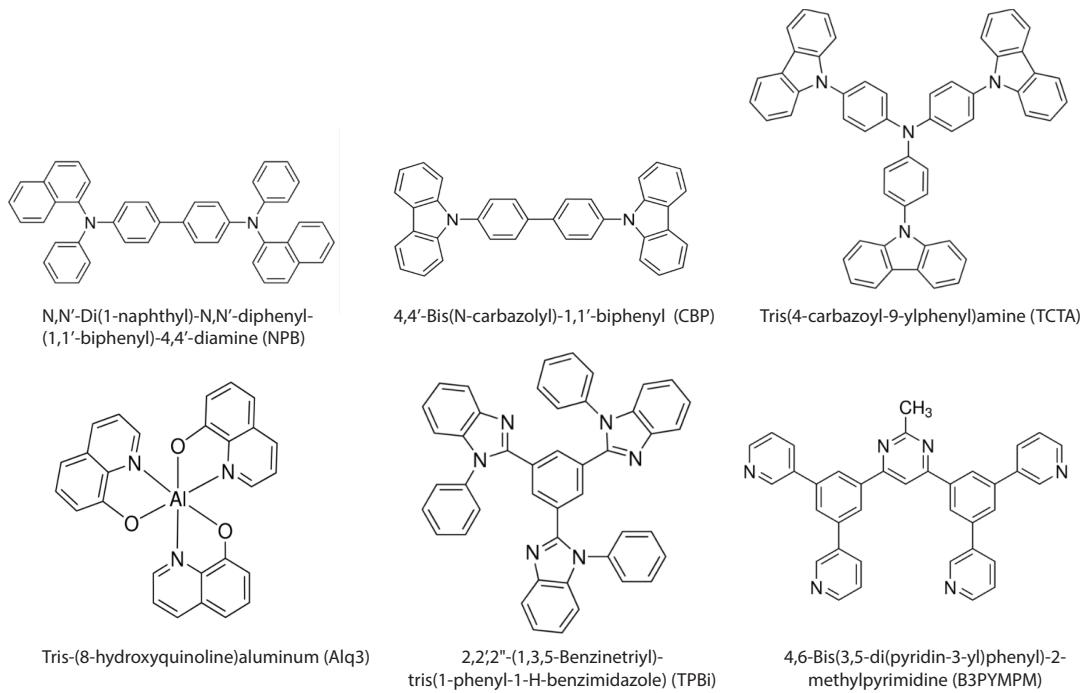


Figure 1.4 Matériaux de transports de trous (haut) et de transports d'électrons (bas) couramment utilisés dans les OLEDs.

généralement l'aluminium ou bien un mélange de magnésium et d'argent qui possèdent une très bonne réflectivité ainsi qu'un travail de sortie permettant d'injecter les électrons directement sur le LUMO du ETL. Généralement, la différence entre les travaux de sortie de l'anode et de la cathode avec les niveaux HOMO et LUMO des HTLs et ETLs est assez grande pour rendre l'injection de charges peu efficace à bas voltage. Des couches d'injection de trous et d'électrons **c** et **g** sont employées pour modifier le travail de sortie des électrodes afin de faciliter l'injection de charges. Dans le cas de l'injection d'électrons, une mince couche isolante de fluorure de lithium (LiF) d'environ 1 nm est déposée entre la cathode métallique et la ETL. Le LiF permet la formation d'un dipole d'interface qui améliore la probabilité qu'un électron se retrouve sur le niveau LUMO de la ETL par effet tunnel lorsqu'une tension est appliquée [20].

Pour l'injection de trous, des matériaux fortement accepteurs d'électrons comme le trioxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) et le 1,4,5,8,9,11-Hexaaazatriphenylenehexacarbonitrile (HAT-CN) sont souvent utilisés [21]. Le caractère fortement électronégatif de ces matériaux crée aussi un fort dipôle d'interface qui permet l'alignement des bandes de la HTL avec le travail de sortie de l'ITO favorisant ainsi l'injection de trous [22]. La figure 1.5 montre un diagramme d'énergie

typique pour une structure OLED fictive. Sur ce diagramme, les niveaux HOMO et LUMO des différentes couches de transport, du matériau hôte et de l'émetteur sont montrés ainsi que les travaux de sortie effectifs obtenus par la combinaison des électrodes et de leur couche d'injection correspondante. Lorsqu'une tension suffisante est appliquée aux électrodes, les trous sont injectés à partir de l'anode sur le HOMO de la HTL. Réciproquement, les électrons sont injectés à partir de la cathode sur le LUMO de la ETL. Le transport de charges à la EML est favorisé si les niveaux HOMO et LUMO n'engendrent par une barrière de potentiel trop élevée pour chaque type de charge. De plus, le niveau HOMO à base énergie de la ETL ainsi que le niveau LUMO à haute énergie de la HTL confinent les charges sur la EML maximisant la probabilité de former un exciton. L'exciton peut alors être transféré à l'émetteur par différents types de mécanismes qui seront discutés dans la prochaine section. Si ces mécanismes sont inefficaces ou trop lents, l'exciton peut se recombiner sur la molécule hôte ce qui peut potentiellement contaminer le spectre d'électroluminescence (ÉL) du dispositif. Finalement, il est possible que les excitons soient créés directement sur l'émetteur si l'alignement des niveaux HOMO et LUMO entre les HTL, ETL et EML sont adéquats.

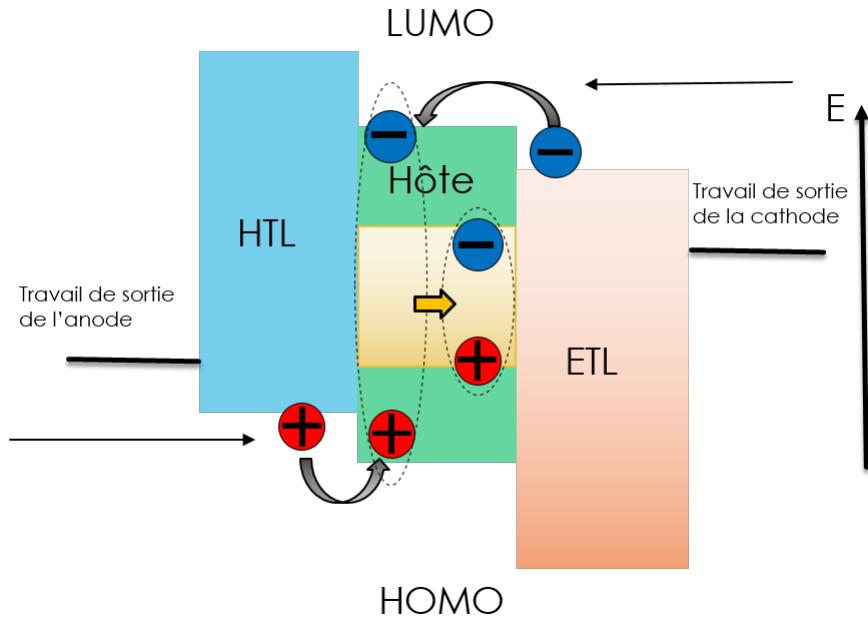


Figure 1.5 Diagramme d'énergie d'une OLED fictive. Les trous sont injectés sur le niveau HOMO de la HTL et les électrons sur le niveau LUMO de la ETL. Les charges peuvent former des excitons directement sur la molécule émettrice ou sur l'hôte. Les excitons formés sur l'hôte peuvent être transférés à l'émetteur par différents mécanismes représentés par la flèche jaune.

## Mécanismes de transfert d'énergie des excitons

Le transfert d'excitons est un processus de transfert d'énergie non-radiatif qui implique un donneur  $D$  et un accepteur  $A$ . Le donneur à l'état excité se désexcite en transférant son énergie à l'accepteur non excité comme le montre le schème suivant:



où (\*) dénote un état excité. Deux types de transferts sont prédominants soient le transfert d'énergie résonant Förster pour les excitons singulets et le transfert d'énergie Dexter pour les excitons triplets.

### Transfert d'énergie Förster

Le transfert d'énergie Förster est un échange d'énergie à longue portée causé par une résonance entre les dipôles de transition de l'accepteur et du donneur. Ce mécanisme peut être vu comme l'émission par le donneur dans l'état excité singulet d'un photon virtuel et son absorption par l'accepteur. Il s'agit donc d'un transfert non-radiatif. Le couplage des moments dipolaires de transition entre les deux molécules peut se faire sur une distance allant jusqu'à une dizaine de nm. Le taux de transfert du donneur à l'accepteur est donné par [12]:

$$K_{D-A} = \frac{1}{\tau_D} \frac{1}{R^6} \left( \frac{3}{4\pi} \int \frac{c^4}{\omega^4 n^4} F_D(\omega) \sigma_A(\omega) d\omega \right) \quad (1.2)$$

où  $\tau_D$  est le temps de vie radiatif du donneur,  $R$  est la distance entre le donneur et l'accepteur,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide,  $n$  l'indice de réfraction du milieu, et  $\omega$  la fréquence angulaire.  $F_D(\omega)$  et  $\sigma_A(\omega)$  sont le spectre de fluorescence normalisé du donneur et la section efficace d'absorption de l'accepteur respectivement. Le transfert d'énergie Förster nécessite donc absolument un recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'émetteur. Plus le recouvrement est élevé et plus le transfert est efficace. Il est donc crucial de choisir une molécule hôte dont le spectre d'émission possède un bon recouvrement avec le spectre d'absorption de l'émetteur afin de maximiser le transfert d'excitons. Le taux de transfert Förster peut être réécrit comme:

$$K_{D-A} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (1.3)$$

où  $R_0$  désigne le rayon de Förster. Lorsque la séparation moyenne entre donneur et accepteur  $R$  est telle que  $R < R_0$ , le taux de transfert domine largement le taux de désexcitation du

donneur ( $k_D = \tau_D^{-1}$ ) grâce à la dépendance à la sixième puissance de la distance. Dans ce cas, le transfert d'énergie est presque total. Typiquement  $R_0$  est d'environ de l'ordre de 5 à 10 nm. En supposant une densité d'environ 1,3 g/cm<sup>3</sup> du matériau hôte, cette distance représente une concentration massique de l'émetteur de moins de 1% dans le matériau hôte [23]. À partir d'une concentration massique de plus de 1%, les pertes par extinction de concentration sont supérieures au gains par amélioration du taux de transfert Förster.

### Transfert d'énergie Dexter

Contrairement au transfert de Förster qui n'est possible que pour des excitons singulets, le transfert d'énergie Dexter est un transfert à courte portée d'excitons singulets ou triplets entre deux molécules adjacentes. Le taux de transfert Dexter est donné par:

$$K_{D-A} = \frac{2\pi}{\hbar} |\beta_{DA}| \int F_D(\omega) F_A(\omega) d\omega \quad (1.4)$$

où  $\beta_{DA}$  est l'énergie d'interaction d'échange entre les deux états qui dépend du recouvrement des orbitales entre les deux molécules et  $F_A$  correspond au spectre d'absorption normalisé de l'accepteur. Le transfert Dexter est le mécanisme prédominant de transfert d'exciton triplets. En effet, son taux est beaucoup plus faible comparativement à celui du transfert Förster. Les excitons singulets sont donc rapidement échangés par transfert Förster avant de pouvoir être transférés à une molécule adjacente. De plus le temps de vie des excitons triplets est beaucoup plus long que celui des excitons singulets permettant ainsi au transfert Dexter d'avoir lieu [10]. Le transfert Dexter est donc le mécanisme prépondérant pour le transfert d'excitons à des émetteurs phosphorescents et puisque que le mécanisme est à courte portée, la concentration massique optimale d'émetteurs phosphorescents dans le matériau hôte est typiquement de 8 à 10%. La figure 1.6 schématise les deux types de transferts.

#### 1.1.3 Efficacité quantique externe

Tous les phénomènes discutés jusqu'à présent comme le transport de charges, la formation et le transfert d'excitons et la nature singulet ou triplet de ces derniers ont un effet sur la quantité de charges injectées dans une OLEDs permettant la création d'un photon pouvant être utilisé. Plus concrètement, on utilise principalement une métrique particulière, l'efficacité quantique externe (EQE) pour juger de la performance d'une OLED. Elle est définie comme le nombre de photons émis à l'extérieur du dispositif par nombre d'électrons injectés. L'EQE  $\eta_{EQE}$  peut être séparée en quatres paramètres importants [24]:

$$\eta_{EQE} = \eta_{IQE} \cdot \eta_{ext} = \gamma \cdot \chi_{S/T} \cdot \phi_{PL} \cdot \eta_{ext} \quad (1.5)$$

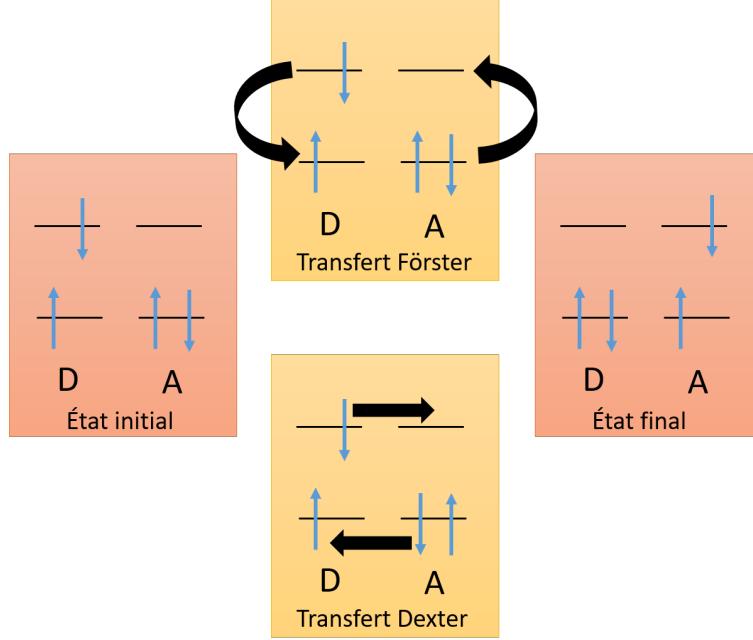


Figure 1.6 Représentation des transferts d'énergie Förster et Dexter à partir d'un donneur (D) à l'état excité singulet et d'un accepteur (A) au niveau fondamental. Le transfert Dexter est aussi possible à partir d'un état excité triplet.

où  $\eta_{IQE}$  est l'efficacité quantique interne (IQE pour *internal quantum efficiency*),  $\gamma$  est la balance de charges,  $\chi_{S/T}$  est le ratio singulet-triplet,  $\phi_{PL}$  est le rendement quantique en photoluminescence de la EML et  $\eta_{ext}$  est l'efficacité de couplage de sortie.

### La balance de charges

La balance de charges  $\gamma$  correspond au ratio d'excitons formés dans la EML par rapport au nombre de charges injectées [25]. Cette quantité est directement liée à l'équilibre entre le nombre d'électrons et le nombre de trous qui arrivent jusqu'à la EML et dépend de l'injection efficace de charges à partir des électrodes, de la mobilité des charges dans les couches de transport et de la structure énergétique du dispositif qui peut être plus ou moins apte à confiner les charges et les excitons dans la EML. Des dispositifs possédant des couches de transport à haute mobilité, des couches d'injection efficaces, des couches servant à bloquer les charges sur la EML ainsi qu'un milieu hôte ambipolaire peuvent démontrer une balance de charges près de l'unité [26].

### Le ratio singulet-triplet

Le ratio singulet-triplet  $\chi_{S/T}$  correspond à la fraction d'excitons formés dans la EML qui peuvent se désexciter de manière radiative. Typiquement, les excitons électriquement générés dans les OLEDs suivent une distribution statistique tel que 25% sont dans un état singulet

et 75% dans l'état triplet [4]. En l'absence d'un couplage spin-orbite suffisant, seulement un quart des excitons peut se recombiner de manière radiative et émettre un photon limitant ainsi l'EQE à environ 5% pour les OLEDs fluorescentes conventionnelles. Par contre, comme discuté précédemment, l'ajout d'un atome très lourd comme l'iridium (Ir) ou le platine (Pt) sur la molécule favorise le croisement inter-système et permet la désexcitation radiative efficace des excitons triplets. Dans ce cas le ratio singulet-triplet devient unitaire [27].

### Le rendement quantique

Le rendement quantique en photoluminescence  $\phi_{PL}$  correspond à la proportion d'excitons qui se recombinent de manière radiative par rapport au nombre total d'excitons formés sur la molécule émettrice. Il est exprimé comme:

$$\phi_{PL} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (1.6)$$

où  $k_r$  est le taux de désexcitation radiatif et  $k_{nr}$  est le taux de désexcitation non radiatif qui inclut tous les processus de dissipation d'énergie non-radiatifs à partir de l'état excité comme l'excitation de modes vibrationnels de la molécule par exemple. Le rendement quantique d'une espèce peut fortement varier en fonction de sa concentration. Les rendements quantiques en solution à faible concentration sont souvent beaucoup plus élevés qu'en films minces grâce à des effets d'auto-extinction [28] [29]. Dans le cas d'une EML de type hôte-émetteur,  $\phi_{PL}$  dépend du taux de transfert d'exciton  $K_{D-A}$  Förster ou Dexter pour un émetteur fluorescent ou phosphorescent et dépend aussi des taux de désexcitation radiatifs et non-radiatifs de l'hôte ainsi que ceux de l'émetteur qui eux-mêmes dépendent de sa concentration dans le matériau hôte.

### L'efficacité du couplage de sortie

Parmi tous les photons émis par désexcitation radiative d'excitons, seule une fraction peut être couplée hors de la cavité définie par la structure du dispositif. L'efficacité de couplage de sortie  $\eta_{ext}$  correspond à cette fraction. Trois phénomènes principaux sont responsables des pertes optiques dans la cavité: les pertes par absorption, les pertes par guidage d'onde et les pertes par excitation de polaritons de plasmons de surface. Pour les OLEDs conventionnelles ces pertes optiques sont significatives et limitent  $\eta_{ext}$  à environ 20%. L'EQE pour des OLEDs phosphorescentes qui présentent une efficacité interne de 100% (i.e.  $\phi_{PL} = \chi_{S/T} = \gamma = 1$ ) est donc aussi limitée à 20% [30].

- 1. Les pertes par absorption.** La puissance émise par la EML peut être simplement absorbée et dissipée de manière non-radiative par les différentes couches organiques

ainsi que les électrodes. Généralement, ces pertes sont assez faible puisque la grande majorité des semi-conducteurs organiques utilisée comme couche de transport possède une très haute transparence dans le visible et le proche-infrarouge (la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe est négligeable). De plus, les métaux utilisés pour l'électrode réfléchissante absorbent aussi très peu à ces longueurs d'onde. Les pertes par absorption ne totalisent qu'environ 5-10% des pertes totales [31].

2. **Les pertes par guidage d'onde.** La structure OLED peut supporter des modes guidés qui se propagent à l'intérieur des couches organiques piégés par réflexion totale interne. L'anode d'ITO est particulièrement susceptible à guider la lumière émise à angle d'incidence élevé puisque son indice de réfraction est plus grand (environ 1.9) que les indices de réfraction des milieux adjacents, les couches organiques ayant un indice d'environ 1.8 et le verre possédant un indice de 1.5. Les pertes par guidage d'onde deviennent aussi très importantes dans le couches organiques lorsque l'épaisseur des couches augmente [31].
3. **L'excitation de polaritons de plasmon de surface.** Le polariton de plasmon de surface (SPP pour *surface plasmon polariton*) est une excitation électromagnétique se propageant à l'interface entre un métal et un diélectrique causée par un couplage entre un photon et une oscillation collective du plasma d'électrons du métal [32]. Puisque ces modes sont évanescents ils ne peuvent donc pas être couplés à l'extérieur du dispositif et constituent une source de perte. Dans le cas d'une OLED, ces modes peuvent être excités à l'interface entre la cathode métallique (dans le cas d'une OLED émettant vers le bas) et une couche organique par le couplage de modes à nombre d'onde élevé du dipôle de transition de l'émetteur. Les conditions requises pour le support d'un mode de surface entre un diélectrique de permittivité  $\epsilon_2$  réelle et positive et un métal de permittivité complexe  $\epsilon_1$  avec une partie réelle négative ( $Re(\epsilon_1) < 0$ ) impliquent que les modes transverses électriques ou  $s$  ne sont pas supportés. Seulement les ondes transverses magnétiques ou  $p$  peuvent exciter ces modes. La relation de dispersion pour ces modes est donnée par [32]:

$$\frac{k_p}{k_0} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (1.7)$$

où  $k_p/k_0$  est le nombre d'onde transverse normalisé du mode. Par exemple, considérons l'interface entre un semi-conducteur organique et une électrode d'aluminium avec une source d'excitation à 520 nm. Typiquement, les semi-conducteurs organiques possède un indice de réfraction d'environ  $n_2 = 1,8$  à cette longueur d'onde donc  $\epsilon_2 = n_2^2 = 3.24$ .

À 520 nm, l'aluminium possède un indice de réfraction complexe d'environ  $n_1 = 0,7 + 5,5i$  ce qui implique  $\epsilon_1 = -29,8 + 7,7i$ . Ceci donne une valeur de  $k_p/k_0$  d'environ 1,9. Seuls les modes  $p$  à nombre d'onde autour de cette valeur peuvent alors exciter des modes de SPP entre ces deux interfaces. L'excitation de SPP peut constituer une source de pertes majeure pour les OLEDs, spécialement dans le cas où la OLED est constituée de deux électrodes métalliques [33].

4. **Les pertes liés au substrat.** L'interface verre-air due à la présence du substrat est aussi une source de perte significative. D'abord, environ 4% des photons sont réfléchis à l'interface et sont renvoyés dans la structure et possiblement dissipés selon les différents mécanismes décrits plus haut. De plus, les photons arrivant au dessus de l'angle critique pour cet interface ( $42^\circ$  par rapport à la normale) peuvent être guidés latéralement à l'intérieur du substrat par réflexion totale interne.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

### 2.1 Bref historique des diodes électroluminescentes organiques

#### 2.1.1 Première génération : les OLEDs fluorescentes

Cette section se veut un bref survol des différents matériaux et méthodes qui ont permis des avancées significatives dans le développement des OLEDs jusqu'à ce jour. Évidemment, ce résumé ne prétend pas être exhaustif et seulement les résultats les plus importants y sont discutés. Les premières OLEDs à semi-conducteurs amorphes fabriquées par évaporation thermique ont été démontrées par Tang, Vanslyke et Chen [29]. La OLED avait la forme d'une hétérostructure simple possédant une couche de Alq<sub>3</sub> servant à la fois de matériau électroluminescent et de couche de transport d'électron ainsi qu'une couche d'un diamine pour le transport de trous. Le dispositif montrait une efficacité quantique d'environ 1% ce qui était de plusieurs ordres de grandeur supérieur aux dispositifs précédemment fabriqués [4]. Par contre l'efficacité du dispositif était limitée par le rendement quantique du Alq<sub>3</sub>. Puisque le transport de trous est généralement supérieur dans les OLEDs de ce type, la zone de recombinaison se trouve à l'interface entre la couche de Alq<sub>3</sub> et le diamine. De plus, la recombinaison d'exciton est aussi possible à l'intérieur de la couche d'Alq<sub>3</sub> puisque les trous peuvent diffuser à travers les premiers nanomètres de la ETL tandis que les électrons s'accumulent à l'interface de l'hétérostructure.

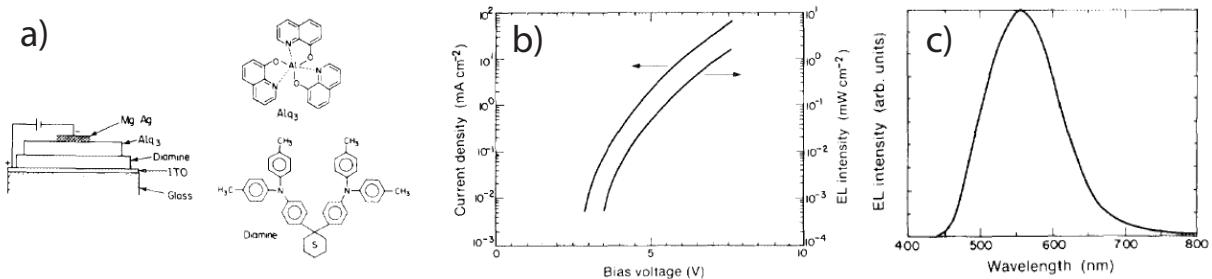


Figure 2.1 a) Hétérostructure de la OLED de Tang et. al. b) Densité de courant et luminosité du dispositif en fonction de la tension appliquée. c) Spectre d'électrofluorescence du Alq<sub>3</sub>. Tiré de Tang et al. (1987).

La deuxième étape importante dans le développement d'une OLED efficace fut la conception d'une OLED fluorescente rouge utilisant une mince couche d'Alq<sub>3</sub> avec une faible concentra-

tion d'un émetteur rouge à haut rendement quantique, le DCM1 [34]. Cette mince couche était incluse dans la couche de Alq<sub>3</sub> de la structure montrée à la figure 2.1. La nouvelle structure tire avantage du transfert Förster efficace entre le Alq<sub>3</sub> et le DCM1 et ce faisant, une EQE de 2% à pu être atteinte. De plus l'utilisation d'une couche dopée permit de séparer les couches de transport de la EML permettant une optimisation indépendante des propriétés de transport et d'émission du dispositif [4].

### 2.1.2 Deuxième génération : les OLEDs phosphorescentes

Jusqu'à présent, seuls les excitons singulets contribuaient à l'émission dans les OLEDs limitant fortement l'EQE, le ratio singulet-triplet  $\chi_{S/T}$  étant de 25%. La synthèse de composés organo-métalliques pouvant permettre la désexcitation efficace des excitons triplets fut une véritable révolution puisque l'efficacité des OLEDs était tout d'un coup multipliée par un facteur de 4 (i.e.  $\chi_{S/T} = 1$ ). En plus de pouvoir récolter les excitons triplets, ces matériaux possèdent aussi des rendements quantiques très élevés, parfois près de l'unité. Des exemples d'émetteurs phosphorescents organo-métalliques sont montrés à la figure 2.2.

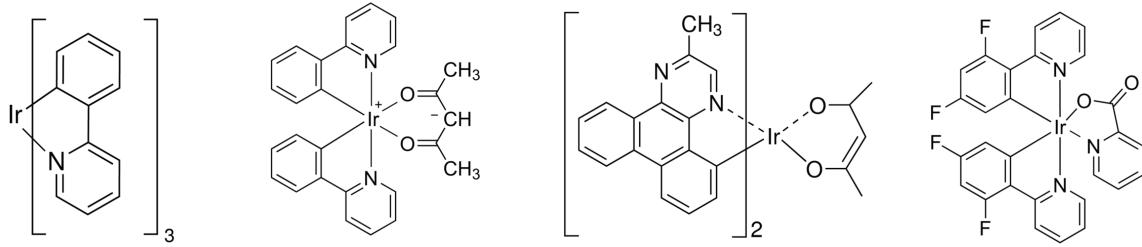


Figure 2.2 Émetteurs phosphorescents organo-métalliques. L'atome lourd d'iridium permet la désexcitation d'excitons triplets de type MLCT par couplage spin-orbite. De gauche à droite, deux émetteurs verts ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) et ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ ), un rouge ( $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ ) et un bleu (FIrpic).

En utilisant un émetteur phosphorescent vert, le tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) dopé à faible concentration dans du 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP), le groupe de Baldo, Lamansky, Burrows, Thompson et Forrest ont fabriqué une double hétérostructure permettant d'atteindre une EQE de 8% [27]. Le  $\text{Ir}(\text{ppy})_3(\text{acac})$  est un composé organo-métallique constitué d'un atome lourd d'iridium au centre de la molécule. L'atome d'iridium permet la formation d'excitons de type transfert de charge métal-ligand (MLCT) où les états triplets peuvent se désexciter radiativement de manière efficace grâce

au fort couplage spin-orbite présent sur la molécule. La diagramme d'énergie de la structure utilisée est montrée à la figure 2.3 avec les structures moléculaires du  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  (a), de CBP (b) et du bathocuproine (BCP) (c) servant de couche de barrière de trous. La figure montre aussi l'EQE en fonction de la densité de courant pour différentes concentrations de  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ . On y voit que le maximum de EQE est pour une concentration de 6% qui correspond au compromis optimal entre un transfert d'énergie Dexter efficace et une faible extinction par concentration. Des travaux subséquents ont été effectués par Adachi, Baldo, Thompson et Forrest avec l'émetteur phosphorescent bis(2-phenylpyridine)(acetylacetone)iridium(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ ) [30]. La combinaison du haut rendement quantique du  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$  ( $\phi_{PL} \approx 1$ ), la capacité à récolter efficacement les triplets, un transfert efficace d'excitons entre l'hôte et l'émetteur et une optimisation des couches de transport à permet une IQE de presque 100%, l'EQE étant uniquement limitée par l'efficacité de couplage de sortie  $\eta_{ext}$ . La figure 2.4 montre l'efficacité quantique en fonction du courant (a) ainsi que les spectres d'électroluminescences pour différentes concentration de l'émetteur (b). Notez la diminution significative de l'EQE à densité de courant élevée caractéristique des dispositifs électrophosphorescent. Ceci est due à des phénomènes d'extinction des excitons triplets lorsque ceux-ci sont à concentration élevé comme l'annihilation triplet-polaron et l'annihilation triplet-triplet [30].

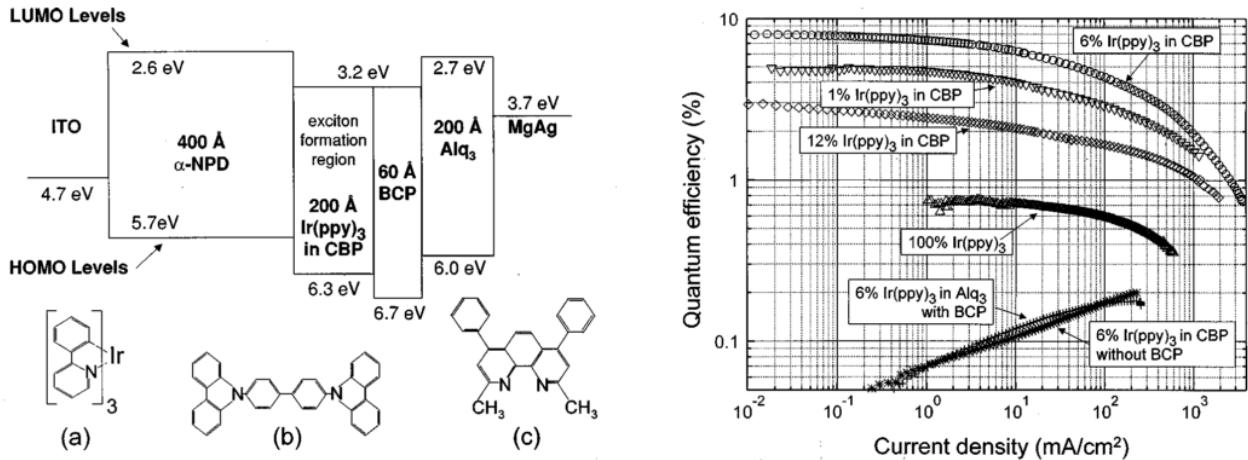


Figure 2.3 Diagramme d'énergie pour la double hétérostructure utilisée par Baldo et al. pour la OLED phosphorescente verte. Les structures moléculaires du  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ , du CPB et du BCP sont montrée ainsi que les courbes d'EQE pour différentes concentration de  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ . Tiré de Baldo et al. (1999).

Par la suite d'autres émetteurs phosphorescents organo-métalliques hautement efficaces, le Bis(2-methyldibenzo[f,h]quinoxaline)(acetylacetone)iridium(III) ( $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ ) et le Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C<sub>2</sub>,N](picolinato)iridium(III) (FIrpic) ont été utilisés pour

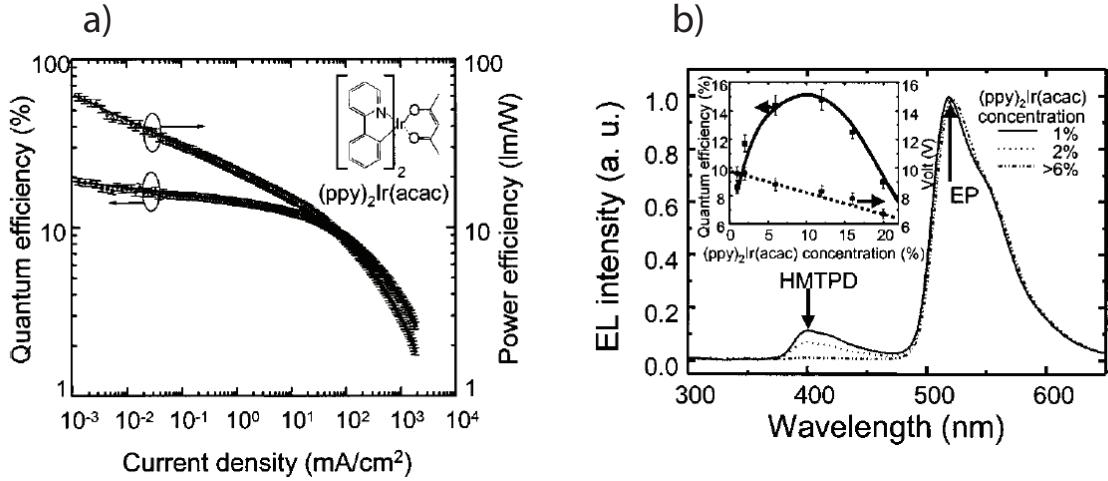


Figure 2.4 a) EQE et efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant du dispositif avec  $Ir(ppy)_2(acac)$ . b) Spectres d'électrophosphorescence en fonction de la concentration  $Ir(ppy)_2(acac)$  dans la EML. Une concentration plus élevée de  $Ir(ppy)_2(acac)$  permet l'injection direct des trous sur le HOMO de l'émetteur et réduit la formation d'excitons dans la HTL. Tiré de Adachi et al. (2001).

fabriquer des OLEDs émettant dans le rouge et dans le bleu respectivement possédant des EQEs de plus de 20% [35][36]. Plus récemment des EQEs de plus de 30% ont été obtenues pour des OLEDs phosphorescentes lorsque la structure est optimisée pour maximiser l'efficacité de couplage de sortie [24], sujet qui sera approfondi dans les sections subséquentes.

### 2.1.3 Troisième génération : Matériaux à fluorescence retardée thermiquement activée.

Malgré le succès indéniable des émetteurs phosphorescents, la tendance général est maintenant vers le remplacement des composés organo-métalliques qui sont très dispendieux et polluants due à la présence de métaux lourds comme l'iridium et le platine dans le composé. La synthèse de nouveaux types de matériaux qui peuvent efficacement récolter les excitons triplets a donc été le défi de chimistes organiques durant les dernières années. Les matériaux de ce type les plus prometteurs pour les OLEDs sont appelés matériaux à fluorescence retardée thermiquement activée (*TADF* pour *thermally activated delayed fluorescence*). Ces matériaux possèdent un faible écart entre le niveau singulet et triplet excité  $S_1$  et  $T_1$   $\Delta E_{ST}$  généralement de l'ordre de 25 meV qui correspond à l'énergie thermale à température ambiante. Les excitons triplets peuvent donc être spontanément convertis en excitons singulets

par conversion intersystème renversée (RISC de *reverse intersystem crossing*). Le processus de TADF est schématisé à la figure 2.5.

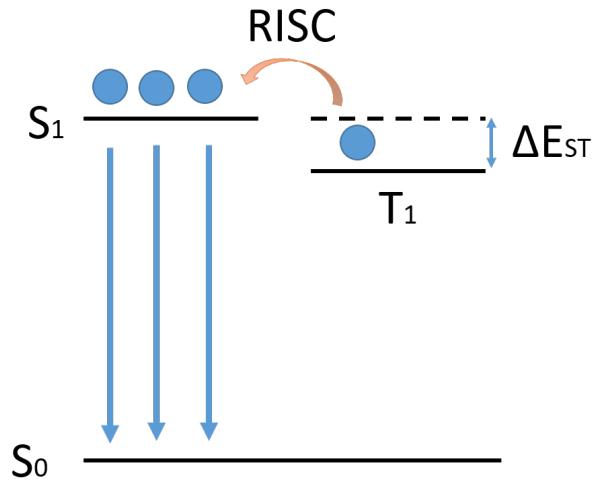


Figure 2.5 Diagramme du processus de TADF. Après excitation d'un exciton triplet, celui-ci est soumis à un processus de RISC par activation thermale. L'excitation du triplet et la conversion en singulet combinés sont plus lents que l'excitation d'un exciton singulet. Les émetteurs TADF démontrent donc une fluorescence prompte et une fluorescence retardée.

En général, le niveau triplet est de plus faible énergie que le niveau singulet puisque la répulsion coulombienne des électrons est réduite à l'état triplet. En effet, le principe d'exclusion de Pauli tend à garder les électrons de même spin plus éloignés ce qui réduit la répulsion entre les deux charges. Afin d'obtenir une faible différence entre les énergies des niveaux singulet et triplet, les molécules TADF sont synthétisées afin de posséder un recouvrement spatial minimal entre les orbitales HOMO et LUMO de sorte à minimiser l'énergie d'interaction d'échange [37]. Récemment, des OLEDs utilisant un émetteur vert TADF ultra performant, le (4s,6s)-2,4,5,6-tetra(9H-carbazol-9-yl)isophthalonitrile (4CzIPN) possédant une EQE d'environ 25% ont été démontrées. Les performances de la OLED TADF étaient comparables à celles d'un dispositif phosphorescent de  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  [38]. De plus, les matériaux TADF peuvent être utilisés pour améliorer l'efficacité d'OLED utilisant des émetteurs fluorescents. Dans ce cas, le matériau TADF peut servir à récolter les excitons triplets et les transférer à l'émetteur fluorescent. Cependant, les spectres d'émission du TADF et d'absorption du fluorophore doivent posséder un bon recouvrement pour permettre un transfert Förster efficace. Cette stratégie est connue sous le nom de fluorescence assistée par TADF. Le processus est représenté à la figure 2.6. Il est cependant important de garder une distance suffisante entre l'émetteur et le matériau TADF afin d'empêcher le transfert d'excitons triplet directement sur l'émetteur

par transfert Dexter [39]. Nakanotani et al. ont démontré des OLEDs fluorescentes bleues, vertes, jaunes et rouges utilisant la sensibilisation par TADF possédant des EQEs entre 10% et 20% [40]. Ces résultats seraient impossibles à obtenir sans l'aide de matériaux TADF.

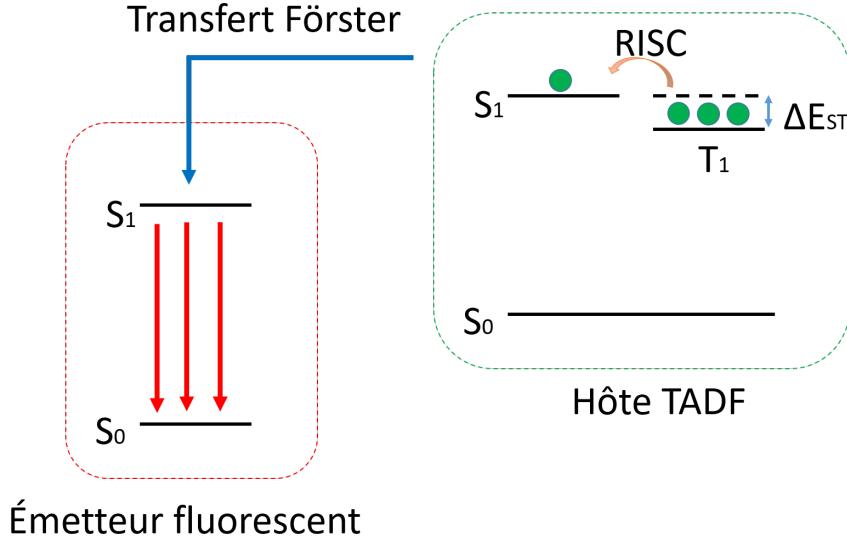


Figure 2.6 Représentation de la fluorescence assistée par TADF. Les excitons triplets convertis en singulets par la molécule TADF sont transmis à l'émetteur fluorescent par transfert Förster.

## 2.2 Limites des OLEDs et justification du projet de maîtrise

### 2.2.1 Limites liées à l'utilisation de l'ITO comme matériau d'électrode.

Tel que discuté dans la section précédente, les OLEDs émettant dans le visible à base d'émetteurs phosphorescents ou TADF à l'état de l'art montrent désormais des IQE proche de 100% et leurs performances ne sont limitées que par l'efficacité de couplage de sortie  $\eta_{ext}$ . Une des contraintes importantes à l'obtention d'un meilleur couplage des photons à l'extérieur de la cavité est l'utilisation de l'ITO comme matériau pour l'électrode transparente. L'oxyde d'indium-étain est largement utilisé comme anode transparente pour les OLEDs puisqu'il possède une résistance de surface très basse ainsi qu'une transparence élevée [41]. Comme mentionné précédemment, les OLEDs à base d'ITO sont sujettes à des pertes lumineuses causées par le guidage de la lumière à l'intérieur de la couche d'ITO, cette dernière possédant un indice de réfraction élevé comparativement aux couches organiques et au substrat. De plus l'ITO est connu pour souffrir d'une conductivité électrique réduite après une exposition à un stress répété le rendant ainsi inutilisable pour des sources de lumières flexibles et élastiques

[42]. Afin de pallier à ces problèmes, plusieurs substituts pour remplacer l'anode d'ITO ont été proposés tels que des polymères conducteurs [43], des nanofils [44], des nanoparticules [45] ainsi que du graphène [46]. Même si ces approches peuvent mener à des dispositifs possédant des efficacités considérables, elles sont coûteuses et rendent le procédé de fabrication très complexe. À l'opposé, l'utilisation d'électrodes métalliques massive (*bulk*) ne complexifie pas le procédé de fabrication d'OLED et permet même au dispositif d'être fabriqué en une seule séance d'évaporation. L'évaporation thermique de métaux sur un substrat de verre afin d'obtenir des films à la fois transparents et conducteurs n'est cependant pas sans problèmes. Lors du processus d'évaporation, les films de métaux très minces (en dessous de 20 nm) ont tendance à former des îlots discontinus lors du processus de nucléation. Les films ainsi obtenus possèdent alors une conductivité électrique très basse et peuvent engendrer des pertes plasmoniques additionnelles lorsque intégrés dans des dispositifs [39]. Plusieurs groupes ont tenté de contourner ce problème en déposant les électrodes métalliques sur des oxydes de métaux afin d'améliorer la morphologie de l'électrode ainsi que le couplage de sortie du dispositif [47][48]. Des couches de mouillage faites d'un second type de métal ou de polymères ont aussi été utilisées pour réduire la formation d'îlots lors de la croissance du film métallique [49][50]. La fonctionnalisation du substrat avec une monocouche auto-assemblée (SAM de *self-assembled monolayer*) permet aussi une amélioration significative de la qualité de films métalliques minces [51]. Par exemple, une couche d'argent de très haute qualité a été fabriquée sur un substrat de verre fonctionnalisé avec une SAM de (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane (MPTMS) afin de servir d'anode pour une OLED [52]. Par contre, l'efficacité quantique du dispositif résultant n'était pas plus élevée que 1,5%. En résumé, les tentatives de remplacer l'anode d'ITO afin d'améliorer le couplage de sortie sont soient infructueuses ou soit complexes et augmentent la difficulté, le coût et le temps de fabrication des dispositifs. Une solution tentant de pallier à ce problème sera donc présentée au chapitre 6.

### **2.2.2 OLEDs fluorescentes dans le proche infra-rouge.**

Avec l'engouement lié aux technologies nécessitant des émetteurs dans le proche infrarouge (PIR), énormément d'efforts ont été dédiés à la conception de OLEDs PIR dans les dernières années afin d'obtenir des dispositifs flexibles et peu coûteux pouvant être utilisés comme biosenseurs ou sources de signal sans-fil pour les télécommunications. La fabrication d'OLED PIR efficace reste cependant problématique. Les émetteurs IR possèdent un rendement quantique intrinsèquement faible lié à leur faible bande interdite. Ceci s'explique par une dissipation de l'énergie excitonique due à un couplage avec les modes vibrationnels moléculaires d'énergie similaire [8]. Comme de fait, la tendance montre généralement une diminution de

l'efficacité quantique des dispositifs avec la longueur d'onde d'émission. Les efforts récents se sont surtout penchés vers la synthèse d'émetteurs TADF comprenant une alternance de groupes donneurs (D) et accepteurs (A) d'électrons sur la molécule. En effet, l'alternance de groupe D-A permet d'obtenir des émetteurs à faible bande interdite pouvant émettre dans l'IR [53]. Par exemple, Wang et al. ont réussi à synthétiser un émetteur TADF de type D-A-D, le triphenylamine- 2,3-dicyanopyrazino phenanthrene (TPA-DCPP), et ont obtenus des OLEDs possédant 2.1% d'EQE à 708 nm avec une couche massive de TPA-DCPP et 10% d'EQE à 670 nm en le dopant à 20% dans du TPBi [37]. Kim et al. ont récemment produit une OLED NIR fabriquée par solution en utilisant un dérivé curcuminoïde de difluorure de boron de type D-A-D afin d'obtenir une EQE de 10% à 720 nm [54]. Le groupe de Yuan et al. ont aussi synthétisé une émetteur PIR de type D-A-D, le APDC-DTPA et ont réussi à obtenir une OLED émettant à 777 nm avec une EQE de 2.2% avec une couche massive de l'émetteur et près de 10% à 700 nm pour une couche dopée dans un matériau de transport d'électrons [55]. Ce même émetteur a été utilisé pour montrer l'importance de la polarité du matériau hôte sur le spectre d'EL du dispositif [56]. D'après leurs résultats, une molécule hôte plus polaire entraîne un décalage vers le rouge de l'émission du pigment IR. Le meilleur dispositif fabriqué avec l'hôte polaire démontrait une EQE de 5.1% à 728 nm. Un deuxième problème lié aux émetteurs TADF PIR et qu'ils possèdent des temps de vies beaucoup plus long que les matériaux fluorescents. Ceci engendre des problèmes d'extinction des excitons triplets à forte densité de courant dans les dispositifs de la même manière que pour les émetteurs phosphorescents [8]. Ce phénomène cause une diminution marquée de l'EQE à courant élevé communément appelé roulement ou «*roll-off*». Une stratégie pour contrer ce problème est l'utilisation de la fluorescence assistée comme discuté précédemment. Effectivement, les phosphores et TADF émettant dans le visible possèdent une rendement quantique plus élevé et peuvent récolter les excitons triplets avant de les transférer à l'émetteur fluorescent NIR. Récemment, une OLED PIR assistée par un émetteur phosphorescent rouge hautement efficace a été rapportée mais le dispositif résultant n'avait qu'une EQE de 0.77% à 786 nm [8]. L'émission assistée dans le PIR a aussi été testée avec des matériaux TADF. Des OLEDs émettant jusqu'à 1100 nm utilisant des phosphors IR assistés par TADF ont été rapportées. Malgré l'addition d'une sensibilisateur TADF, les EQE ne dépassaient pas 0.1% dû au faible rendement quantiques des émetteurs IR à cette longueur d'onde. Un des meilleur résultats obtenu repose sur le travail de Yamanaka, Nakanotani, Hara, Hirohata et Adachi qui ont utilisé la fluorescence assistée par TADF en combinant un émetteur PIR avec du TPA-DCPP démontrant des OLEDs à très haute stabilité et peu d'effet de roulement avec 4% d'EQE à 780 nm [9]. Malgré tout ces efforts, des OLEDs possédant une EQE au dessus de 5% aux alentours de 800 nm n'ont pas encore été démontrées. Il y a quelques années, un série de

pigments NIR à base de cyanines pyrrolopyrroles (PPCy) possédant un très bon rendement quantique et une émission allant jusqu'à 845 nm ont été synthétisés [57]. À notre connaissance, ce pigment n'a pas été utilisé dans des OLEDs fabriquées par évaporation thermique. Afin de répondre à la lacune de dispositifs efficaces dans le NIR, une étude des OLEDs NIR à base de pigments PPCy est proposée au chapitre 7.

## CHAPITRE 3 FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES FILMS ET DISPOSITIFS

### 3.1 Déposition par évaporation thermique résistive

Les dispositifs OLED ainsi que tout les films de matériaux organiques sont fabriqués par évaporation thermique resistive (EvoVac, Angstrom Engineering). Le système d'évaporation est constituée d'une chambre maintenue à un vide élevé de  $5 \cdot 10^{-8}$  torr à l'aide d'une pompe cryogénique. Le système possède dix sources de matériaux différents qui sont contenus dans des creusets métalliques. Les creusets sont tous reliés à une source de courant. Lorsque qu'un courant est appliqué sur le creuset, celui-ci chauffe. Pour un courant assez élevé, le matériau qu'il contient s'évapore et vient se condenser sur un substrat maintenu en rotation dans la partie supérieure de la chambre. Des microbalances à quartz placées au dessus de chacune des sources permettent de mesurer le taux d'évaporation des différents matériaux. Puisque que le système ne contient que trois senseurs et trois sources de courant, il n'est possible que de déposer un maximum de trois matériaux de manière simultanée. Une boucle de rétroaction permet de réguler la puissance électrique fourni à chaque source afin de maintenir le taux d'évaporation désiré constant. Un volet est situé sous l'échantillon et ne s'ouvre que lorsque le taux d'évaporation désiré est atteint. Ceci permet la déposition de films uniformes. En plus de matériaux organiques, le système permet aussi l'évaporation de métaux comme l'aluminium, l'argent et l'or. Pour la fabrication de OLEDs, l'utilisation de masques lors des dépôts est nécessaire pour empêcher un court circuit entre les deux électrodes du dispositif. Les masques peuvent être changés en apportant le porte échantillon dans une chambre de transfert maintenue sous vide. Ceci permet la déposition de toutes les couches du dispositif sans avoir à briser le vide. La figure 3.1 montre les étapes de déposition et le rôle des différents masques. À partir du substrat contenant un motif d'ITO pré-déposé (figure 3.1a), un premier masque est utilisé pour l'évaporation des différentes couches organiques (figure 3.1b). Finalement un troisième masque est utilisé pour déposer la cathode métallique (figure 3.1c). Chaque substrat contient six dispositifs indépendants de 2 mm par 2 mm qui correspondent aux six endroits où s'intersectent l'anode d'ITO, les couches organiques et la cathode métallique. Les masques sont aussi utilisés pour obtenir la couche émettrice seule sur substrat de verre lors de la fabrication de dispositifs. Cette couche peut ensuite être utilisée pour des mesures de rendement quantique en photoluminescence.

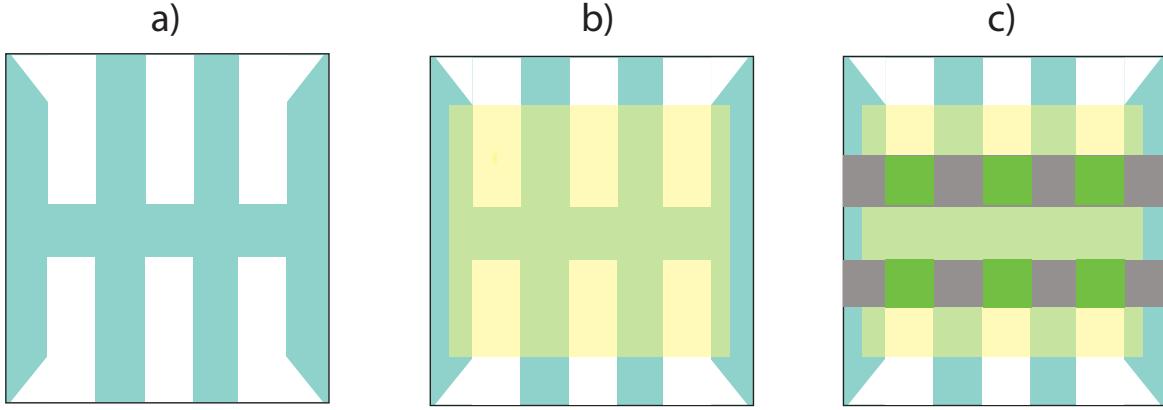


Figure 3.1 a) Substrat de verre avec motif d'ITO pré-déposé. b) Déposition des couches organiques avec le premier masque. c) Déposition de la cathode métallique avec le deuxième masque. Chaque dispositif est créé par l'intersection entre l'anode d'ITO, les couches organiques et la cathode d'aluminium (en vert).

### 3.2 Mesure de photoluminescence et rendement quantique

La mesure du rendement quantique  $\phi_{PL}$  des couches actives des OLEDs est très importante puisqu'elle permet de prédire ou plutôt de borner l'EQE du dispositif correspondant. Par exemple, si pour un rendement quantique élevé, l'EQE est beaucoup plus faible que prévu, il y a de forte chance qu'une mauvaise balance de charges ou qu'une faible efficacité de couplage de sortie soient en cause. Le rendement quantique est mesuré à l'aide d'une sphère d'intégration comme montrée à la figure 3.2b [58].

Le film mince est placé dans la sphère d'intégration dont les parois internes sont recouvertes d'un couche d'oxyde métallique à très haute réflectivité. Celle-ci diffuse la lumière de manière isotrope à l'intérieur de la sphère. Une fibre optique optimisée pour le visible connectée à un spectromètre (*Ocean Optics*) est connectée à la sphère d'intégration. Finalement, une ouverture permet d'exciter le film avec un faisceau laser. Le laser utilisé est une diode laser d'environ 1 mW de puissance émettant à 405 nm (*Thorlabs*). Cette longueur d'onde est préférable puisque la majorité des semi-conducteurs organiques possède une forte absorption dans le proche UV. Le rendement quantique est défini comme le nombre de photons émis par photons absorbés. Il se calcule comme suit:

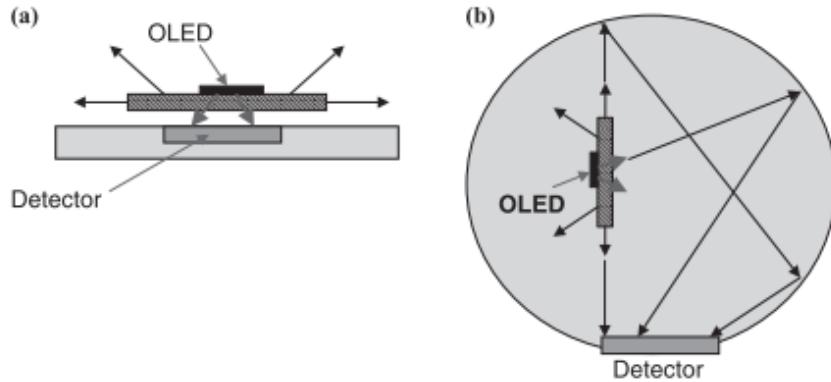


Figure 3.2 a) Mesure d'EQE avec la OLED placée directement sur le photodétecteur. b) Sphère d'intégration pour les mesures de rendement quantique. Tirée de Forrest et al. (2003).

$$\phi_{PL} = \frac{N_{PL}}{N_{abs}} = \frac{\int P_L(\lambda) \lambda d\lambda}{\int [S_0(\lambda) - S(\lambda)] \lambda d\lambda} \quad (3.1)$$

où  $P_L(\lambda)$  est le spectre de photoluminescence du film,  $S_0(\lambda)$  est le spectre de la source d'excitation en l'absence du film et  $S(\lambda)$  est le spectre de la source d'excitation en présence du film. Tout les spectres doivent être pris avec le même temps d'intégration. Ici, on néglige toute absorption par le substrat sur lequel le film est déposé.

### 3.3 Mesure de la caractéristique J-V

La mesure la plus élémentaire afin de caractériser un dispositif OLED est la mesure de sa caractéristique J-V où  $J$  correspond à la densité de courant (en mA/cm<sup>2</sup>) qui traverse le dispositif et  $V$  la tension appliquée au électrodes. Afin d'obtenir une courbe J-V, une source de tension programmable (*Keithley 2400*) est utilisée pour appliquer une série de tensions croissantes, par exemple de 0 à 10V par incrément de 0.1 V. Le courant traversant le dispositif est mesuré pour chaque tension. La densité de courant est ensuite obtenue en divisant les valeurs de courant par l'aire du dispositif. En plus d'obtenir les données nécessaires afin de calculer l'efficacité quantique externe, les courbes J-V permettent de comparer le comportement électrique des différents dispositifs. Par exemple, le type de variation du courant en fonction du voltage peut indiquer si le courant dans le dispositif est limité par les charges d'espace ou la présence de trappes de charges par exemple. De plus un courant élevée à très bas voltage peut signifier la présence de courants de fuite lié l'injection de charges des électrodes en dessous de la tension seuil du dispositif.

### 3.4 Mesure de l'efficacité quantique externe

L'efficacité quantique externe est définie comme le ratio entre le nombre de photons émis à l'extérieur du dispositif et le nombre d'électrons injectés dans le dispositif par unité de temps. Afin de mesurer l'EQE, il suffit de placer un photodétecteur de silicium sous le dispositif lorsque le balayage J-V est en cours comme le montre la figure 3.2a. La source de tension programmable mesure alors le courant produit par le photodétecteur pour chaque valeur de tension appliquée au dispositif. Si la surface du détecteur est beaucoup plus grande que celle de la OLED, on peut supposer que tous les photons émis par le dispositif sont mesurés par le photodétecteur. Le courant produit par le photodétecteur est

$$I_{PD} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_L(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (3.2)$$

où  $E_L(\lambda)$  est le spectre d'électroluminescence [W/nm] émis par le dispositif et  $R(\lambda)$  est la réponse spectrale du photodétecteur [A/W] et où l'intégration se fait sur la plage de longueur d'onde  $\lambda_1$  à  $\lambda_2$ . Puisque l'énergie d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$  est  $E_p = \frac{hc}{\lambda}$  avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $h$  la constante de Plank, le nombre total de photons émis par la OLED est alors:

$$N_p = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_L(\lambda) \cdot \frac{\lambda}{hc} d\lambda \quad (3.3)$$

Puisqu'il est difficile de mesurer la puissance totale émise par le dispositif à chaque longueur d'onde, on considère que le spectre d'ÉL émis par la OLED s'exprime comme:

$$E_L(\lambda) = k \cdot e_L(\lambda) \quad (3.4)$$

où  $e_L(\lambda)$  est le spectre d'ÉL mesuré à l'aide d'une fibre optique et  $k$  correspond à une constante qui dépend de la distance du dispositif à la fibre optique, du temps d'intégration utilisé ainsi que l'ouverture numérique de la fibre. On suppose finalement que  $k$  ne dépend pas de la longueur d'onde  $\lambda$ . Puisque le photodétecteur reçoit tous les photons émis par le dispositif, on peut estimer la valeur de  $k$  à l'aide de l'équation 3.2:

$$k = \frac{I_{PD}}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e_L(\lambda) R(\lambda) d\lambda} \quad (3.5)$$

Sachant que le nombre d'électrons injectés dans le dispositif par seconde est

$$N_e = \frac{I_{OLED}}{q} \quad (3.6)$$

où  $q$  est la charge élémentaire. L'efficacité quantique externe peut être finalement être exprimée comme:

$$\eta_{EQE} = \frac{N_p}{N_e} = \frac{q}{hc} \cdot \frac{I_{PD}}{I_{OLED}} \cdot \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e_L(\lambda) \lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e_L(\lambda) R(\lambda) d\lambda} \quad (3.7)$$

Deux autres métriques importantes sont l'efficacité lumineuse ainsi que la luminance. L'efficacité lumineuse est exprimée en lumens par unité de puissance électrique consommée par le dispositif. Le lumen est une mesure de puissance lumineuse pondérée par la réponse spectrale de l'oeil humain. La fonction photopique de luminosité  $\bar{y}(\lambda)$  est définie par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) et peut être utilisée pour convertir une puissance lumineuse en watts en luminosité apparente perçue par l'oeil humain. L'efficacité lumineuse est donnée par:

$$\eta_L = \frac{683.002 \text{ lm/W}}{VI_{OLED}} \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_L(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (3.8)$$

Une dernière métrique importante est la luminance exprimée en candelas par unité de surface. Le candela est une unité de puissance lumineuse perçue par unité d'angle solide. Puisque le lumen correspond à la puissance lumineuse perçue totale émise par le dispositif et que celui-ci émet sur une hémisphère d'angle solide de  $2\pi \text{ Sr}$ , l'intensité lumineuse par angle solide est alors

$$I_v = \frac{1}{2\pi} \eta_L \cdot VI_{OLED} \quad (3.9)$$

La luminance est définie comme l'intensité lumineuse en candelas par unité de surface projetée à une distance arbitraire. Puisque les OLEDs sont placées directement sur le photodétecteur comme à la figure 3.2a, la surface projetée sur le détecteur est équivalente à la surface de la OLED. La luminance exprimée en  $\text{Cd/m}^2$  est donc donnée par:

$$L_v = \frac{I_v}{a} \quad (3.10)$$

où  $a$  est la surface du dispositif en  $\text{m}^2$ .

## CHAPITRE 4 LE MODÈLE DU DIPOLE

Afin de pouvoir concevoir des OLEDs de manière efficace, il est important de pouvoir comprendre et prédire les interactions entre la molécule émettrice et son environnement. En effet, la OLED est constituée d'un empilement de semi-conducteurs organiques, de matériaux diélectriques, d'oxydes conducteurs ainsi que de métaux réfléchissants tous possédant des propriétés optiques différentes. La structure forme ainsi une cavité de taille comparable à celle de longueurs d'ondes dans le visible. Il est évident que de telles cavités engendrent des effets d'interférence non négligeables et produisent des canaux de dissipation d'énergie qui entraînent des pertes optiques dans le dispositif. Pour pouvoir prédire les effets de microcavité sur l'émetteur, il est possible d'utiliser l'équivalence entre un photon émis par une transition dipolaire de la molécule émettrice et la radiation d'un dipôle électrique oscillant classique [59]. Le modèle de dipôle permet le calcul de la puissance émise par un dipôle électrique oscillant dans un environnement quelconque. Il a d'abord été utilisé pour modéliser le changement de temps de vie radiatif d'un émetteur près d'une interface métallique [17]. En effet, il est connu que l'émission d'un dipôle est inhibée lorsque celui-ci est près d'une interface absorbante puisque l'énergie du dipôle est transférée à des modes non radiatifs. De plus, le temps de vie du dipôle varie de manière cyclique à des distances plus importantes traduisant l'importance de la différence de phase entre le champ électrique émis du dipôle et le champ réfléchi par l'interface. La variation du temps de vie radiatif de l'émetteur est une conséquence directe de la modification de la densité d'états ou de modes optiques introduite par l'environnement du dipôle [60]. Cette densité d'état peut être calculée grâce au modèle du dipôle et permet de prédire la puissance du dipôle couplée à des modes non-radiatifs ainsi que la puissance radiée à l'extérieur de la cavité comme nous allons le voir dans les prochaines sections.

### 4.1 Simulation de la densité d'états d'un dipôle dans une cavité

Afin de réduire la complexité du modèle et d'arriver à une solution analytique de la puissance dissipée par le dipôle dans une cavité, certaines approximations doivent être faites [60]:

1. On suppose que le dipôle est une source ponctuelle et que le problème est unidimensionnel, c'est-à-dire que les interfaces sont des plans infinis séparés par une distance finie (voir la figure 4.1).
2. Les trois régions de l'espace (les deux interfaces et le milieu du dipôle) peuvent être

décrits par un indice de réfraction  $n$  qui est linéaire et homogène (ne dépend pas de la position du dipôle). Le dipôle doit se situer dans un milieu non dissipatif ( $n_2$  est réel) tandis que les interfaces inférieur et supérieur peuvent être dissipatifs ( $n_1$  et  $n_3$  sont généralement complexes). Les trois régions de l'espace peuvent être isotropes ou posséder une biréfringence uniaxiale.

### 3. Aucun des trois milieux ne démontre de gain.

La figure 4.1 montre la géométrie du modèle utilisé pour représenter un dipôle à l'intérieur d'une cavité simple. Le dipôle se trouve dans un milieu d'indice  $n_2$  et d'épaisseur  $D$  à une distance  $d$  de l'interface supérieure. Les interfaces supérieures et inférieures d'indices  $n_1$  et  $n_3$  sont des régions semi-infinies. Puisqu'on aimeraient considérer un dipôle possédant une orientation arbitraire dans la cavité, il est plus utile d'étudier deux cas orthogonaux où le dipôle peut soit être parallèle aux interfaces (dipôle horizontal) ou perpendiculaire aux interfaces (dipôle verticaux). Ces deux cas limites sont représentés à la figure 4.1. Connaissant l'expression analytique pour la densité d'état de dipôles horizontaux et verticaux  $\rho_h$  et  $\rho_v$ , la densité d'état d'un dipôle d'orientation arbitraire est une combinaison linéaire de ces deux termes :

$$\rho = \alpha \cdot \rho_h + (1 - \alpha) \cdot \rho_v \quad (4.1)$$

où  $\rho$  est la puissance dissipée par un dipôle d'orientation définie par la constante  $\alpha$ . Cette constante est entre 0 et 1 et détermine la valeur de la composante horizontale du dipôle.

L'équation du mouvement d'un dipôle dans une cavité peut être approximé par ([61]):

$$\frac{dp^2}{dt^2} + \omega_0^2 p + b_0 \frac{dp}{dt} = \frac{q^2}{m} E_R \quad (4.2)$$

où  $p$  est le moment dipolaire,  $\omega_0$  est la fréquence naturelle de l'oscillateur en l'absence d'amortissement, et  $b_0$  est la constante d'amortissement du dipôle en l'absence de la cavité.  $E_R$  est le champ électrique réfléchi par la cavité à la position du dipôle. Ce modèle représente donc un dipôle oscillant amorti qui est excité par la réflexion de son propre champs électrique. Il est possible de démontrer que le taux d'émission en présence de la cavité dépend de la partie imaginaire de champ réfléchi  $E_R$  [17]:

$$\frac{b}{b_0} = 1 + \frac{3qn_2^2}{2\mu_0 k_2^3} Im(E_R) \quad (4.3)$$

où  $q$  est le rendement quantique du dipôle,  $n_2$  est l'indice de réfraction du milieu où se trouve

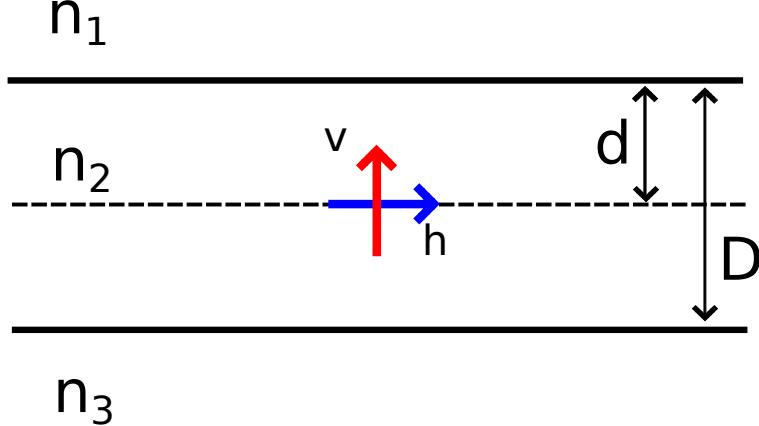


Figure 4.1 Schéma montrant la géométrie employée pour simuler un dipôle entre deux interfaces. Le dipôle se trouve dans un milieu d'indice  $n_2$  et d'épaisseur  $D$  et est placé à une distance  $d$  de l'interface supérieur d'indice  $n_1$  et  $D - d$  de l'interface inférieur d'indice  $n_3$ . Les dipôles orthogonaux horizontaux ( $h$ ) et verticaux ( $v$ ) sont montrés.

le dipôle,  $\mu_0$  est la permittivité du vide et  $k_2$  est le nombre d'onde du dipôle. Le calcul du champ électrique à la position du dipôle requiert une expansion du champ électrique en une somme d'onde plane ainsi que l'utilisation de la fonction de Green dyadique [61] avec l'usage des conditions frontières usuelles pour la géométrie dépeinte à figure 4.1. Ce champ peut être calculé pour le cas d'un dipôle horizontal de polarisation  $s$  et  $p$  ainsi que pour le cas d'un dipôle vertical de polarisation  $p$  (les dipôles verticaux n'émettent pas de lumière polarisée  $s$ ). La puissance radiée par un dipôle dans une cavité pour les trois cas de figure soient  $p_h^s$ ,  $p_h^p$  et  $p_v^p$  peut être dérivées à partir des taux d'émission normalisés. Ces expressions sont données par [62]:

$$p_h^s(k_p) = \frac{3}{4} \operatorname{Re} \left[ \frac{u}{(1-u^2)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{(1+r_{23}^s e^{2ik_z(D-d)}) \cdot (1+r_{21}^s e^{2ik_zd})}{1-r_{21}^s r_{23}^s e^{2ik_zD}} \right] \quad (4.4)$$

$$p_h^p(k_p) = \frac{3}{4} \operatorname{Re} \left[ u(1-u^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{(1-r_{23}^p e^{2ik_z(D-d)}) \cdot (1-r_{21}^p e^{2ik_zd})}{1-r_{21}^p r_{23}^p e^{2ik_zD}} \right] \quad (4.5)$$

$$p_v^p(k_p) = \frac{3}{2} \operatorname{Re} \left[ \frac{u^3}{(1-u^2)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{(1+r_{23}^p e^{2ik_z(D-d)}) \cdot (1+r_{21}^p e^{2ik_zd})}{1-r_{21}^p r_{23}^p e^{2ik_zD}} \right] \quad (4.6)$$

où

$$u = \frac{k_p}{k_0 n_2} \quad (4.7)$$

est le nombre d'onde transverse normalisé par l'indice de réfraction du milieu où se trouve le dipôle. De plus, nous avons que:

$$k_z = \sqrt{n_2^2 k_0^2 - k_p^2} \quad (4.8)$$

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.9)$$

De plus,  $r_{ij}^{s,p}$  sont les coefficients de réflexion de Fresnel  $s$  ou  $p$  du milieu  $i$  au milieu  $j$ .

$p_h^s(k_p)$ ,  $p_h^p(k_p)$  et  $p_v^p(k_p)$  correspondent à la puissance radiée par les dipôles horizontaux et verticaux pour chaque mode  $k_p$  de la cavité. Ce sont ces quantités qui seront utilisées pour calculer l'efficacité de couplage de sortie des OLEDs dans les chapitres suivants. La puissance totale dissipée par chacune de ces composantes est simplement:

$$P_{h,v}^{s,p} = \int_0^\infty p_{h,v}^{s,p} dk_p \quad (4.10)$$

Les trois densités d'états  $\rho_h^s$ ,  $\rho_h^p$  et  $\rho_v^p$  peuvent être déduites à partir des expressions de puissance dissipée ([62]). Si l'on considère les densités d'état mesurées dans le milieu inférieur d'indice  $n_3$ , on obtient:

$$\rho_h^s(k_p) = \frac{3}{4} \cdot T_{23}^s(k_p) \cdot \operatorname{Re} \left[ \frac{u}{(1-u^2)^{\frac{1}{2}}} \right] \cdot \left| \frac{1+r_{21}^s e^{2ik_z d}}{1-r_{21}^s r_{23}^s e^{2ik_z D}} \right|^2 \quad (4.11)$$

$$\rho_h^p(k_p) = \frac{3}{4} \cdot T_{23}^p(k_p) \cdot \operatorname{Re} \left[ u \cdot (1-u^2)^{\frac{1}{2}} \right] \cdot \left| \frac{1+r_{21}^p e^{2ik_z d}}{1-r_{21}^p r_{23}^p e^{2ik_z D}} \right|^2 \quad (4.12)$$

$$\rho_v^p(k_p) = \frac{3}{2} \cdot T_{23}^p(k_p) \cdot \operatorname{Re} \left[ u \cdot \frac{u^3}{(1-u^2)^{\frac{1}{2}}} \right] \cdot \left| \frac{1-r_{21}^p e^{2ik_z d}}{1-r_{21}^p r_{23}^p e^{2ik_z D}} \right|^2 \quad (4.13)$$

où  $T_{23}^{s,p}$  est le coefficient de transmission en intensité entre les interfaces 2 et 3 tel que:

$$T_{23}^{s,p}(k_p) = \frac{k_{z3}}{k_z} |t_{23}^{s,p}|^2 \quad (4.14)$$

$$k_{z3} = \sqrt{n_3^2 k_0^2 - k_p^2} \quad (4.15)$$

et  $t_{2,3}^{s,p}$  sont les coefficients de transmission en amplitude de Fresnel  $s$  et  $p$  habituels à l'interface

entre les milieux 2 et 3.

Évidemment, la densité d'état n'est calculée que pour les valeurs de  $k_p$  qui correspondent à des ondes planes qui se propagent dans le milieu  $n_3$ , c'est-à-dire les valeurs de  $k_p$  qui font que  $k_{z3}$  est réel et que les coefficients de transmissions  $T(k_p)$  sont définis. Ceci correspond à la condition:

$$\frac{k_p}{k_0} < n_3 \quad (4.16)$$

Les valeurs de  $k_p$  qui ne respectent pas cette condition correspondent à des modes évanescents comme des modes guidés ou des modes SPP par exemple.

## 4.2 Simulation du spectre de puissance angulaire et généralisation à des systèmes multi-couches

À partir des spectres de densité d'état, il est très simple de calculer le spectre de puissance angulaire  $p(\theta)$  émis d'un côté de la cavité. Le spectre angulaire correspond à la puissance lumineuse observée à chaque angle  $\theta$  tel que défini à la figure 4.1. Il suffit d'utiliser la transformation suivante:

$$p(\theta) = \frac{n_3}{n_2} \cdot \frac{k_{z3}}{k_p} \cdot \rho(k_p) \quad (4.17)$$

avec

$$k_p = n_3 k_0 \sin(\theta) \quad (4.18)$$

Finalement, il est possible de généraliser le modèle du dipôle à un système comprenant plusieurs couches de différents matériaux de part et d'autre de la couche émettrice comme c'est le cas pour les structures OLEDs. Un cas général est montré à figure 4.2a. Soit une structure planaire comprenant un nombre arbitraire de couches  $i$  et  $j$  au dessus et en dessous de la couche émettrice respectivement, toutes d'indices complexes  $n_1, n_2, \dots, n_i$  et  $n_{i+1}, n_{i+2}, \dots, n_{i+j+1}$  ainsi que d'épaisseurs  $d_2, \dots, d_{i+1}$  et  $d_{i+2}, \dots, d_{i+j}$  (les couches  $n_1$  et  $n_{i+j+1}$  sont des milieux semi-infinis). Il est possible d'utiliser la méthode des matrices de transfert afin de transformer ce système à multicouches à un système à trois couches où les deux milieux semi-infinis de part et d'autre du dipôle correspondent à des milieux efficaces modélisant le comportement global des deux empilements de couches au dessus et en dessous du dipôle comme représenté dans la figure 4.2b. En représentant chaque couche par une matrice de

translation de phase et chaque interfaces par des matrices de réflexions et de transmission puis en multipliant ces matrices dans l'ordre approprié, il est possible d'extraire les coefficients de réflexion et de transmission efficaces  $r_{2,1,eff}$ ,  $r_{2,3,eff}$ ,  $t_{2,1,eff}$ ,  $t_{2,3,eff}$  modélisant l'effet de chaque sous structure pour chacune des polarisations  $s$  et  $p$  [63]. Ceux-ci pourront être ensuite utilisés directement dans les équations 3.4-3.6 et 3.11-3.13.

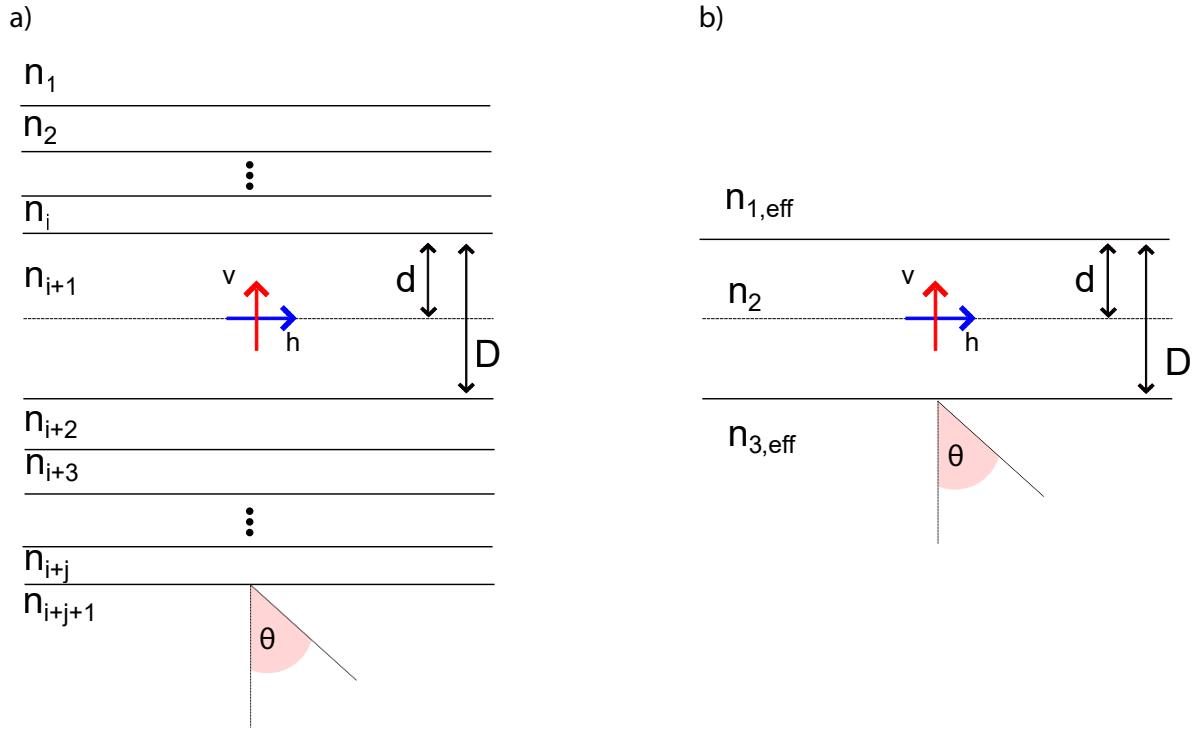


Figure 4.2 a) Structure multicouche arbitraire d'indices complexes  $n_k$  de part et d'autre du dipôle. b) Même structure représentés par deux milieux-semi infinis d'indices efficaces obtenus par la méthode de matrices de transfert.

## CHAPITRE 5 APPLICATION DU MODÈLE DU DIPOLE À DES SYSTÈMES SIMPLES

### 5.1 Modélisation de densité d'états de cristaux de semiconducteurs inorganiques

Le modèle du dipôle peut être utilisé pour obtenir de l'information sur la nature des transitions excitoniques qui sont formées dans les semi-conducteurs organiques et inorganiques. Dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, la structure cristalline de ceux-ci ou plus précisément les symétries liées à cette structure dictent l'orientation du moment dipolaire de transition du matériau. Ce dernier est ainsi directement lié aux propriétés optiques (absorption et émission) du cristal dont les connaissances sont nécessaires pour les applications optoélectroniques. Les cristaux minces de semi-conducteurs inorganiques lamellaires peuvent être modélisés comme un empilement de monocouches cristallines. Les excitons formés dans ces cristaux suite à l'absorption d'un photon peuvent généralement être de deux types : intra-couche ou inter-couche. Dans le premier cas, les excitons formés sont confinés dans les monocouches cristallines et se comportent comme des dipôles orientés horizontalement. Dans le second cas, les excitons sont partagés entre deux monocouches adjacentes et se comportent comme des dipôles orientés verticalement ou hors du plan cristallin. Les deux types d'excitons possèdent des patrons d'émission similaires à ceux obtenus pour les dipôles correspondants et peuvent ainsi être différenciés ([64]). Ces deux scénarios sont schématisés à la Figure 5.1. Comme mentionné dans les sections 4.1 et 4.2, il est possible de calculer la densité d'états optiques et le spectre d'émission angulaire d'une structure quelconque pour une orientation arbitraire de dipôle. Inversement, à partir de la densité d'état optiques ou du spectre d'émission angulaire, il est possible de retrouver l'orientation du dipôle dans la structure. La densité d'états optiques peut être mesurée par imagerie de plan focal arrière (*BFP de back focal plane imaging*) tandis que le spectre d'émission angulaire peut être obtenu par goniométrie. Ces techniques seront présentées dans les sections 5.1.1 et 5.2.1 respectivement.

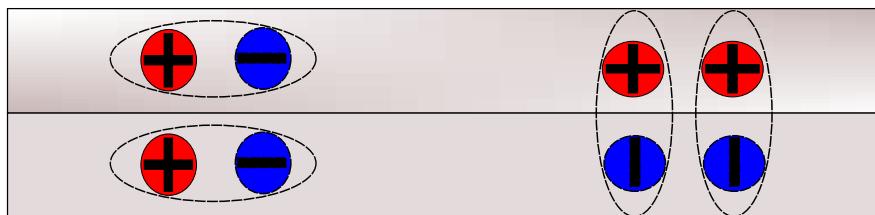


Figure 5.1 Excitons intra-couche (gauche) et inter-couche (droite). Les deux types d'excitons sont modélisés par des dipôles horizontaux et verticaux respectivement.

### 5.1.1 Mesure de densité d'états optiques par imagerie de champ focal arrière

L'imagerie de plan focal arrière (BFP) est une technique d'imagerie souvent utilisée pour mesurer le patron de radiation de molécules uniques [65] ainsi que celui de structures plus complexes tels que les nanotubes de carbone [66]. En combinaison avec la méthode du dipôle, cette technique peut être utilisée afin de déterminer l'orientation du dipôle dans des monocouches de semi-conducteurs inorganiques ou des polymères ([64]). Le montage utilisé pour l'imagerie BFP est montré à la figure 5.2. L'échantillon est placé sur un substrat de verre devant l'objectif d'immersion d'un microscope inversé (Olympus IX81) possédant une ouverture numérique  $NA = 1.42$ . De l'huile d'immersion prévient un saut d'indice de réfraction entre le substrat et la lentille de l'objectif. Une diode laser de 514 nm (L520P50, 50 mW) sert de source continue d'excitation. Un prisme anamorphique est utilisé pour corriger l'astigmatisme du faisceau. Celui-ci est ensuite couplé dans une fibre optique monomode de sorte à filtrer les modes spatiaux. Finalement le faisceau passe par un collimateur Gaussien vers un miroir dichroïque qui transmet une partie du faisceau vers l'objectif d'immersion. Celui-ci permet de focaliser sur l'échantillon le faisceau collimaté à la limite de la diffraction. L'image en fluorescence de l'échantillon est ensuite focalisée au port de sortie du microscope. Celle-ci est alors collimatée par une lentille placée à la distance de sa focale devant le port de sortie. Un filtre passe-haut est utilisé pour bloquer toute radiation provenant du laser. Finalement, une dernière lentille (lentille de Fourier) projette l'image du plan focal de la première lentille sur la fente d'entrée d'un spectromètre muni d'une caméra CCD.

Le plan focal arrière correspond à la transformée de Fourier de l'image en fluorescence du cristal. Chaque point de l'image donne l'intensité en fonction des nombre d'ondes transverses  $k_x$  et  $k_y$  qui sont liés à l'angle d'émission  $\theta$  tel que:

$$k_p = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (5.1)$$

$$k_p = k_0 n \sin(\theta) \quad (5.2)$$

où  $k_0$  est le nombre d'onde dans le vide et  $n$  est l'indice de réfraction du substrat. La fente d'entrée du spectromètre est placée de manière à imager la coupe  $k_x = 0$  ( $k_p = k_y$ ) du patron d'émission où chaque point de la coupe est résolu spectralement. La positionnement horizontal et vertical du polariseur permet d'obtenir les composantes  $s$  et  $p$  des densités d'états optiques respectivement. Un exemple d'image de BFP calculée avec le modèle du dipôle pour un dipôle purement horizontal et un dipôle purement vertical à l'intérieur d'un

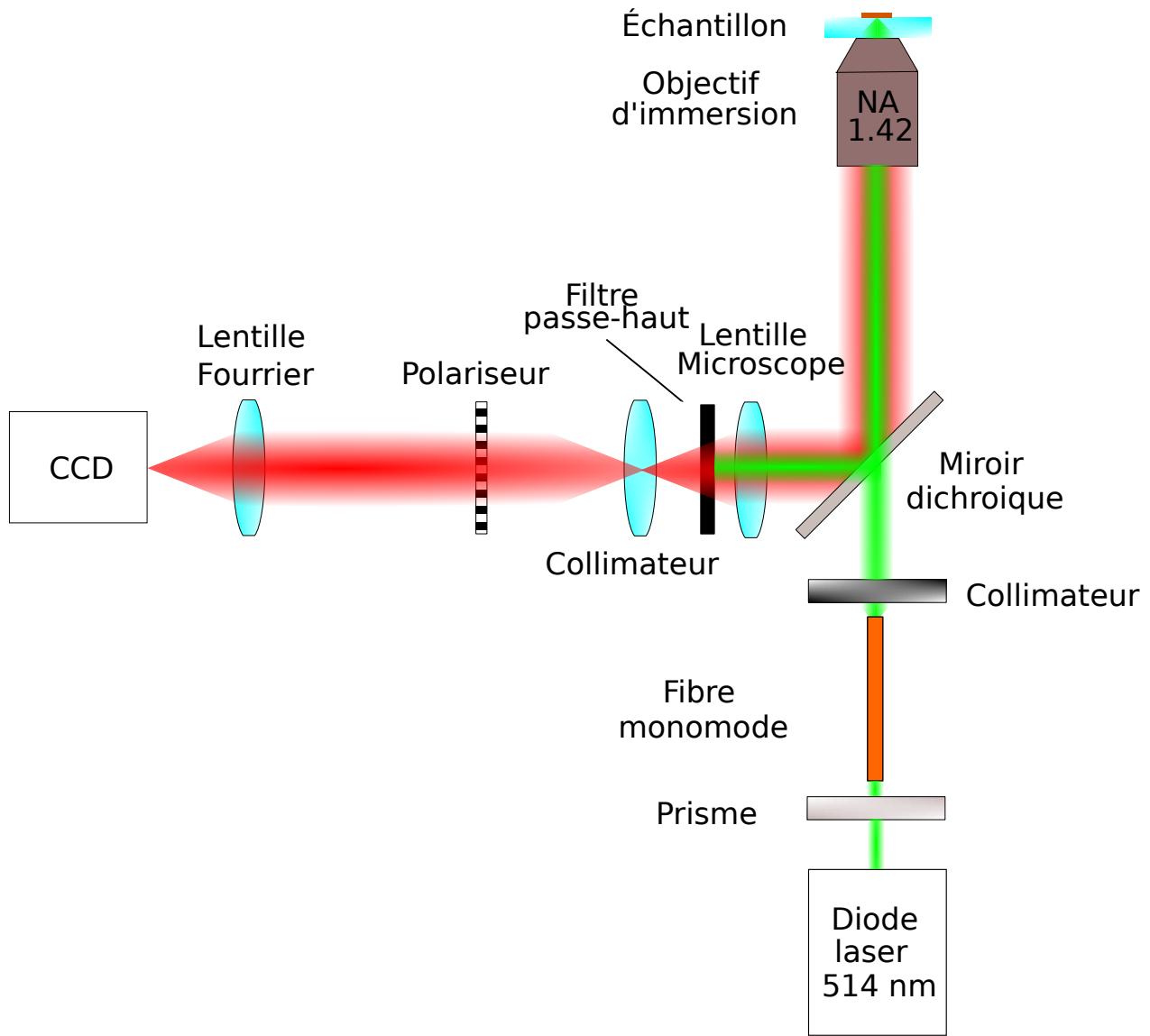


Figure 5.2 Montage pour l'imagerie de PFA.

cristal uniaxial d'indices  $n_0 = 2.1$  et  $n_e = 1.6$  de 20 nm est montré à la figure 5.3. La géométrie du modèle est celui de la figure 4.1. Dans ce cas,  $D$  correspond à l'épaisseur du cristal et  $n_1$  ainsi que  $n_3$  correspondent aux indices de l'air et du substrat de verre respectivement. Le plan du dipôle est placé au centre du cristal ( $d = 10\text{nm}$ ). On reconnaît sur la figure 5.3 les signatures caractéristiques des patrons d'émission liées à chaque orientation orthogonale du dipôle.

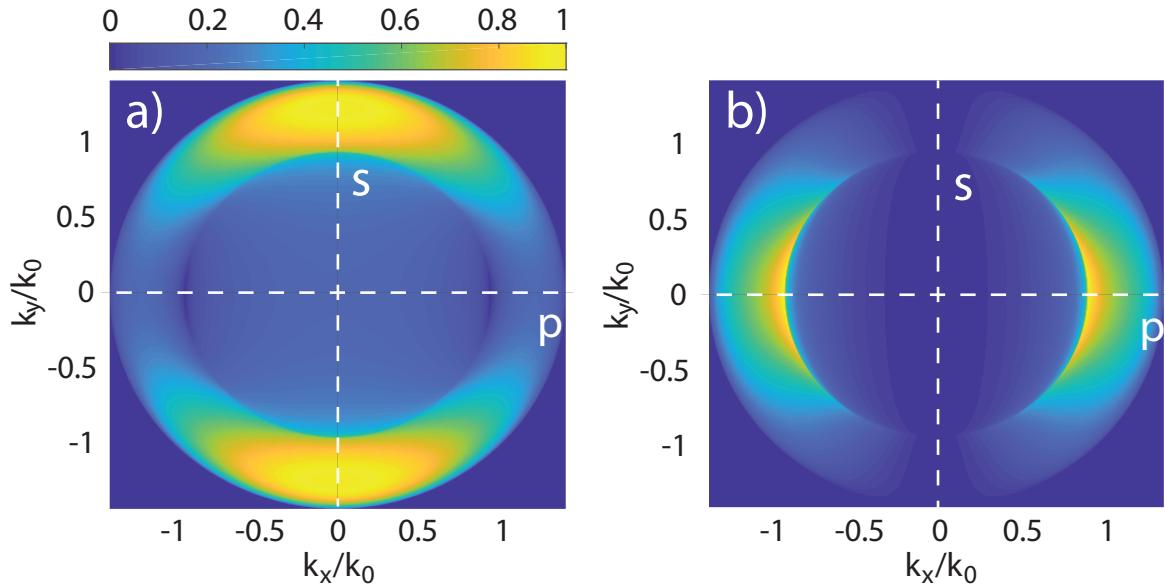


Figure 5.3 Simulation de la polarisation horizontale de l'image BFP d'un cristal uniaxial de 20 nm pour **a)** un dipôle purement horizontal et **b)** un dipôle purement vertical. Le plan du dipôle est placé au centre du cristal. Les polarisations *s* et *p* sont indiquées en pointillé.

### 5.1.2 Mesures et ajustement de densité d'états optiques pour des cristaux minces de MoS<sub>2</sub>

Le disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) est un semi-conducteur lamellaire faisant partie de la classe des métaux de transition dichalcogénides possédant une structure hexagonale similaire à celle du graphène. Sous forme de monocouche cristalline, il démontre une excellente conductivité électrique ainsi qu'une bande interdite directe dans le spectre visible le rendant très intéressant pour des applications en électronique tels que les transistors à effet de champ [67]. De plus, les monocouches de MoS<sub>2</sub> possèdent un moment de transition dipolaire purement horizontal [64]. La figure 5.4 montre la densité d'états à 664 nm pour les polarisations *s* et *p* de trois cristaux minces de MoS<sub>2</sub> mesurées par imagerie BFP<sup>1</sup>. Les couches minces de MoS<sub>2</sub> ont été obtenues par exfoliation d'un monocristal. Des simulations utilisant le modèle du dipôle des densités d'états pour les deux polarisations sont superposées. L'optimisation de la concordance entre les courbes théoriques et expérimentales a été faite en faisant varier deux paramètres, l'épaisseur du cristal *D* ainsi que le ratio de dipôle horizontal  $\alpha$ . Pour la simulation on suppose que le coefficient d'extinction du matériau est beaucoup plus grand

<sup>1</sup>Mesures prises par Fàbio Barachati, étudiant au doctorat du groupe de Stéphane Kéna-Cohen de Polytechnique Montréal

que l'épaisseur du cristal. Se faisant, on estime que l'émission totale provient de la somme non pondérée de dipôles placés à intervalles réguliers  $d_1, d_2, \dots, d_n$  le long de l'épaisseur  $D$  du cristal de sorte à obtenir une distribution uniforme. La concordance entre les courbes expérimentales et théoriques est maximisée par la méthode des moindres carrés. On cherche à minimiser le paramètre  $\delta$  tel que

$$\delta^{s,p} = \sqrt{|\rho_{exp}^{s,p}(k_p) - \rho_{sim}^{s,p}(k_p)|^2} \quad (5.3)$$

où  $\rho_{exp}^{s,p}$  et  $\rho_{sim}^{s,p}$  sont les densités d'états expérimentales et théoriques en fonction du nombre d'onde transverse  $k_p$  pour les polarisations  $s$  ou  $p$ . Puisque la polarisation  $s$  de la densité d'état ne dépend pas du paramètre  $\alpha$ , il est possible de découpler les deux paramètres d'ajustement. Le paramètre  $D$  est d'abord optimisé de manière à obtenir le meilleur ajustement sur la polarisation  $s$  de la densité d'état. La polarisation  $p$  de la densité d'état est ensuite ajustée en fixant l'épaisseur optimale  $D_{opt}^s$  trouvée précédemment et en faisant varier le paramètre  $\alpha$  afin de déterminer  $\alpha_{opt}^p$ . Finalement, l'algorithme d'optimisation est relancé en prenant comme point de départ les deux paramètres optimaux  $D_{opt}^s$  et  $\alpha_{opt}^p$  et en minimisant

$$\delta = \delta^s + \delta^p \quad (5.4)$$

afin de déterminer le meilleur compromis possible entre les deux paramètres. Les paramètres d'ajustement optimaux pour les cristaux minces de MoS<sub>2</sub> sont montrés dans le Tableau 5.1. Dans les trois cas, le paramètre  $\alpha$  optimal est de 1,00 confirmant l'orientation purement horizontale du dipôle de transition et du même fait la nature intra-couche des transitions excitoniques dans le cristal de MoS<sub>2</sub> et ce même dans le cas de multi-couches.

Tableau 5.1 Paramètres d'ajustement pour les cristaux de MoS<sub>2</sub>

Cristal	$D$ (nm)	$\alpha$	$\Delta\alpha$
a)	2	1,00	0,01
b)	2	1,00	0,01
c)	31	1,00	0,01

### 5.1.3 Mesures et ajustement de densité d'états optiques pour des cristaux minces de GaSe

Un second semi-conducteur inorganique lamellaire intéressant à étudier est le sélénium de gallium (GaSe). Contrairement au MoS<sub>2</sub>, le GaSe présente des transitions excitoniques principalement verticales dues à sa structure cristalline hexagonale qui impose un moment de

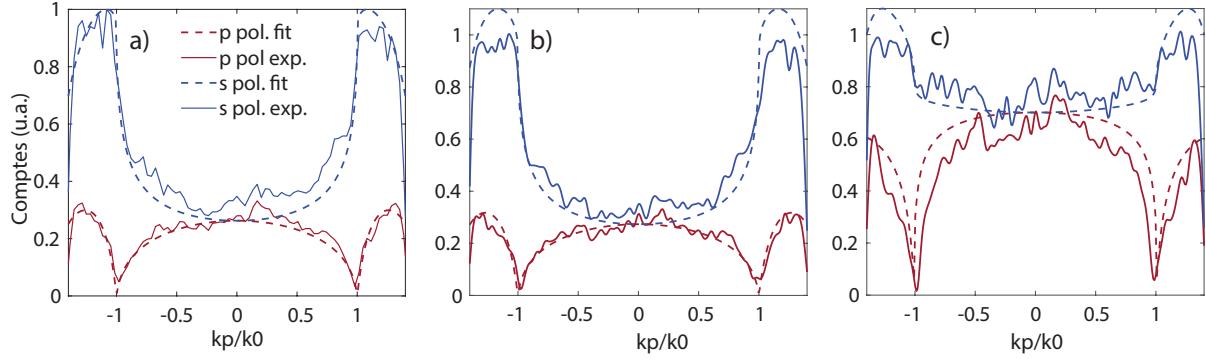


Figure 5.4 Densité d'états optiques à 664 nm des polarisations  $s$  et  $p$  pour trois cristaux minces de MoS<sub>2</sub> obtenus par imagerie BFP. Les spectres simulés par le modèle du dipôle sont superposés. Les paramètres ajustés (*fit*) sont l'épaisseur du cristal  $D$  ainsi que le ratio de dipôles horizontaux  $\alpha$ .

transition dipolaire perpendiculaire au plan du cristal [68]. Des cristaux minces de GaSe ont aussi pu être obtenus par exfoliation d'un monocristal. La Figure 5.5 montre les polarisations  $s$  et  $p$  des densité d'états de cristaux minces de GaSe à 620 nm obtenus par imagerie de BFP<sup>2</sup>. Des simulations utilisant le modèle du dipôle des densités d'états pour les deux polarisations sont superposées. Encore une fois, les paramètres  $D$  et  $\alpha$  sont optimisés pour le meilleur ajustement possible entre les courbes théoriques et expérimentales. Les paramètres optimaux sont présentés dans le tableau 5.2. De plus, l'épaisseur des cristaux minces a été mesurée par microscopie à force atomique afin de valider l'épaisseur théorique<sup>2</sup>. Ces valeurs apparaissent dans la première colonne du Tableau 5.2. En premier lieu, les valeurs d'épaisseur mesurées expérimentalement semblent relativement bien concorder avec les valeurs d'épaisseur théoriques. De plus, le ratio de dipole horizontaux  $\alpha$  optimal se situe en moyenne entre 0,07 et 0,08 corroborant la forte composante verticale du moment dipolaire de transition dans les cristaux minces de GaSe.

Tableau 5.2 Paramètres d'ajustement pour les cristaux de GaSe. L'épaisseur réelle des cristaux  $D_r$  mesurée par microscopie à force atomique est montrée dans la première colonne.

Cristal	$D_r$ (nm)	$D$ (nm)	$\alpha$	$\Delta\alpha$
a)	43	44	0,08	0,02
b)	275	295	0,08	0,02
c)	207	210	0,07	0,02

<sup>2</sup>Mesures prises par Fàbio Barachati, étudiant au doctorat du groupe de Stéphane Kéna-Cohen de Polytechnique Montréal

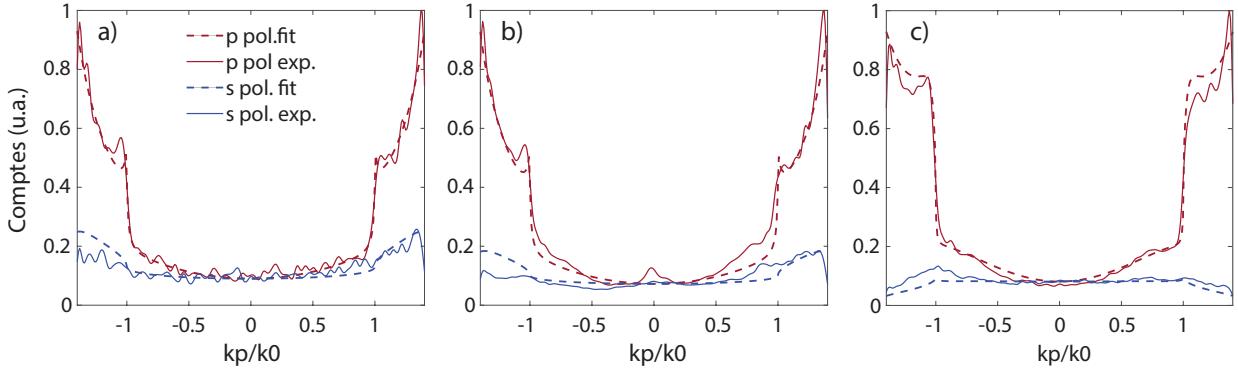


Figure 5.5 Densité d'états optiques à 620 nm des polarisations  $s$  et  $p$  pour trois cristaux minces de GaSe obtenus par imagerie de BFP. Les spectres simulés par le modèle du dipôle sont superposés. Les paramètres ajustés (*fit*) sont l'épaisseur du cristal  $D$  ainsi que le ratio de dipôles horizontaux  $\alpha$ .

## 5.2 Modélisation du spectre angulaire de films de semiconducteurs organiques

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les semi-conducteurs organiques à faible masse possèdent généralement une structure amorphe. En effet, à l'état solide, les molécules organiques s'orientent généralement de manière plus ou moins aléatoire et l'orientation du moment dipolaire peut être considéré comme isotrope ( $\alpha = 2/3$ ). Cependant, certaines molécules organiques ont tendance à s'orienter dans une direction préférentielle dépendamment de la manière dont elles interagissent avec leur environnement immédiat [69]. Par exemple l'émetteur phosphorescent vert Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) est connu pour posséder une orientation préférentielle horizontale ( $\alpha = 0.77$ ) lorsque inclus dans du CBP [70]. De plus, il a été démontré que le choix de la molécule hôte dans un système émetteur-hôte à une très grande influence sur l'orientation du moment dipolaire de transition d'un émetteur ([71]).

### 5.2.1 Mesure de spectre d'émission angulaire par goniométrie

Afin d'estimer l'orientation du moment dipolaire de transition de molécules organiques déposée par évaporation, il est plus pratique d'utiliser un goniomètre tel que montré à la figure 5.6. Au lieu de venir mesurer la densité d'état optique comme avec l'imagerie BFP, le montage permet de mesurer le spectre angulaire de l'émetteur. Pour ce faire, une fibre optique connectée à un spectromètre (Ocean Optics) est montée sur un plateau rotatif motorisé (PRMTZ8 Thorlabs). Le substrat est placé devant une demi-lentille cylindrique au-dessus du centre de rotation de la plaque motorisée. De l'huile d'immersion est utilisée pour em-

pêcher un saut d'indice entre le substrat de verre et la lentille. Une diode laser de 405 nm (Thorlabs) est utilisée comme source d'excitation continue. Un filtre passe-haut ainsi qu'un polariseur sont placées devant la fibre optique afin de filtrer la source d'excitation et de dé-coupler les polarisations *s* et *p*. Le montage permet de mesurer le spectre de fluorescence pour chaque angle d'émission à l'intérieur du substrat. Afin de vérifier l'impact du type de molécule hôte sur l'orientation du moment dipolaire de transition, des films minces de 50 nm de 8% de Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) dans deux matrices de molécules hôtes différentes ont été déposées par évaporation. La première matrice est constituée d'un mélange à part égal de 4,4',4''-tri (N-carbazolyl) triphenylamine (TCTA) et de bis-4,6-(3,5-di-3-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidine (B3PYMPM). Cette combinaison de matériau de transport de trous et d'électrons permet une orientation préférentielle horizontal de 0.77 du Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) en plus de maintenir une excellente balance de charges lorsque le film est utilisé comme couche active dans une OLED ([24]). Le seconde matrice est constituée de du matériau de transport d'électron 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi). La figure 5.7 montre les polarisations *s* et *p* du spectre angulaire des deux films obtenues par goniométrie. Les spectres angulaires sont pris à 525 nm qui correspond au maximum du spectre d'émission de l'émetteur. Les spectres angulaires simulés par le modèle du dipôle sont superposés. Cette fois-ci, l'épaisseur des films étant bien connue, seul le paramètre  $\alpha$  est ajusté. Tel qu'attendu, le spectre obtenu pour le mélange de TCTA-B3PYMPM (figure 5.7a) indique une orientation préférentielle de 0,76, valeur très proche de celle rapportée dans la littérature [24]. Par contre, les interactions de l'émetteur avec l'hôte de TPBi semblent mener à une distribution de dipôle plutôt isotrope avec une valeur de  $\alpha$  de 0,64 (figure 5.7b). Le matériau hôte influence donc fortement l'orientation du moment dipolaire de l'émetteur ce qui peut avoir des effets très importants sur l'efficacité des dispositifs, sujet qui sera discuté au prochain chapitre. Finalement, le montage de la figure 5.6 peut être aussi utilisé pour mesurer le spectre angulaire d'électroluminescence des dispositifs OLED. La seule différence est qu'une source de tension constante est appliquée pour exciter le dispositif plutôt qu'un faisceau laser. Cette technique est utilisée pour obtenir les spectres angulaire d'OLEDs de la figure 6.5 du chapitre suivant.

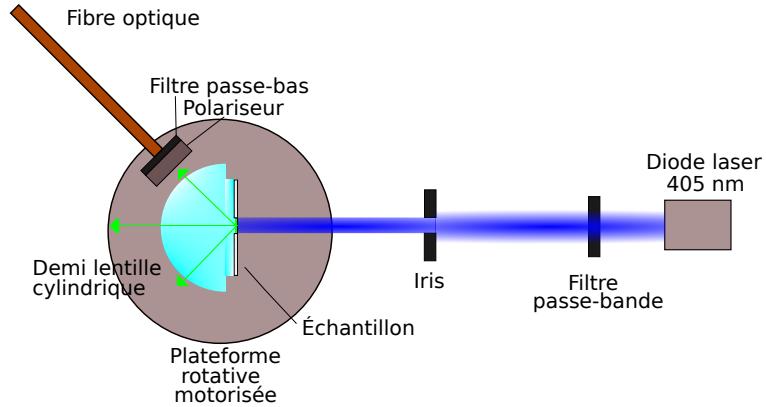


Figure 5.6 Montage pour la mesure de photoluminescence angulaire de films minces organiques.

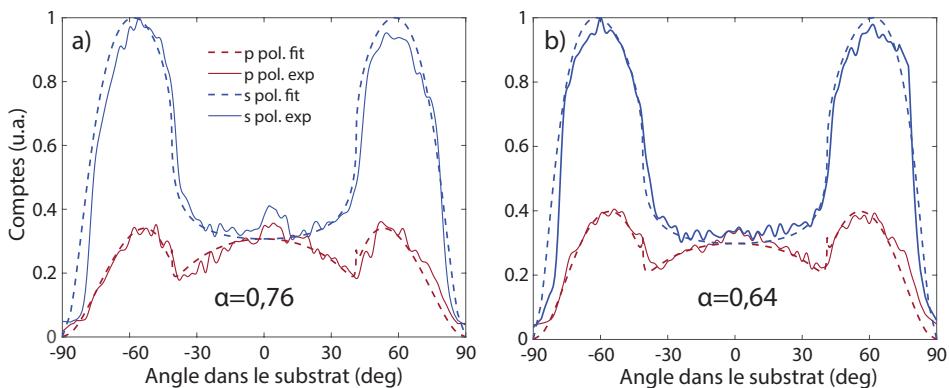


Figure 5.7 Spectres de photoluminescence angulaire à 525 nm pour les polarisations *s* et *p* d'un film de  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$  dopé à 8% de masse dans une matrice de **a)** co-hôte de B3PYMPM et TCTA et **b)** TPBi. Les spectres simulés par le modèle du dipole sont superposés. Seul le ratio de dipôles horizontaux  $\alpha$  est ajusté.

## CHAPITRE 6 OPTIMISATION DE L'EFFICACITÉ DE COUPLAGE DE SORTIE DES OLEDs PAR L'UTILISATION D'UNE ANODE AG/MPTMS ET D'UN ÉMETTEUR PRÉFÉRENTIELLEMENT HORIZONTAL

**Notice :** Le présente chapitre se veut une traduction libre de l'article *Nearly 40% outcoupling efficiency in OLEDs with all-metal electrodes* publié dans le journal *Applied Physics Letters* et dont je suis le premier auteur. Voir la référence [33].

Le présent chapitre vise à présenter une solution simple et facile à implémenter aux problèmes d'extraction de lumière des OLEDs liée en autre à l'utilisation d'ITO tels que discutés au chapitre 2. Ayant confirmé l'efficacité du modèle du dipôle au chapitre précédent, celui-ci sera utilisé pour optimiser les différents paramètres optiques de la cavité comme l'épaisseur des différentes couches, la position du dipôle dans la cavité ainsi que le type d'électrode utilisée afin de maximiser l'efficacité de couplage de sortie du dispositif. Comme remplacement pour l'anode d'ITO, nous proposons ici l'utilisation d'une anode de haute qualité optique faite d'argent déposé sur un substrat comprenant une structure auto-assemblée (SAM) de 3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane (MPTMS). Récemment, l'amélioration du procédé de fonctionnalisation de SAM à permis l'obtention de minces films d'argent de moins de 10 nm de haute qualité optique et électrique [72]. En combinant ce nouveau procédé et en utilisant un émetteur dipolaire possédant une orientation horizontale préférentielle afin de réduire les pertes plasmoniques, il est possible d'obtenir une OLED phosphorescente émettant dans le vert sans ITO démontrant une efficacité quantique externe de 30,0% et une efficacité de couplage de sortie de 36,1%. La totalité du dispositif est déposée lors d'une unique séance d'évaporation directement sur du verre fonctionnalisé.

### 6.1 Filmes minces d'Ag/MPTMS

Le MPTMS est un surfactant en solution qui forme une SAM en réagissant avec des surfaces possédant une terminaison hydroxyle lorsque ces dernières y sont immergées. La SAM permet alors la fonctionnalisation du substrat de verre avec des terminaisons thiols sur lesquels les atomes métalliques peuvent venir former des liens métal-ligand [72]. Le dépôt de films minces métalliques sur une telle surface fonctionnalisée est connue pour améliorer drastiquement leur qualité [73]. La figure 6.1 montre un schéma de la SAM de MPTMS contenant des atomes d'argent liés aux terminaisons thiols. La figure 6.2, quant à elle, montre les constantes optiques  $n$  et  $k$  obtenues par modélisation de données d'éllipsométrie spectroscopique d'un film massique (*bulk*) de 100 nm d'argent ainsi que d'un film mince de 10 nm de Ag/MPTMS.

Les constantes optiques ont été modélisées avec une combinaison d'oscillateurs harmoniques et des oscillateurs de Drude. Les films d'argent ont été déposés par évaporation thermique à un taux de 10 Å/s. La figure 6.2 montre clairement que les constantes optiques du films de 10 nm d'Ag/MPTMS sont presques identiques à celles du massique ce qui suggère une excellente qualité du film mince. Ceci n'est pas le cas avec un film identique d'Ag de 10 nm sans MPTMS. En comparaison, il était impossible d'ajuster le modèle optique du film massique afin d'obtenir un modèle semblable pour le film sans MPTMS. Celui-ci démontre aussi une résistance de surface beaucoup plus élevée que celle du film massique ou du film mince avec le MPTMS.

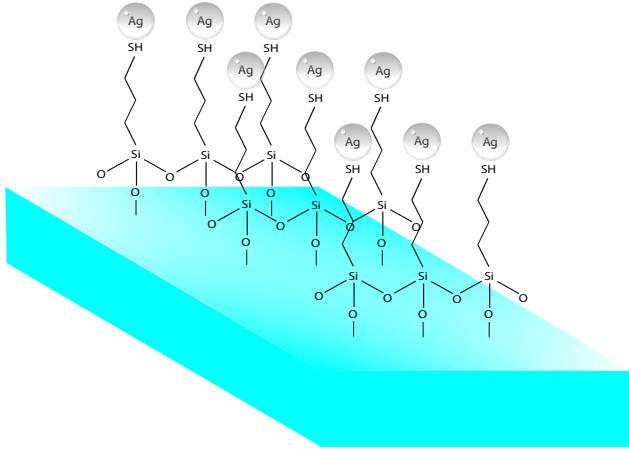


Figure 6.1 Alignement des atomes d'argent sur un substrat de verre traité avec une solution de MPTMS.

## 6.2 Calcul de couplage de sortie pour une OLED

D'un point de vue électromagnétique, un des désavantages de remplacer l'anode d'ITO par une deuxième électrode métallique est l'augmentation de la probabilité d'exciter des modes de polaritons de plasmons de surface (SPP). Ces modes contribuent aux pertes à l'intérieur de la OLED en canalisant la lumière provenant de la couche d'émission vers des ondes de surface qui se propagent le long de l'interface organique-métal [32]. Il devient donc impératif de pouvoir prédire l'ampleur de ces pertes afin de pouvoir concevoir des structures OLED efficaces. Ceci peut être accompli en utilisant le modèle du dipôle électrique oscillant classique [17], [61]. Tel que discuté dans les chapitres précédents, il est alors possible de calculer le spectre de dissipation d'une molécule émettrice possédant une orientation quelconque à l'intérieur d'une structure plane arbitraire et d'en extraire la contribution des différents canaux de radiation [74]. Connaissant le spectre de radiation du dipôle, le calcul de l'efficacité de sortie devient

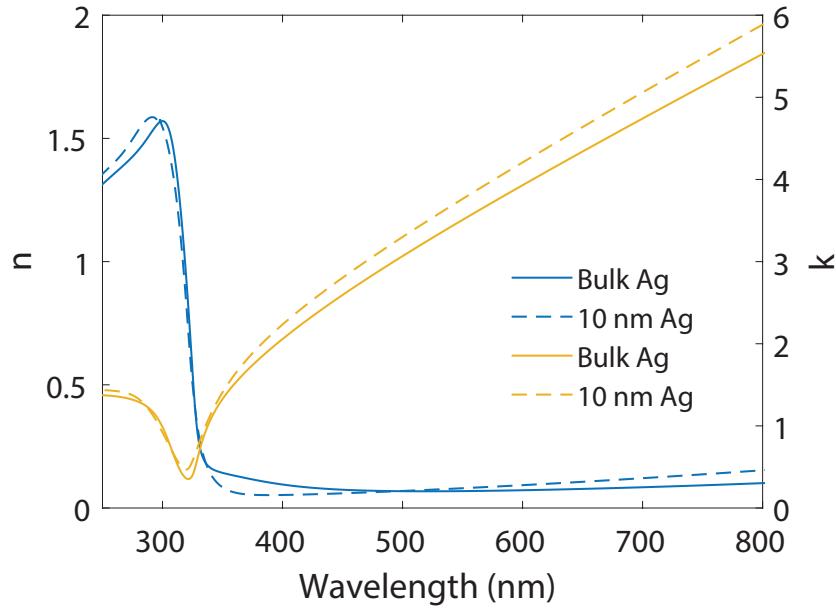


Figure 6.2 Constantes optiques d'argent massique (*bulk*) et d'un film mince de 10 nm d'argent/MPTMS.

assez simple:

$$\eta_{ext} = \frac{P_{ext}}{P_{tot}} = \frac{P_{ext}}{P_{ext} + P_g + P_{PPS}} \quad (6.1)$$

où  $P_{tot}$  est la puissance totale radiée par le dipôle calculée avec l'équation 4.10 et  $P_{ext}$  correspond à la puissance totale radiée à l'intérieur du cône de lumière ( $kp/k_0 < 1$ ). Cette valeur peut légèrement excéder la véritable puissance lumineuse couplée à l'extérieur du dispositif puisqu'elle ne prend pas en compte les pertes par absorption. Par contre, en ce qui concerne la structure étudiée dans ce chapitre-ci, la différence entre les deux valeurs a été vérifiée comme étant négligeable. De plus,  $P_g$  est la contribution des modes évanescents guidés par le substrat de verre ainsi que les diverses couches du dispositif et  $P_{PPS}$  représente la puissance couplée au modes de polaritons de plasmons de surface. Ce dernier terme est particulièrement important pour les dispositifs comprenant deux électrodes métalliques. Finalement, le ratio des moments dipolaires de transition horizontaux et verticaux  $\alpha$  doit aussi être considéré. On rappelle ici que le spectre de puissance émise est une fonction de  $\alpha$ :

$$P = \alpha(P_h^s + P_h^p) + (1 - \alpha)P_v^p \quad (6.2)$$

$P_h^s$  et  $P_h^p$  sont les puissances radiées par un dipôle purement horizontal avec une polarisation  $s$  et  $p$  respectivement et  $P_v^p$  correspond à la puissance radiée par un dipôle purement vertical. L'influence de l'orientation du moment dipolaire de l'émetteur sur l'EQE de OLEDs a d'abord été démontrée en comparant des dispositifs utilisant l'émetteur phosphorescent vert homoleptique Ir(ppy)3 ainsi que sa contrepartie hétéroleptique le Ir(ppy)2(acac) [70]. Plus récemment, *Kim et al.* ont montré qu'une couche émettrice formée d'un co-hôte de TCTA et B3PYMPM à proportions égales dopée avec du Ir(ppy)2(acac) à un ratio massique de 8% démontre une orientation horizontale préférentielle [24]. Puisque les dipôles verticaux émettent uniquement de la lumière polarisée  $p$  qui, contrairement à la lumière polarisée  $s$ , peut être couplée à des modes SPP, l'utilisation d'un dipôle possédant une orientation horizontale préférentielle peut améliorer de manière drastique le couplage de sortie d'OLEDs métalliques en réduisant l'excitation de SPP [75]. La structure proposée ici est similaire à celle étudiée par *Kim et al.* [24] mais une anode mince d'Ag/MPTMS remplace l'anode conventionnelle d'ITO comme montré à la figure 7.2a. La figure 7.2b affiche l'efficacité de couplage de sortie de la même structure calculée avec le modèle du dipôle pour plusieurs épaisseurs d'anode et de couche de B3PYMPM servant de ETL et ce en utilisant un ratio de dipôle horizontaux de  $\alpha=0.77$ . Toutes les constantes optiques utilisées dans le calcul ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique (J.A Woollam Co. RC2) sauf pour le B3PYMPM et la couche émettrice pour lesquels les indices ont été tirés de la littérature [24], [76].

La structure a été optimisée en considérant le spectre de PL du Ir(ppy)2(acac) obtenu expérimentalement et en assumant que la zone d'émission se situe au centre de la couche émettrice. Puisque l'efficacité de couplage de sortie est une fonction de la longueur d'onde totale celle-ci doit être calculée comme suit ([71]):

$$\eta_{ext}^{tot} = \int s(\lambda) \eta_{ext}(\lambda) d\lambda \quad (6.3)$$

où  $s(\lambda)$  est le spectre de photon normalisé de l'émetteur et  $\eta_{ext}$  est le couplage de sortie à chaque longueur d'onde de la structure OLED. D'après les simulations, la structure optimisée possède un maximum de couplage de sortie de 38% pour des épaisseurs de B3PYMPM et d'Ag de 30 nm et 18 nm respectivement. La figure 7.2c montre le spectre de radiation de puissance du dipôle dans la structure optimisée à 525 nm qui correspond au pic d'émission du Ir(ppy)2(acac). Les pics de SPP gauche et droit correspondant respectivement aux interfaces Al/organique et Ag/organique contribuent de manière significative aux pertes optiques même après l'optimisation du couplage de sortie. À noter qu'il est possible d'utiliser des substrats rugueux afin de faire diffuser les modes de polariton de plasmon de surface à l'extérieur de la cavité ce qui permet de diminuer les pertes optiques [77]. Le tableau 6.1 montre l'influence

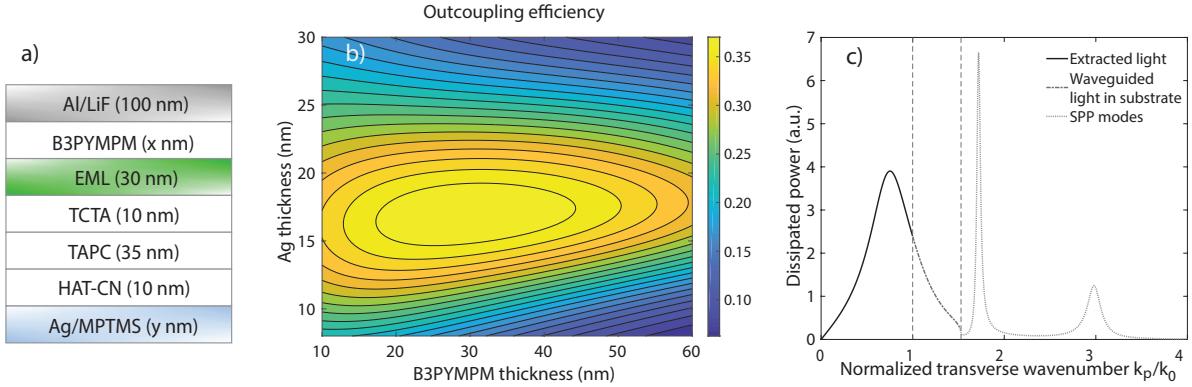


Figure 6.3 a) Structure de la OLED utilisée. L'anode consiste d'argent sur un substrat de verre fonctionnalisé avec du MPTMS. La couche d'émission (*emission layer* ou EML) est fait de 30 nm de TCTA: B3PYMPM : Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) (1:1:8 wt %). b) Efficacité de couplage de sortie en fonction des épaisseurs d'argent et de B3PYMPM calculé avec le modèle du dipôle en utilisant  $\alpha = 0.77$ . c) Spectre de dissipation de puissance du dipôle en fonction du nombre d'onde transverse normalisé pour la structure optimisée avec  $x = 30\text{ nm}$  et  $y = 18\text{ nm}$ . La lumière extraite de la structure correspond à la puissance dissipée dans le cône de lumière de l'air ( $k_p/k_0 < 1$ ). Les cônes de lumière de l'air et du verre sont identifiés par les lignes verticales pointillées.

du ratio de dipôles horizontaux  $\alpha$  sur l'efficacité de couplage de sortie pour la structure OLED optimisée avec différents types d'anodes. Il est évident que l'utilisation d'émetteurs orientés horizontalement est extrêmement bénéfique pour améliorer le couplage de sortie dans la structure. Les émetteurs à préférence horizontale permettent de réduire les pertes liées au SPP et au guidage d'onde résultant en une efficacité de couplage de sortie beaucoup plus élevée pour les dispositifs avec anode d'Ag ou ITO. En particulier, pour des dipôles purement horizontaux ( $\alpha = 1$ ), il est possible d'atteindre un couplage de sortie de 48.4% avec une anode de 18 nm d'Ag.

### 6.3 Fabrication des OLEDs et résultats

Afin de vérifier ces résultats, une série de OLEDs a été fabriquées par évaporation thermique sous vide élevé  $10^{-7}$  Torr (EvoVac, Angstrom Engineering). Des substrats de verre ont été nettoyés par plasma UV-ozone pendant 20 minutes suivi d'une immersion dans une solution de 5% v/v de MPTMS dans du toluène anhydre pendant 30 minutes. Les substrats ont ensuite été chauffés dans un four sous vide à 100°C pendant 12 heures. [72]. Les anodes d'argent ont été évaporées à un taux de 10 Å/s sur les substrats de verre fonctionnalisés au MPTMS.

Tableau 6.1 Efficacité de couplage de sortie calculée avec le modèle du dipôle pour des émetteurs purement verticaux, isotropes, préférentiellement horizontaux et purement horizontaux et avec différents types d'anodes.

$\alpha$	$\eta_{ext}$ ( <b>Ag 10 nm</b> )	$\eta_{ext}$ ( <b>Ag 18 nm</b> )	$\eta_{ext}$ ( <b>ITO 125 nm</b> )
	[%]	[%]	[%]
<b>0</b>	1,3	1,6	0,7
<b>2/3</b>	31,2	33,7	21,3
<b>0.77</b>	35,7	38,4	25,6
<b>1</b>	46,6	48,4	37,2

Les couches organiques et la cathode ont par la suite été évaporées dans la même chambre après une étape de transfert de masques sans briser le vide. Afin d'obtenir des dispositifs servant de contrôle, des substrats avec une anode d'ITO de 125 nm pré-imprimée ont été utilisé pendant la même séance de déposition. L'EQE a été calculée en combinant l'émission totale de lumière mesurée par une photodiode à large surface (Hammamatsu) possédant une réponse spectrale et angulaire connue dépendante de la polarisation  $R(\lambda, \Omega)$  ainsi qu'avec le spectre d'électroluminescence (EL) angulaire dans l'air  $EL(\lambda, \Omega)$ . L'équation 3.7 peut être modifiée pour prendre en compte la réponse angulaire de la photodiode en fonction de la polarisation :

$$\eta_{EQE} = \frac{q}{hc} \frac{I_{pd}}{I_{OLED}} \frac{\iint \lambda [EL^s(\lambda, \Omega) + EL^p(\lambda, \Omega)] d\lambda d\Omega}{\iint [EL^s(\lambda, \Omega) R^s(\lambda, \Omega) + EL^p(\lambda, \Omega) R^p(\lambda, \Omega)] d\lambda d\Omega} \quad (6.4)$$

où  $q$  est la charge élémentaire,  $h$  est la constante de Plank,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide,  $I_{pd}$  est le courant mesuré par le photodétecteur,  $I_{OLED}$  est le courant injecté dans la OLED,  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $\Omega$  et l'angle solide dans l'air.  $EL^s$  et  $EL^p$  sont calculés grâce au spectre angulaire mesuré pour les polarisations  $s$  and  $p$  à l'intérieur du substrat  $EL_{sub}^s$  and  $EL_{sub}^p$  et en les multipliant par le coefficient de transmission entre le verre et l'air qui dépend lui aussi de l'angle:

$$EL^{s,p}(\lambda, \Omega) = EL_{sub}^{s,p}(\lambda, \Omega) T^{s,p}(\Omega) \quad (6.5)$$

En particulier, il est important de souligner l'importance de connaître la réponse angulaire en fonction de la polarisation du photodétecteur lorsque vient le temps de caractériser des OLEDs démontrant des effets de microcavités. La figure 6.4 montre l'EQE and les courbes de luminance-densité de courant-voltage (L-J-V) pour la OLED avec une anode de Ag/MPTMS de 18 nm, une anode de Ag/MPTMS de 10 nm ainsi qu'une anode de 125 nm d'ITO pour le dispositif contrôle. Un maximum d'EQE de 29.2%, une efficacité lumineuse

de 133 lm/W et une luminance de 84 cd/m<sup>2</sup> sont obtenues pour le dispositif avec l'anode de 18 nm Ag/MPTMS à une densité de courant de 0.2 mA/cm<sup>2</sup>. Les dispositifs de 10 nm Ag/MPTMS et d'ITO démontrent une EQE plus faible de 26.1% et 20.9% respectivement dû à un couplage de sortie moins efficace. Il est important de noter que pour l'ITO, les épaisseurs optimales des couches organiques ne sont pas les mêmes que pour les dispositifs avec anode d'argent. *Kim et al.* ont par ailleurs démontré que l'EQE de dispositifs avec ITO est limitée à 30% pour cette structure [24]. Finalement, les dispositifs à anode d'Ag démontrent un courant de fuite comparable au contrôle d'ITO ce qui est attribuable à la haute qualité des électrodes (fig. 6.4b).

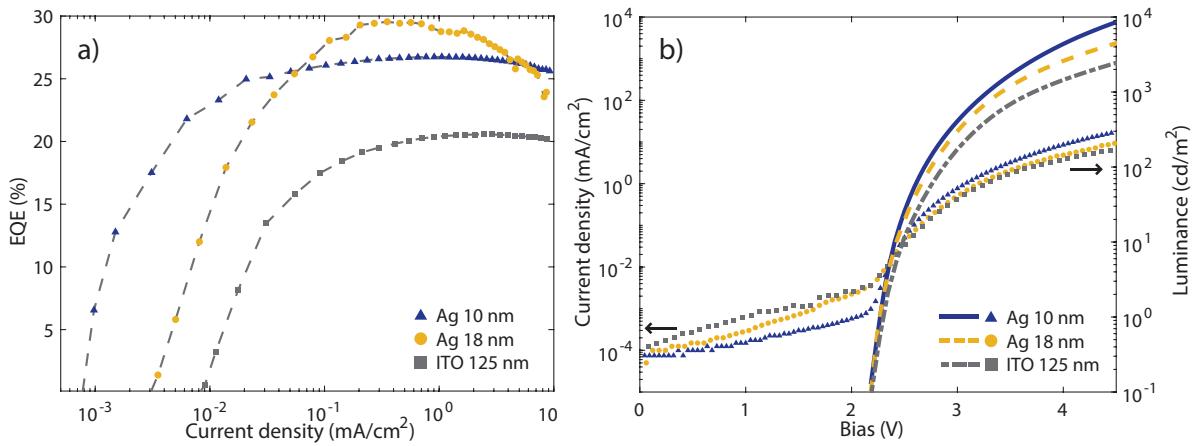


Figure 6.4 a) Efficacité quantique externe et b) Courbes L-J-V de la OLED optimisée avec une CTE de 30 nm pour les trois types d'anodes : 10 nm et 18 nm d'Ag/MPTMS ainsi que le contrôle d'ITO de 125 nm.

Afin de mesurer le spectre d'électroluminescence angulaire, les dispositifs ont été placés devant une lentille de verre semi-cylindrique sous une tension de 3V. De l'huile d'immersion a été appliquée entre le substrat de verre et la lentille pour empêcher un saut d'indice de réfraction à l'interface. Une fibre optique attachée à une plateforme rotative motorisée pour mesure le spectre d'EL à plusieurs angles. Un polariseur est placé devant la fibre optique afin de découpler les polarisations *s* et *p*. La figure 6.5 montre les polarisations des spectres angulaires des trois dispositifs à 525 nm ainsi que les spectres simulés par le modèle du dipôle. À noter qu'ici, aucun paramètre d'ajustement n'est nécessaire puisque les propriétés optiques et les épaisseurs des couches ainsi que le paramètre  $\alpha$  sont connus. Les panneaux du bas correspondent au spectre total d'EL en fonction de la longueur d'onde et de l'angle à l'intérieur du substrat. L'excellente concordance entre les valeurs expérimentales

et théoriques confirme de nouveau la validité du modèle du dipôle ainsi que du ratio de dipôle horizontaux  $\alpha=0,77$  qui est attendu pour cette couche émettrice particulière [24]. En comparaison avec les dispositifs d'ITO qui démontrent une émission de type lambertienne, les dispositifs à anode d'Ag/MPTMS produisent une intensité non uniforme avec un maximum situé à  $30^\circ$  à l'intérieur du substrat qui correspond au pic d'émission du  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ . Cet effet est particulièrement prononcé pour les dispositifs à 18nm d'Ag qui démontrent des effets de microcavités plus importants liés à l'épaisseur de la couche d'argent. Cette variation angulaire de la couleur pour les OLED à électrodes métalliques est très bien documentée mais indésirable pour les applications d'affichage [78]. Comme montré pour le dispositif de 10 nm d'Ag, cet effet de microcavité peut être minimisé en réduisant l'épaisseur des électrodes ce qui même à une meilleure stabilité de couleur avec seulement une faible réduction de l'EQE [79]. Au besoin, il serait possible de fabriquer des anodes Ag/MPTMS aussi mince que 7 nm qui possédant quand même une résistance de surface de moins de  $29 \Omega/\square$  [72].

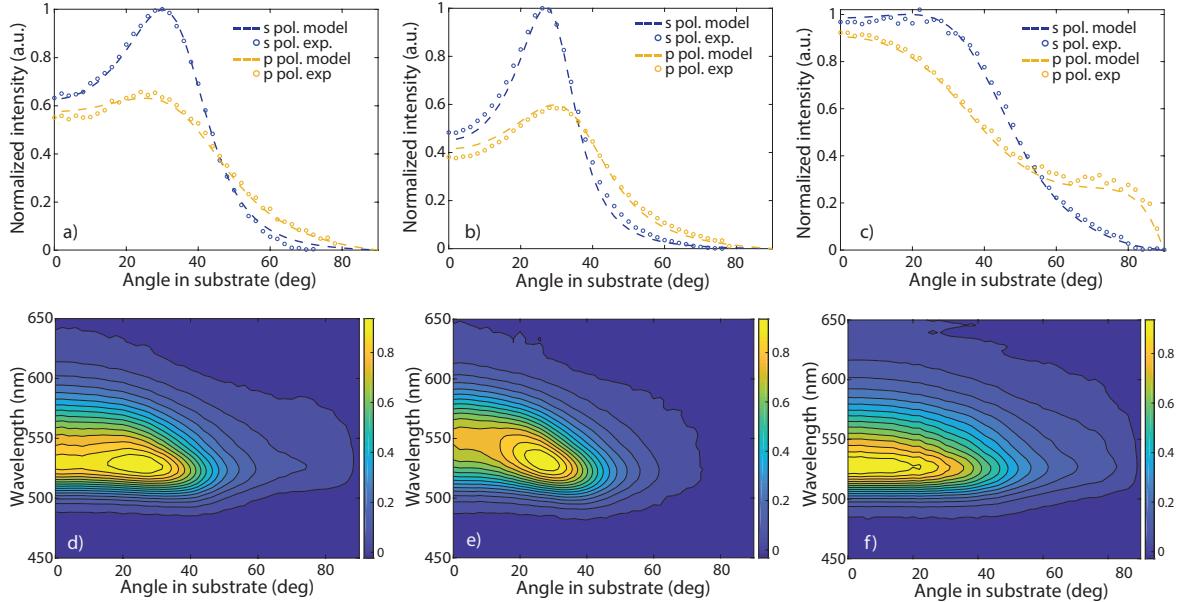


Figure 6.5 Polarisations  $s$  et  $p$  du spectre d'EL angulaire à 525 nm pour le dispositif avec une ETL de 30 nm et a) une anode Ag/MPTMS de 10 nm, b) une anode Ag/MPTMS de 18 nm et c) une anode d'ITO de 125 nm. Les spectres angulaires simulés avec le modèle du dipôle sont superposés. Les panneaux du bas d), e) et f) montrent le profil d'intensité total correspondant en fonction de la longueur d'onde et de l'angle du substrat.

Le tableau 6.2 compare le couplage de sortie calculé avec la valeur mesurée obtenue en combinant l'EQE avec la valeur d'efficacité quantique interne (EQI) précédemment rapportée

de 94% pour la même EML [24]. On observe immédiatement une différence importante entre les valeurs expérimentales et les prédictions théoriques et ceci incluant le contrôle d'ITO laissant à croire à une réduction de l'EQI causée par une balance de charge plus faible pour les trois dispositifs. En effet, la structure étudiée ici est différente de celle de *Kim et al.* [24]. On rappelle que les efficacités quantiques internes et externes sont reliées par:

$$\eta_{EQE} = \eta_{IQE} \cdot \eta_{ext} \quad (6.6)$$

En utilisant les valeurs de couplage de sortie calculées, l'efficacité interne du dispositif contrôle peut être dérivée de l'EQE mesurée en utilisant l'équation 6.6. Nous obtenons ainsi une valeur de  $\eta_{IQE} = 81,6\%$ . Étant donné l'utilisation de HAT-CN pour tout les dispositifs, l'injection de charges devrait être similaire pour les deux type d'anode. On peut supposer que le changement du taux de radiation du dipôle liée aux différents environnements selon le type d'anode est négligeable. En ce sens, l'efficacité interne peut être considérée comme indépendante du type d'anode. En utilisant la nouvelle valeur d'IQE et les valeurs mesurées d'EQE, il est possible d'obtenir une valeur corrigée pour l'efficacité de couplage de sortie pour les dispositifs à anodes d'Ag/MPTMS. Ces résultats sont affichés dans le tableau 6.2 et sont beaucoup plus près des valeurs attendues.

Tableau 6.2 Comparaison entre les valeurs de couplage de sortie expérimentales pour le dispositif avec une CTE de 30 nm avec différents types d'anodes. Les valeurs d'EQE mesurées sont utilisées soit avec une EQI de 0,94 (valeur rapportée) ou de 0,82 (valeur estimée). Les valeurs de couplage de sortie sont obtenues en divisant l'EQE par l'IQE. Les valeurs obtenues avec le modèle du dipôle sont montrées dans la dernière colonne.

Type d'anode	$\eta_{EQE}$ mesurée [%]	$\eta_{ext}$ mesurée (IQE=0,94) [%]	$\eta_{ext}$ mesurée (IQE=0,82) [%]	$\eta_{ext}$ calculée [%]
<b>Ag 10 nm</b>	26,1	27,8	32,0	35,7
<b>Ag 18 nm</b>	29,5	31,4	36,1	38,4
<b>ITO 125 nm</b>	20,9	22,2	25,6	25,6

Afin de confirmer que la couche de transport d'électrons joue un rôle important par rapport à l'IQE de la structure, trois dispositifs OLED similaires ont été fabriqués avec une ETL de 40 nm de B3PYMPM. Les EQEs et courbes L-J-V résultantes sont montrées à la figure 6.6. Les deux dispositifs à anode d'Ag démontrent une EQE supérieure au dispositif optimisé correspondant grâce à une augmentation de l'IQE. En particulier, le dispositif avec une anode de 18 nm d'Ag/MPTMS démontre un maximum d'EQE de 30% avec une efficacité lumineuse de 140 lm/W.

Les valeurs de couplage de sortie expérimentales sont aussi comparées avec les valeurs simulées

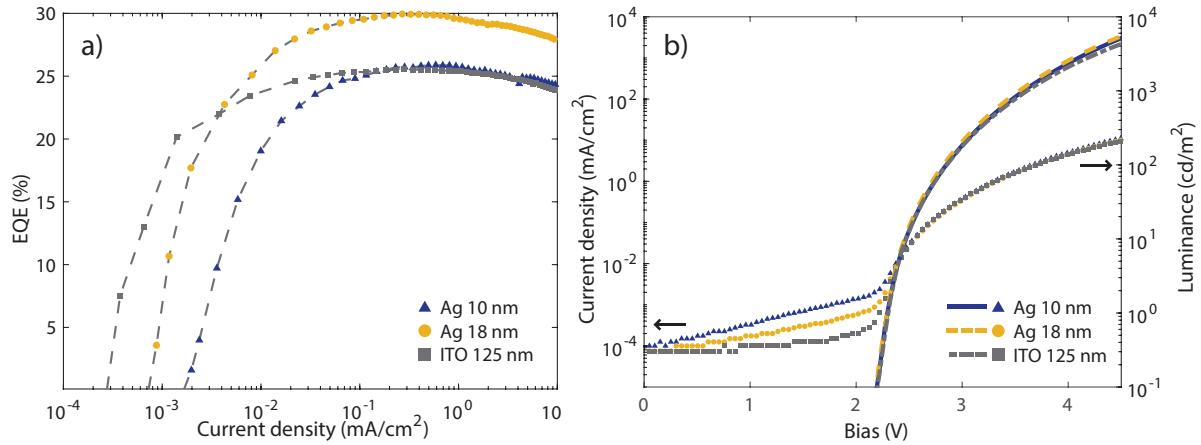


Figure 6.6 a) Efficacité quantique externe et b) Courbes L-J-V de la OLED avec une ETL de 40 nm pour les trois types d'anodes : 10 nm et 18 nm d'Ag/MPTMS ainsi que le contrôle d'ITO de 125 nm.

dans le tableau 6.3. Cette fois-ci, le couplage de sortie correspond bien avec les valeurs attendues pour les trois dispositifs ce qui confirme que l'IQE est proche de 94% est conservée et que la balance de charges semble être rétablie.

Tableau 6.3 Comparaison entre les valeurs de couplage de sortie expérimentales pour le dispositif avec une CTE de 40 nm avec différents types d'anodes. Les valeurs d'EQE mesurées sont utilisées soit avec une EQI de 0,94 (valeur rapportée). Les valeurs de couplage de sortie sont obtenues en divisant l'EQE par l'IQE. Les valeurs obtenues avec le modèle du dipôle sont montrées dans la dernière colonne.

Type d'anode	EQE mesurée [%]	$\eta_{ext}$ mesurée (EQI=0,94) [%]	$\eta_{ext}$ calculée [%]
Ag 10 nm	26,5	28,2	31,4
Ag 18 nm	30,1	32,0	33,3
ITO 125 nm	25,1	26,7	26,4

#### 6.4 Discussion

Des OLEDs hautement efficaces ont été fabriquées en utilisant des électrodes d'excellentes qualité optique d'Ag/MPTMS comme remplacement pour l'ITO. Une efficacité quantique externe ainsi qu'une efficacité lumineuse de 30% et 140 lm/W ont été obtenues pour la structure avec une EML de 40 nm. Malheureusement, la structure optimisée (EML=30nm,

Ag/MPTMS=18nm) n'a pas démontré les résultats escomptés. L'efficacité de couplage de sortie de près de 40% prédict par le modèle du dipôle pour ce dispositif aurait abouti à une EQE d'environ 36%. Vue l'excellente adhésion entre les spectres angulaires simulés par le modèle du dipôle et les spectres angulaires expérimentaux, nous assumons que les simulations d'efficacité de couplage de sortie sont justes. Ces calculs ont aussi été corroborés par des valeurs similaires obtenues par un autre logiciel indépendant. La disparité entre les EQEs expérimentales et théoriques doit être due à une diminution de l'efficacité quantique interne. Puisque le rendement quantique  $\phi_{PL}$  de l'émetteur est peu affecté par les différentes structures, nous assumons qu'un problème de balance de charge est à la cause de la diminution en EQE. La balance de charge semble cependant être améliorée par l'utilisation d'un ETL plus épaisse de 40 nm. Cette structure démontre un bon compromis entre une efficacité de couplage de sortie élevée et une bonne efficacité quantique interne. Il est aussi important de mentionner que les OLEDs avec anode Ag souffrent d'une diminution marquée et permanente de leur EQE si des courants de plus de  $10 \text{ mA/cm}^2$  sont appliqués ce qui restreint leur utilisation à des intensités faibles ou modérées. Ceci est probablement due à une dégradation de l'anode Ag/MPTMS à fort courant puisque cet effet n'était pas constaté pour les dispositifs avec anode d'ITO. Finalement, Les spectres angulaires pour le dispositif optimisé sont en accord avec les spectres simulés justifiant ainsi l'utilisation du modèle du dipôle. En particulier, on remarque qu'il est possible d'atteindre près de 50% de couplage de sortie si des dipôles purement horizontaux sont utilisés dans la structure. Finalement, les dispositifs à anode mince d'Ag/MPTMS permettent de conserver une intensité lumineuse uniforme en fonction de l'angle sans trop nuire à l'efficacité du dispositif et montrent qu'il est possible de fabriquer des OLED simples, efficaces, avec un faible courant de fuite et ce, sans utiliser d'ITO. Celles-ci pourraient éventuellement être intégrées à des technologies flexibles d'affichage et d'éclairage.

## CHAPITRE 7 FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE OLEDs PROCHES-INFRAROUGES ASSISTÉES PAR FLUORESCENCE RETARDÉE THERMIQUEMENT ACTIVÉE

### 7.1 Introduction

Après avoir étudié l'effet du type d'électrode sur l'efficacité de couplage de sortie et l'efficacité quantique de structures OLEDs émettant dans le visible, nous nous tournons maintenant vers le domaine des OLEDs émettant dans le proche infra-rouge. Comme mentionné préalablement, la fabrication de OLEDs à haute efficacité émettant dans le PIR reste un défi important à relever dans le milieu de l'électronique organique. Même si l'approche consistant à utiliser un matériau à fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) afin d'assister l'émission PIR semble très prometteuse, plusieurs conditions doivent être respectées afin que le dispositif soit efficace:

1. L'émetteur IR doit être efficace en termes de rendement quantique (de l'ordre de 50%) et posséder une émission IR satisfaisante (au moins 700 nm) et ce à des concentrations massiques de l'ordre de 1%.
2. Le matériau hôte doit être TADF et posséder un rendement quantique efficace. De plus, afin de maximiser le transfert d'excitons singulets vers l'émetteur IR, le spectre d'émission de l'hôte doit recouvrir le plus possible le spectre d'absorption de l'émetteur IR.
3. La structure OLED doit être conçue de manière à minimiser la formation d'excitons triplets directement sur l'émetteur IR.

Afin de répondre au premier problème, le groupe de Will Skene de l'Université de Montréal s'est penché sur la synthèse chimique d'émetteurs fluorescents IR efficaces pour l'utilisation dans les OLEDs infrarouges. Grâce à leur efforts, ils ont pu nous fournir plusieurs types d'émetteurs IR qui ont pu être testés dans des dispositifs. Les résultats obtenus pour les différents émetteurs sont présentés dans les sections suivantes.

### 7.2 Première génération d'émetteurs IR : LH1 et LH2

Les premiers composés synthétisés par le groupe du pr. Skene sont les composés LH1 et LH2 dont les structures moléculaires sont montrées à figure 7.1b). Les deux présentent des pro-

priétés optiques très similaires n'étant différent que par deux groupements phenyls sur le LH2 qui remplacent les groupes alkyls du LH1. Les courbes d'absorption et d'émission en solution de tetrahydrofuran (THF) du composé LH1 sont montrées à figure 7.1a). Le LH1 en solution montre deux pics d'absorption à environ 350 nm et 500 nm ainsi qu'une émission IR à 870 nm. Afin de maximiser le transfert d'excitons vers l'émetteur IR, un matériau TADF émettant dans le vert, le 10-(4-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-10H-phenoxyazine (PXZ-TRZ) à été sélectionné comme matériau hôte. Le PXZ-TRZ est un matériau TADF émettant à 545 nm possédant une très bonne efficacité quantique de 67.5% lorsque dopé à 6% en film mince [80]. Son émission est aussi montrée à la figure 7.1a) et présente un bon recouvrement avec le spectre d'absorption des composés LH1 et LH2 ce qui le rend adéquat comme matériau hôte. La structure OLED est montrée à figure 7.2a). Les matériaux ont été choisis pour leur bonne mobilité ainsi que pour s'assurer le confinement d'exciton sur la matériau TADF comme montré à la 7.2b). Ici, le TAPC joue le rôle de barrière d'électrons tandis que le TPBi permet de bloquer les trous sur la couche d'émission. Cette dernière est composée de mélange de LHx:PXZ-TRZ (10:90 wt.%) afin de maximiser le transfert Förster entre le matériau TADF et l'émetteur IR. Le HAT-CN et le LiF servent de couche d'injection de trous et d'électrons respectivement. Les résultats obtenus sont présentés à figure 7.3. Le spectre d'EL (figure 7.3a)) montre un transfert d'énergie efficace puisque l'émission du PXZ-TRZ est presque totalement éteinte. On remarque que l'émission en ÉL à 700 nm du LH1 et LH2 est fortement décalée vers le bleu comparé à l'émission en solution. Ceci est probablement dû à l'interaction des émetteurs IR avec un environnement de polarité différente en film qu'en solution. Malheureusement, l'EQE ne dépasse pas 0.5% pour les deux dispositifs dû au rendement quantique faible des deux émetteurs en solution ( $\phi_{PL} < 0.05$ ). La combinaison de la faible efficacité des dispositifs avec l'émission en ÉL fortement décalée vers le bleu nous a donc amené à considérer de nouvelles options d'émetteur IR.

### 7.3 Deuxième génération d'émetteurs IR : LH3

La seconde génération d'émetteurs IR synthétisés par le groupe de pr. Skene sont de la classe des cyanines pyrrolopyrroles. Les caractéristiques de la première itération synthétisée, le LH3, sont montrés à la figure 7.4. Contrairement au LH1 et LH2 qui absorbaient dans le vert, le LH3 possède un absorption dans le proche IR à 750 nm et émet à 770 nm en solution. Le PXZ-TRZ n'est donc pas un hôte TADF intéressant pour le LH3 puisque son spectre d'émission ne recouvre presque pas le spectre d'absorption du LH3. Un matériau TADF beaucoup plus intéressant à cette fin est le TPA-DCPP. Cette molécule à été présentée au chapitre 1. Le TPA-DCPP possède une faible différence d'énergie singulet/triplet  $\Delta E_{ST}$

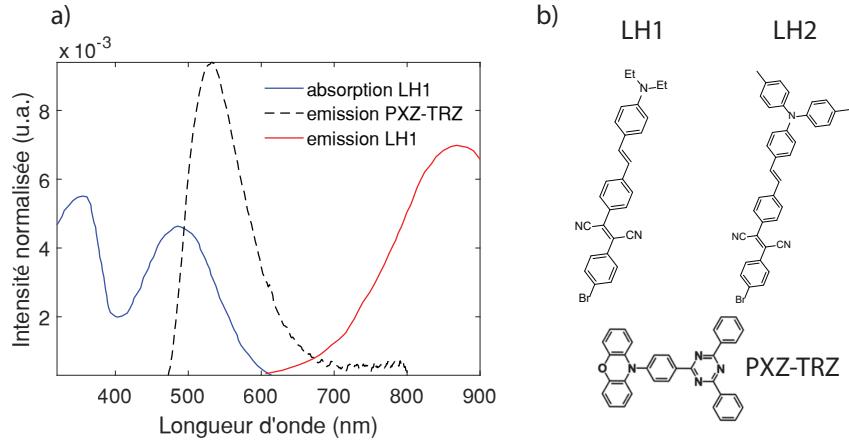


Figure 7.1 a) Absorption et émission de l'émetteur IR LH1 en solution de THF et émission du matériau FRAT PXZ-TRZ. Les structures moléculaires de LH1,LH2 et PXZ-TRZ sont montrées en b).

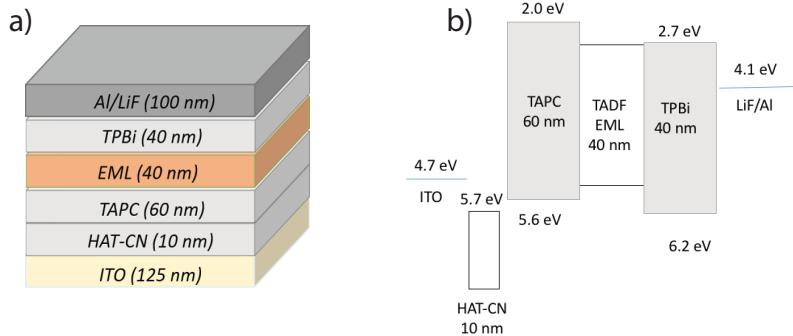


Figure 7.2 a) Structure de la OLED PIR et b) Diagramme des niveaux d'énergie

d'environ 0.13 eV, un haut rendement quantique en solution de 84% ainsi qu'un pic de PL à 708 nm en film mince [37]. Le spectre de PL du TPA-DCPP dopé à 20% dans un film de TPBi obtenu expérimentalement ainsi que sa structure moléculaire sont aussi montrés à figure 7.4a).

Afin de déterminer la concentration optimale de LH3 à introduire dans la couche émettrice du dispositifs, plusieurs films de LH3 à concentration différentes dans un co-hôte de TPA-DCPP:TPBi (20%:80%) ont été fabriqués par évaporation thermique. Les proportions de co-hôtes ont été choisis pour maximiser l'émission du TPA-DCPP [37]. Les rendements quantiques ont été mesurés avec une sphère d'intégrations où les films étaient excités à 405 nm. Les résultats sont présentés dans la table 7.1. Le spectre de PL du LH3 dopé à 1% est

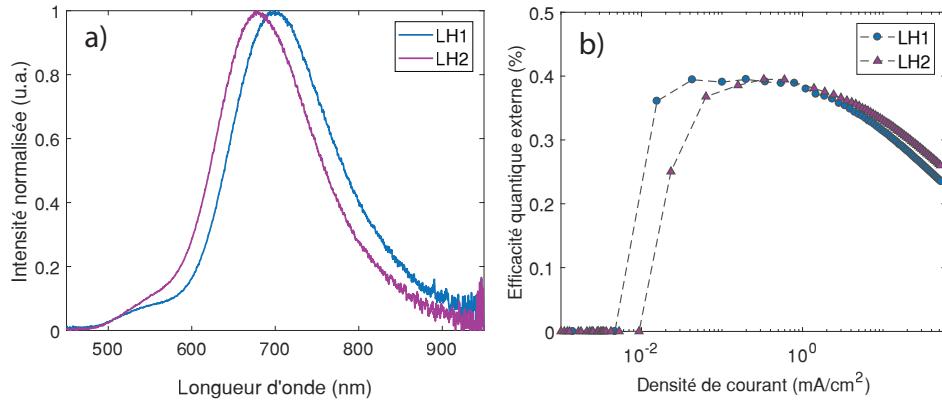


Figure 7.3 a) Spectre d'EL et b)EQE des dispositifs avec LH1 et LH2

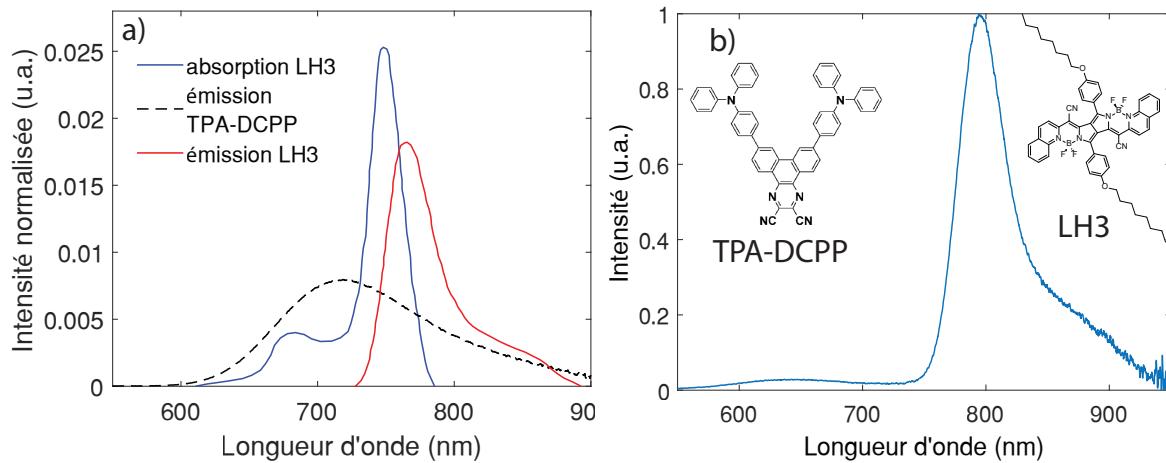


Figure 7.4 a) Absorption et émission en solution de THF de l'émetteur IR LH3 et émission du matériau TADF TPA-DCPP. b) PL d'un film de LH3 dopé à 1% dans un co-hôte de 20% TPA-DCPP et TPBi. Les structures moléculaires du TPA-DCPP et du LH3 sont montrées en b).

aussi affiché à figure 7.4b). On remarque immédiatement que le rendement quantique du LH3 est fortement réduit lorsque la concentration de LH3 est augmentée. Ceci est probablement dû à des problèmes d'agglomération du LH3 qui fait augmenter le taux de désexcitation non-radiative lorsque les émetteurs LH3 peuvent interagir entre eux dû à leur séparation réduite. Cette diminution du rendement quantique avec la concentration à aussi été corroborée par le groupe de Pr. Skene pour le LH3 en solution. Finalement, le spectre de la figure 7.4

démontre une émission décalée vers le rouge à 790 nm qui correspond une augmentation de 20 nm par rapport à l'émission en solution ce qui est très souhaitable pour obtenir le maximum d'émission IR. Ceci peut être expliqué par une augmentation de polarité du milieu en film mince par rapport à celui en solution de THF.

Tableau 7.1 Rendement quantique de film de LH3 dans un co-hôte de TPA-DCPP 20% et TPBi en fonction de la concentration massique de LH3

Conc. LH3 (%)	RQ (%)
0.5	25.6
1.0	8.2
5.0	2.3

La structure OLED testée pour le LH3 est identique à celle de la figure 7.2a) à l'exception d'une mince couche de 10 nm de TCTA ajoutée avant la couche d'émission afin de favoriser le transport de trous vers la couche d'émission. Le diagramme des niveaux d'énergies est montré à la figure 7.5. Les pointillés dans la couche d'émission (EML) correspondent au niveaux HOMO et LUMO du LH3 tandis que le rectangle blanc montre les niveaux du TPA-DCPP.

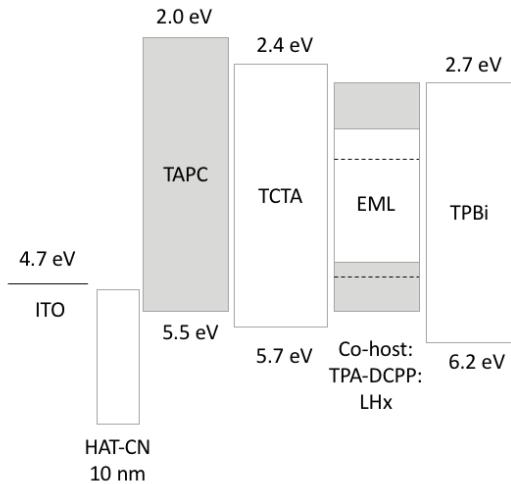


Figure 7.5 Diagramme des niveaux d'énergie de la nouvelle structure avec une couche de confinement d'électron (TCTA) et un hôte TADF de TPA-DCPP. Les pointillés dans la couche d'émission (EML) correspondent au niveaux HOMO et LUMO du LH3.

Afin de réduire la probabilité d'extinction de l'émission IR par agrégation des molécules de LH3, la couche d'émission est constituée de LH3 à 0.5% dans un co-hôte de TPA-DCPP et TPBi. Trois dispositifs ont été fabriqués avec des concentrations de TPA-DCPP de 10%,

20% et 30% massique afin de vérifier l'effet du ratio LH3/TPA-DCPP. La PL de la couche émettrice de chaque dispositifs à aussi été mesurée. Les résultats sont affichés à la figure 7.6. Le dispositif à 10% de TPA-DCPP (figure 7.6a)) montre l'EQE la plus élevée avec 4.2% mais un spectre d'EL largement dominé par l'émission du TPA-DCPP. De plus, l'émission du LH3 semble diminuer par rapport à l'émission du TPA-DCPP pour des densités de courant de plus en plus élevées. À l'inverse le spectre de PL montre une émission du LH3 supérieure à l'émission du TPA-DCPP quoique ce ratio particulier de LH3:TPA-DCPP ne semble pas être idéal en terme de transfert d'énergie. La différence marquée entre les spectres de PL et d'EL combinées avec la diminution d'émission du LH3 avec la densité de courant semble suggérer que le LH3 agit comme un piège à charges/excitons. Les charges formant des excitons triplets sur le LH3 ne peuvent se recombiner de manière radiative ce qui explique l'augmentation relative de l'émission du TPA-DCPP à densité de courant plus élevée. En regardant le diagramme d'énergie de la figure 7.5, il devient apparent que le niveau LUMO plus bas du LH3 comparativement à celui du TPA-DCPP est propice au piégeage d'électrons. Le film à 20% de TPA-DCPP démontre un spectre de PL qui suggère un bien meilleur transfert d'énergie. Les spectres d'EL ne sont plus dominés par l'émission du TPA-DCPP même si l'effet du piégeage est encore présent quoique moindre. Celui-ci est d'autant plus réduit pour le dispositif à 30% de TPA-DCPP, les spectres d'EL étant beaucoup plus similaires au spectre de PL. Dans ce cas, même à haute densité de courant, la concentration élevée de TPA-DCPP semble réduire la formation d'excitons et le piégeage des charges directement sur le LH3. Par contre, le spectre de PL du film correspondant suggère un transfert d'énergie moins efficace que celui des films à 10% et 20%. Par ailleurs, il est possible que la concentration de LH3 doive être augmentée pour obtenir un meilleur transfert d'énergie. Par contre, une concentration plus élevée de LH3 causerait fort probablement une diminution de l'émission IR due aux effets d'agrégation en plus d'une augmentation du piégeage de charges ce qui nuirait très certainement à l'efficacité du dispositif. Finalement, il est important de noter la forte diminution d'EQE avec l'augmentation de la densité de courant pour les trois dispositifs. Ceci est due aux interactions non raditatives triplets-polarons ou triplets-triplets qui augmentent avec le courant élevé. L'utilisation du TPBi comme seul matériau hôte est problématique dans ce cas puisqu'il force la formation d'exciton près de l'interface TCTA/TPBi, les trous ne pouvant pas se propager très loin dans la EML. Les excitons confinés auront d'avantage tendance à interagir de manière non-radiative avec les polarons et autres excitons qui s'accumulent à l'interface.

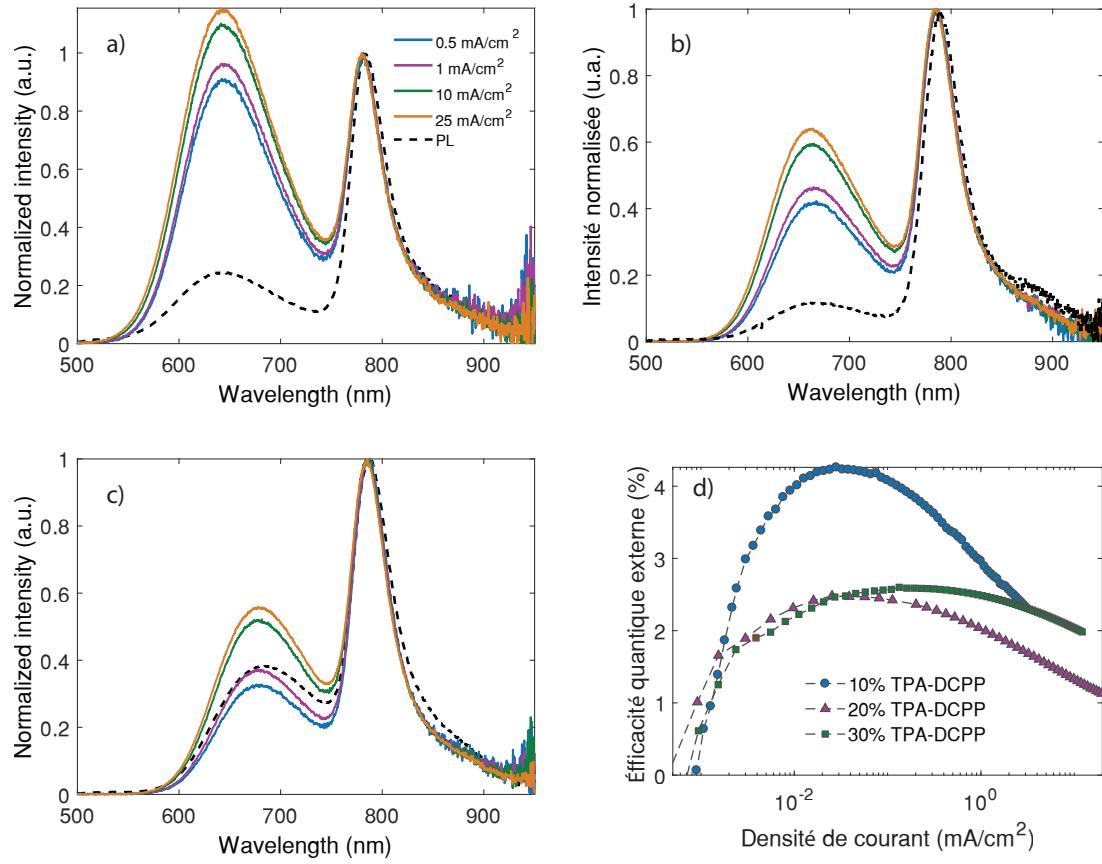


Figure 7.6 Spectre de PL et d'EL à plusieurs densités de courant de OLEDs LH3 0.5% avec a) 10% b) 20% et c) 30% de TPA-DCPP dans la couche émettrice. Le dernier panneau d) montre les courbes d'EQE pour les trois dispositifs.

#### 7.4 Deuxième génération d'émetteurs IR : LH6

Afin de réduire par répulsion stérique l'effet d'agglomération des molécules de LH3, le groupe du pr. Skene a ajouté un groupement alkyl sur les deux chaînes de carbone liées au groupement phénol du LH3 donnant le nouveau composé LH6. Sa structure moléculaire est montrée à la figure 7.8. À noter que les propriétés optiques du LH6 en solution sont quasi identiques à celles du LH3 et ne sont donc pas montrées ici. Par contre, le rendement quantique en dans le THF du LH6 passe de 46% à 36% par rapport au LH3 ce qui est nécessairement dû à l'ajout des groupements alkyls. À priori, ceci n'est pas à un désavantage si une augmentation de l'efficacité des dispositif par la diminution de l'agglomération du LH6 permet de compenser cette perte de rendement quantique. Afin de vérifier la présence d'agglomération, des disposit-

tifs OLEDs LH6 avec la structure de la figure 7.5 ont été fabriqués. Deux couches émettrices ont été testées avec 1% et 0.5% de LH6 dans un co-hôte 20% de TPA-DCPP et TPBi. Les films contenant seulement la couche émettrice ont pu être fabriqués lors de l'évaporation pour des mesures en PL. Les résultats sont affichés à la figure 7.7 ainsi que dans les lignes 1 et 2 du tableau 7.2. Tout d'abord, le rendement quantique  $\phi_{PL}$  des films à 0.5% et 1.0% est très similaire (17.5% et 14.8%) suggérant que l'agrégation des molécules de LH6 est fortement réduite par rapport à celles de LH3. Par contre, le rendement quantique du film de LH3 à 0.5% est nettement plus élevé (25.6%). Les spectres en EL de la figure 7.2 montrent encore une diminution marquée de l'émission IR avec l'augmentation de la densité de courant suggérant encore une fois un piégeage d'électrons par le LH6. De plus, en regardant les courbes J-V en b), on constate que le dispositif à 0.5% de LH6 est moins résistant que celui à 1% ce qui peut être expliqué par une présence accrue de pièges liée à la plus grande concentration de LH6. En termes d'EQE, le dispositif à 0.5% démontre une amélioration par rapport à celui à 1% (3.1% comparativement à 2.0%). Cette différence ne peut être expliquée par le phénomène d'agrégation, la différence de rendement quantique entre les deux films étant trop faible.

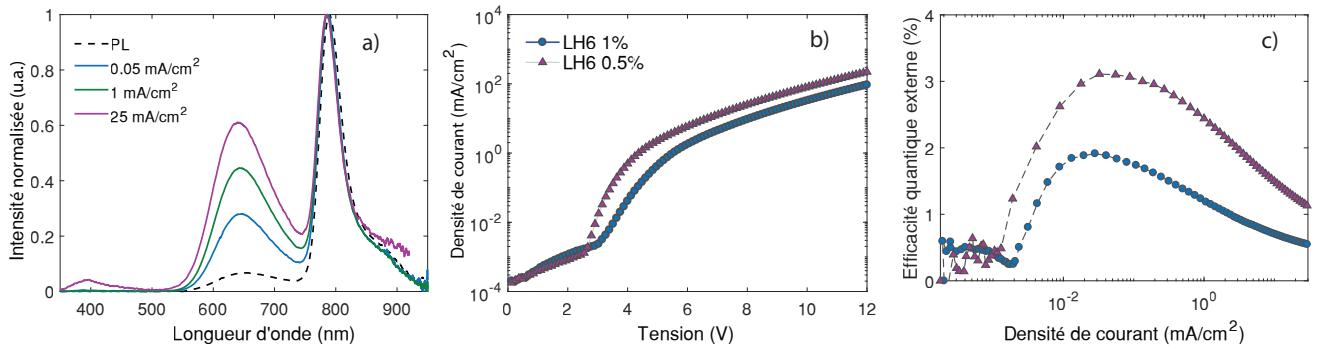


Figure 7.7 a) Spectres en PL et EL à diverses densités de courant pour le dispositif avec LH6 à 1%, b) Courbes J-V et c) courbes d'EQE des dispositifs avec 0.5% et 1% de LH6

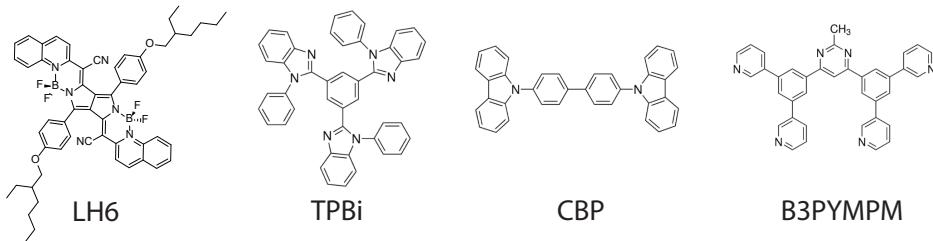


Figure 7.8 Structure moléculaire du LH6 et des hôtes utilisés pour la couche émettrice

Une considération importante lors du design de OLEDs efficace et l'optimisation de la balance de charges dans le dispositif. Afin de maximiser le transport des trous et des électrons dans le dispositif, une stratégie consiste à utiliser une couche d'émission qui contient un co-hôte à part égal d'un matériaux à haute mobilité d'électrons et d'un matériau à haute mobilité de trous [24]. Cette stratégie permet aussi d'éviter la formation d'exciton confiné à l'interface de la EML et de la couche de transport de charge de type opposé. Ceci est cependant impossible à faire dans le cas présent car le système d'évaporation utilisé ne permet que la déposition de trois matériau de manière simultanée (deux des sources sont déjà utilisés pour l'émetteur IR et le matériau TADF). Nous avons donc décidé de vérifier l'impact du matériau hôte sur l'ÉL du dispositif et son efficacité. En plus du dispositif avec hôte de TPBi, une couche de transport d'électron à haute mobilité de  $3,3 * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [81], nous avons fabriqué des dispositifs identiques avec hôte de CPB qui possède une mobilité de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pour les trous [82]. Un troisième dispositif a été testé en utilisant le B3PYMPM comme molécule hôte. Ce matériau est généralement utilisé comme couche de transport d'électron avec une mobilité de  $1.5 * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Ce choix vient du fait qu'il nous semblait intéressant de tester le LH6 dans un environnement plus polaire pour vérifier si un gain d'efficacité pouvait être obtenu par une diminution de l'agrégation du LH6. En effet le B3PYMPM possède un moment dipolaire d'environ 4D [83] contrairement au TPBi et CBP qui possèdent des moments de 2D et 0D [84]. Les structures moléculaires des différentes hôtes sont montrées à figure 7.8. La couche d'émission possède les mêmes concentrations de LH6 et TPA-DCPP (0.5% et 20% massique) pour tout les dispositifs. La figure 7.9a montre les courbes d'EQE obtenues pour les trois dispositifs. Comparé aux OLEDs avec hôte TPBi et B3PYMPM qui démontrent des EQEs maximales similaires d'environ 3%, le dispositif avec CBP possède une efficacité maximale beaucoup plus faible. Il semblerait donc que l'efficacité du dispositif soit limitée par le transport d'électrons d'avantage que le transport de trous et que l'utilisation d'une couche de transport d'électrons comme hôte permette de maximiser la balance de charges dans la couche émettrice. Les spectres obtenus pour le dispositif avec CBP (non montrés ici) sont très similaires à ceux obtenus pour le dispositif avec TPBi et une diminution accrue de l'émission IR est visible pour des fortes densités de courants. Le spectres de PL et d'ÉL obtenus pour le dispositif avec hôte de B3PYMPM sont cependant très différents (figure 7.9c. D'abord, l'émission du TPA-DCPP est décalé vers le rouge de 40 nm de 640 nm à 680 nm. De plus, les spectres d'ÉL varient significativement moins en fonction de la densité de courant comparé à ceux obtenus pour le autres hôtes. La polarité du milieu semble donc avoir une influence significative sur la position des niveaux d'énergies du TPA-DCPP. En observant la figure 7.5, il est possible que la polarité du milieu modifie l'énergie du LUMO du TPA-DCPP. Celui-ci serait tout-à-coup moins énergétique que le

LUMO du LH6. Dans ce cas-ci, le LH6 n’agirait plus comme piège à électron ce qui pourrait expliquer la différence de comportement entre les spectres d’ÉL pour les différents hôtes. Des tests supplémentaires sont requis pour déterminer si la polarité du milieu influence bel et bien la densité de piège à d’électrons. Ceci est possible en fabriquant des dispositifs qui conduisent uniquement les électrons et en analysant leur caractéristiques J-V [85].

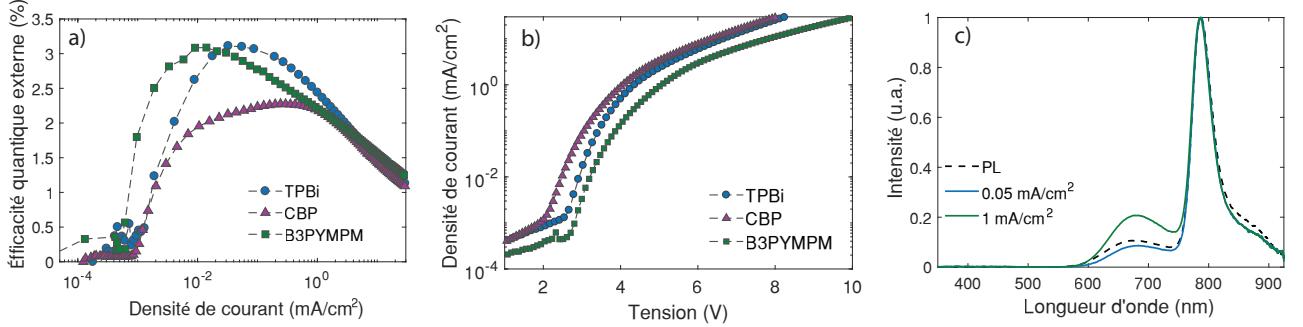


Figure 7.9 a) Courbes d’EQE et b) Courbes J-V pour les dispositifs LH6 avec hôte de TPBi, CBP et B3PYMPM. c) Les spectres d’ÉL à différentes densités de courant ainsi que le spectre de PL pour le dispositif avec hôte de B3PYMPM.

## 7.5 Optimisation du couplage de sortie

Jusqu’à présent, aucun des dispositifs présentés n’était optimisé afin de maximiser le couplage de sortie. Des simulations effectués avec le modèle du dipôle en utilisant la structure de la figure 7.5 montrent que l’efficacité de couplage de sortie n’est qu’à 17.4% avec la structure actuelle (60 nm de TAPC et 40 nm de TPBi). L’efficacité du couplage de sortie en fonction des épaisseurs de la couche de transport d’électron (ETL) et de la couche de transport de trous (HTL) est montrée à figure 7.10. En utilisant des couches de transport plus épaisses (85nm et 80 nm), il est possible d’améliorer l’efficacité de couplage de sortie à 23.5%.

Afin de vérifier ces résultats, nous avons fabriqué le dispositif LH6 avec couche émettrice LH6:TPA-DCPP:B3PYMPM (1:20:80 wt.%) avec une épaisseur de TAPC de 85 nm et une épaisseur de TPBi de 80 nm. À noter que la concentration de LH6 visée à priori était de 0,5% mais une instabilité lors de l’évaporation a fait en sorte que la quantité déposée est d’environ 1%. Les résultats sont obtenus sont montrés à la figure 7.11. Comme précédemment, les spectres d’ÉL varient très peu en fonction de la densité de courant. Par contre, l’EQE maximale obtenue est beaucoup plus élevée soit de 5,3%. De plus, environ 90% des photons émis ont une longueur d’onde au dessus de 740 nm ce qui est remarquable. Ce résultat peut être expliqué en partie par l’optimisation du couplage de sortie mais pas uniquement

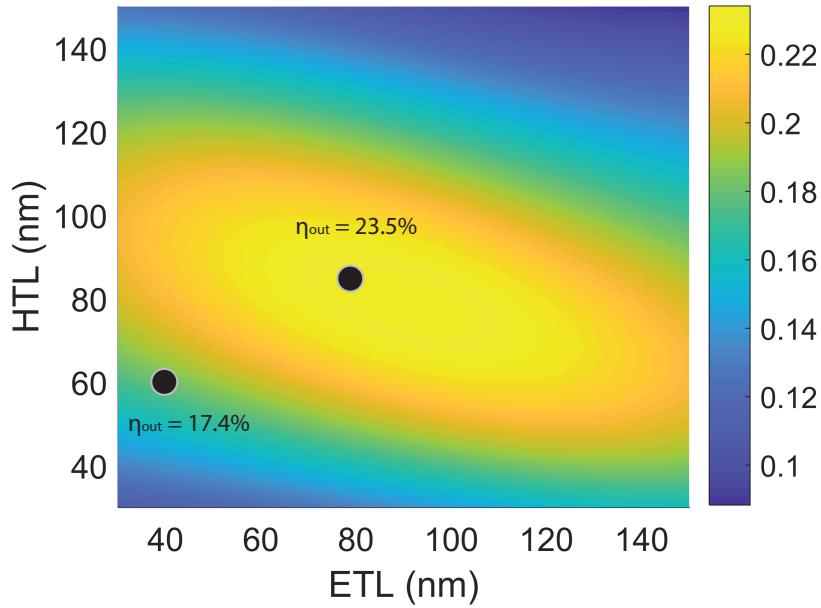


Figure 7.10 Éfficacité de couplage de sortie en fonction des épaisseurs de la couche de transport d'électron (ETL) et de la couche de transport de trous (HTL).

car la différence de couplage de sortie (23,5% par rapport à 17,4%) devrait se traduire par un augmentation de un peu plus de 1%. Cependant, nous obtenons une augmentation d'au moins 2% d'EQE. Ceci doit être attribuable à l'interaction entre la concentration plus élevée de LH6 et l'hôte de B3PYMPM mais d'autre tests sont nécessaires pour bien comprendre le phénomène. Finalement, le dispositif fait toujours preuve d'une importante diminution de l'EQE en fonction de la densité de courant qui pourrait être améliorer par l'utilisation d'un hôte à caractère plus ambipolaire.

Tableau 7.2 Résumé des résultats pour les OLEDs LH6 fabriquées

Dispositif	Conc. LH6 (%)	Conc. TADF (%)	Hôte	RQ (%)	EQE max (%)	EQE <sub>IR</sub> (%)
1	1.0	20	TPBi	14.8	1.9	1.3
2	0.5	20	TPBi	17.5	3.2	2.2
3	0.25	20	TPBi	14.9	3.5	1.6
4	0.25	10	TPBi	8.5	6.7	1.8
5	0.5	20	CBP	21.0	2.4	1.5
6	0.5	20	B3PYMPM	14.9	3.1	2.7
8	1.0	20	B3PYMPM	N.D.	5.4	4.8

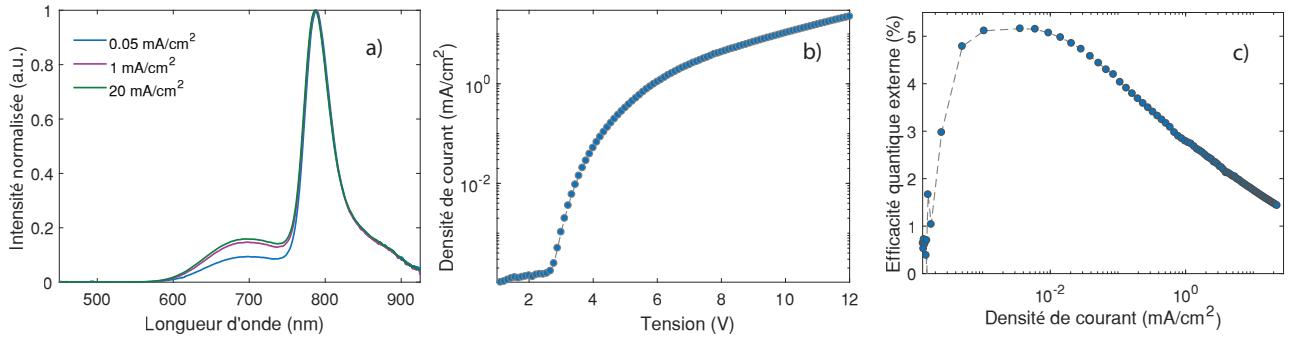


Figure 7.11 a) Spectres d'EL à diverses densités de courant, b) Courbe J-V et c) Courbe d'EQE pour le dispositif de LH6 à 1% optimisé pour le couplage de sortie

## 7.6 Discussion

Les résultats obtenus pour les différentes OLEDs IR viennent appuyer les trois conditions mentionnées en début de chapitre. D'abord, le rendement quantique de l'émetteur IR est crucial pour obtenir des efficacités raisonnables comme l'ont montré les résultats pour les dispositifs avec LH1 et LH2. De plus, non seulement le choix du matériau démontrant une TADF est importante, mais le choix du matériau hôte qui détermine son environnement à même le dispositif joue un rôle crucial et peut considérablement modifier le comportement des dispositifs OLEDs comme dans le cas du B3PYMPM. L'information recueillie jusqu'à présent n'est pas suffisante pour déterminer si le changement de polarité du milieu permet la réduction de trappes de charges dans le dispositifs. D'autre tests sont nécessaires pour mieux comprendre les phénomènes de transports comme mentionné plus haut. Quoique les résultats obtenus avec le dispositif optimisé avec LH6 soient impressionnantes, il serait intéressant de fabriquer le même dispositif avec une concentration 0.5% de LH3 qui possède un rendement quantique en film mince plus élevé que le LH6. Il n'est pas clair si l'efficacité du dispositif serait supérieure puisque le rendement quantique du film de 1% LH6 dans le TPA-DCPP n'a pu être obtenu lors de la fabrication du dispositif. Finalement, il est important de noter que l'épaisseur de la couche d'ITO de 125 nm qui n'a pas été optimisée est déjà très proche de la valeur optimale pour le couplage de sortie. L'épaisseur optimale d'ITO prédite par le modèle du dipôle est en fait de 115 nm mais la gain en couplage de sortie résultant est très faible (moins de 0.5%). Par contre il serait très intéressant d'utiliser une anode d'Ag/MPTMS similaire à celle utilisée dans le chapitre précédent. En utilisant la structure de la figure 7.5 et en remplaçant l'anode d'ITO par une anode d'Ag/MPTMS, on

peut facilement optimiser l'efficacité de couplage de sortie en faisant varier les épaisseurs de TPBi, de TAPC et de l'anode d'Ag/MPTMS. On obtient alors un maximum d'efficacité de couplage de sortie de 32% pour des épaisseurs de TAPC, TPBi et d'Ag/MPTMS respectives de 62nm, 68 nm et 10 nm. Ceci représente une augmentation de plus de 8% par rapport au maximum atteignable avec une anode de ITO ce qui pourrait constituer un gain majeur en EQE. De plus, l'épaisseur d'Ag optimale de 10 nm serait assez mince pour limiter les effets de microcavités comme discuté dans le chapitre précédent.

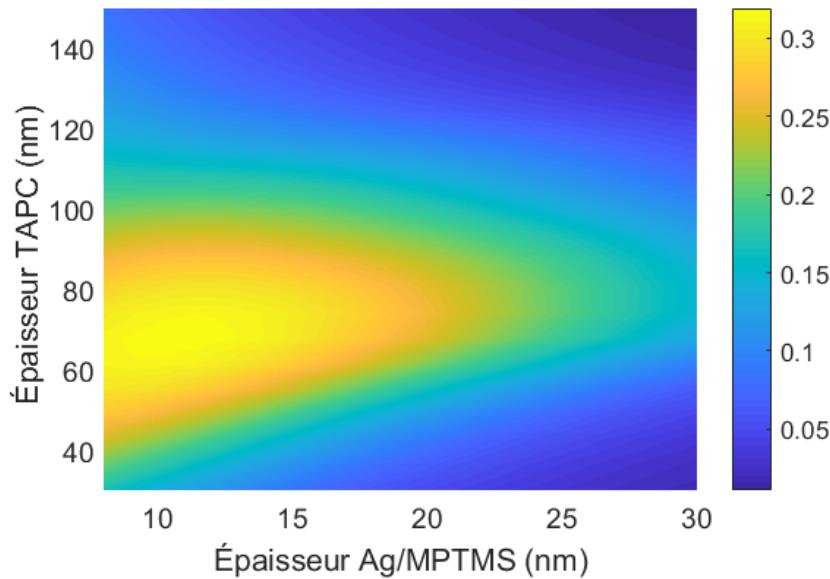


Figure 7.12 Éfficacité de couplage de sortie pour la structure de la OLED LH6 en fonction des épaisseurs de TAPC et de l'anode en Ag/MPTMS avec une couche de TPBi de 62nm.

## CHAPITRE 8 CONCLUSION

### 8.1 Synthèse des travaux

Ce travail consiste généralement en une étude concernant les limitations des diodes électroluminescentes organiques et l'élaboration de stratégies afin de contourner ces limitations. Plus particulièrement, le modèle du dipôle a été implémenté afin de simuler et prédire le comportement des OLEDs et ainsi servir de guide lors du design de dispositifs. En premier lieu une courte analyse de l'émission de cristaux minces inorganiques et de films organiques phosphorescents à été effectuée. Le modèle du dipôle à été utilisé pour simuler les propriétés d'émission de cristaux minces de MoS<sub>2</sub> et de GaSe. Ces simulations combinées avec des mesures en plan focal arrière ont permis de confirmer l'orientation du moment dipolaire de transition de ces cristaux. Ainsi, il a été démontré que le MoS<sub>2</sub> possède un moment dipolaire purement horizontal correspondant à la présence d'excitons intra-couches. À l'inverse, le GaSe possède un moment dipolaire à caractère fortement vertical suggérant la présence majoritaire d'excitons inter-couches. Le modèle de dipôle à aussi été utilisé en combinaison avec des mesures de spectres angulaires de photoluminescence d'un pigment organique phosphorescent vert, le Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) afin de vérifier l'influence du milieu hôte sur son émission. Les résultats obtenus confirment l'orientation préférentiellement horizontal du dipôle de transition mais suggèrent aussi une effet de la polarité de l'environnement sur cette orientation. Dans un deuxième temps, le modèle du dipôle a été utilisé pour simuler les pertes optiques dans des OLEDs à base de Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) en fonction du type de matériau utilisé pour l'anode. Les simulations ont démontré une efficacité de couplage de sortie approchant 40% pour un dispositif optimisé avec une mince anode d'argent de haute qualité. Afin de confirmer ces résultats, des OLEDs avec anodes faites d'une combinaison d'argent et d'une molécule auto-assemblé, le MPTMS ont été réalisées. Quoique les EQEs obtenues pour les dispositifs d'argent soient plus faibles que prévu, une efficacité de 30% a été obtenue pour le dispositif avec une anode d'argent de 18 nm. De plus, la concordance entre les simulations et les mesures expérimentales de spectre angulaire des dispositifs suggèrent que les différences d'efficacités observées par rapport à celles prévues proviennent probablement d'un mauvais ratio de balances de charges. Finalement, la dernière partie du projet a consisté au design et à la fabrication de OLEDs infrarouge efficaces en utilisant la fluorescence assistée par TADF. La combinaison de matériau TADF efficaces, d'un émetteurs infrarouges à base de cyanines pyrrolopyrrroles (LH3 et LH6) à haut rendement quantique, d'un choix judicieux de matériaux hôte et de l'optimisation du couplage de sortie à permit d'obtenir une OLED possédant

une efficacité quantique de plus de 5% émettant à 790 nm ce qui n'avait jamais été réalisé avec un émetteur fluorescent.

## 8.2 Limitations de la solution proposée

Dans un premier temps, il est important de discuter des limitations liées au modèle du dipôle utilisé pour le calcul de densité d'états, de spectre angulaire et d'efficacité de couplage de sortie particulièrement pour les systèmes multi-couches comme dans le cas des OLEDs. Puisque le modèle ramène le système multi-couche à deux interfaces effectives autour du dipôle, il est impossible de connaître directement l'impact de chaque couche sur la dissipation de la puissance du dipôle. À partir du spectre de la densité d'état on peut cependant utiliser les matrices de transfert à rebours pour vérifier la différence de puissance dissipée avant et après une couche particulière mais cela demande des calculs supplémentaires. Deuxièmement, le modèle suppose que les interfaces entre chaque couche sont parfaitement continues et lisses ce qui n'est pas le cas en pratique. Ceci peut certainement causer une différence entre les spectres expérimentaux et théoriques spécialement dans le cas des cristaux organiques où l'épaisseur varie beaucoup en fonction de la position sur le cristal. Dans un deuxième temps, quoique les résultats obtenus soient très prometteurs dans le cas des OLEDs visibles avec anode Ag/MPTMS et des OLEDs infrarouges, plusieurs facteurs limitent l'utilisation à grande échelle des solutions proposées. Par exemple, malgré les EQEs élevées obtenue avec les OLEDs Ag/MPTMS, les dispositifs ne peuvent pas supporter des courants beaucoup plus élevés que  $10 \text{ mA/cm}^2$  sans quoi ceux-ci se dégradent très rapidement et voient leur EQEs drastiquement diminuer. Ceci limite l'utilisation du dispositif à des applications qui ne nécessitent pas une puissance lumineuse trop élevée. De plus, comme l'argent s'oxyde très facilement, il est crucial que les dispositifs soient encapsulés afin d'empêcher que l'air et l'humidité y pénètrent sans quoi le temps de vie du dispositif sera considérablement réduit. Finalement, les dispositifs à 30% d'efficacité requièrent une couche d'argent de 18 nm qui engendrent des effets de microcavités non négligeables tels que la variation de la couleur de la OLED en fonction de l'angle d'observation. Ceci rend ce type de dispositifs peu convenables pour des technologies d'affichage où la couleur et la luminosité de chaque pixel doit rester constante à chaque angle d'observation. En ce qui concerne les OLEDs infrarouges, la limite principale concerne la nécessité d'utiliser un matériau TADF afin de sensibiliser la fluorescence de l'émetteur IR. Même si le matériau TADF permet de récolter les excitons triplets et d'augmenter significativement l'efficacité du dispositif par rapport à l'emploi de l'émetteur IR seul, son utilisation crée certaines complications. D'abord, les concentrations du matériau TADF doivent être optimisées afin de favoriser le transfert d'excitons vers l'émetteur IR.

Même si ce transfert est efficace, il est difficile d'empêcher complètement la recombinaison d'excitons sur le TADF et donc d'obtenir un pur spectre infrarouge en électroluminescence. De plus, les conditions de superposition des spectres d'absorption et d'émission du TADF et de l'émetteur pour un transfert d'excitons efficace impliquent que le bande interdite du TADF soit plus grande que celle de l'émetteur IR. Les charges et les excitons triplets peuvent être alors facilement piégés sur le matériau IR empêchant ainsi leur conversion en excitons singulets et favorisent l'extinction des états triplets. Ce phénomène semble exacerbé lors de l'application d'une densité de courant élevée occasionnant une diminution de l'émission IR par rapport à celui du matériau TADF lorsque le courant augmente. Finalement, l'utilisation du matériau TADF nécessite une source d'évaporation supplémentaire lors de la déposition de la couche d'émission. Pour les systèmes de déposition possédant seulement trois sources comme celui qui est utilisé pour ce projet, ceci est problématique. En effet, il devient alors impossible de créer un milieu hôte ambipolaire qui nécessite une combinaison de matériau de transport de trous et de matériau de transport d'électrons comme utilisé pour les OLEDs Ag/MPTMS avec le mélange de TCTA et B3PYMPM. La formation d'excitons est alors confinée à l'interface entre la couche d'émission et la couche de transport. Ceux-ci sont alors plus susceptibles d'être desexcités de manière non-radiative due à leur proximité spatiale qui augmente la probabilité d'interaction. Au contraire, une couche ambipolaire permet une diffusion des excitons sur toute l'épaisseur de la couche émettrice ce qui minimise les probabilités d'extinction des excitons triplets par interactions polaron-triplet et triplet-triplet.

### 8.3 Améliorations futures

Comme mentionné dans les chapitres précédents, plusieurs vérifications et améliorations sont possibles à implémenter afin de tester et de repousser les limites des solutions proposées. Dans une premier temps, il serait important de déterminer la cause de la différence entre les efficacités quantique externes simulées et mesurées pour la OLED Ag/MPTMS. Puisque le modèle de dipôle semblait bien recréer les spectres angulaires mesurés expérimentalement, nous avons conclu que le problème devait nécessairement venir d'une mauvaise balance de charge dans le dispositif et que cette balance semblait meilleure pour une couche de transport d'électrons plus épaisse. Il serait alors judicieux de fabriquer des dispositifs similaires avec plusieurs épaisseurs de couche de transport d'électrons et de vérifier les différences entre les courbes J-V ainsi que les EQEs mesurées expérimentalement. De plus, il serait intéressant de tester les dispositifs encapsulés et de vérifier leur stabilité de fonctionnement dans le temps afin de s'assurer que l'oxydation de l'argent ne soit pas un problème pour le bon fonctionnement du dispositif. Ceci peut être fait en mesurant l'EQE à différents intervalles

de temps lorsque le dispositif est exposé à l'air. Finalement, en ce qui concerne les OLEDs PIR, il serait très pertinent de faire la déposition de la couche émettrice en utilisant un co-hôte de couche de transport d'électron et de couche de transport de trou afin d'agrandir la zone de recombinaison des excitons et de vérifier si l'émission du pigment IR diminue encore pour des densités de courant élevées. Par contre, la fabrication de ce dispositif nécessiterait une chambre de déposition à 4 sources indépendantes. Une façon de contourner ce problème est d'utiliser une nouvelle molécule qui est la fois émetteur IR et qui démontre en plus des propriétés TADF. Ceci permettrait de retirer l'ancien matériau TADF de la couche d'émission ce qui présente plusieurs avantages. D'abord, il serait facile d'utiliser un hôte ambipolaire avec un évaporateur à trois sources comme c'est le cas présentement. Un autre avantage est que le seul paramètre à optimiser pour la couche émettrice serait la concentration de l'émetteur. De plus, l'utilisation d'un émetteur IR TADF réglerait d'un seul coup le problème de changement du spectre en fonction du courant puisqu'il n'y aurait qu'un seul émetteur. La formation d'excitons triplets sur l'émetteur IR ne serait plus problématique puisque ceux-ci pourraient être convertis en singulets directement sur la molécules IR. Par contre, la synthèse d'un émetteur IR TADF émettant à 800 nm qui puisse être facilement évaporé et possédant un rendement quantique élevé reste un défi de taille. Finalement, il serait très intéressant de tester une structure OLED IR optimisée par le modèle du dipôle avec une anode d'Ag/MPTMS pour vérifier si l'augmentation de l'efficacité de couplage de sortie permet une augmentation significative de l'EQE. Quoiqu'il en soit, l'amélioration de diodes électroluminescentes organiques émettant dans le visible ou dans l'infrarouge reste un problème pertinent et très intéressant à aborder permettant de nouvelles percées dans les technologies d'affichage et d'éclairage flexibles ainsi que dans les domaines de l'imagerie médicale et de la vision nocturne.

## RÉFÉRENCES

- [1] H. Round, “Electrical world,” *Feb*, vol. 9, p. 309, 1907.
- [2] E. Fred Schubert, *Light-Emitting Diodes, 2ième édition*. Cambridge University Press, 2006.
- [3] W. Helfrich and W. G. Schneider, “Recombination radiation in anthracene crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 14, pp. 229–231, Feb 1965.
- [4] M. Baldo, *The electronic and optical properties of amorphous organic semiconductors*. PhD thesis, 2001.
- [5] S. R. Forrest, “The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic,” *Nature*, vol. 428, no. 6986, pp. 911–918, 2004.
- [6] B. Geffroy, P. le Roy, and C. Prat, “Organic light-emitting diode (OLED) technology: Materials, devices and display technologies,” *Polymer International*, vol. 55, no. 6, pp. 572–582, 2006.
- [7] M. Koden, *OLED Displays and Lighting*. Wiley, 2017.
- [8] T. Liu, G. Xie, C. Zhong, S. Gong, and C. Yang, “Boosting the Efficiency of Near-Infrared Fluorescent OLEDs with an Electroluminescent Peak of Nearly 800 nm by Sensitizer-Based Cascade Energy Transfer,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 18, pp. 1–8, 2018.
- [9] T. Yamanaka, H. Nakanotani, S. Hara, T. Hirohata, and C. Adachi, “Near-infrared organic light-emitting diodes for biosensing with high operating stability,” *Appl.Phys.Express*, no. 10, p. 074101, 2017.
- [10] X. Xu and M. S. Weaver, *OLED Fundamentals*. CRC Press, 2015.
- [11] P. Atkins and J. De Paula, *Physical Chemistry 8th ed.* W.H.Freeman, 2006.
- [12] M. Pope and C. Swenberg, *Electronic Process in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, 1999.
- [13] J. Bredas and G. Street, “Polarons , Bipolarons , and Solitons in Conducting Polymers,” *ACS*, vol. 1305, no. 4, pp. 309–315, 1985.

- [14] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and R. A. Pascal, "Charge-separation energy in films of  $\pi$ -conjugated organic molecules," *Chemical Physics Letters*, vol. 327, no. 3-4, pp. 181–188, 2000.
- [15] W. J. Finkenzeller and H. Yersin, "Emission of Ir(ppy)3. Temperature dependence, decay dynamics, and magnetic field properties," *Chemical Physics Letters*, vol. 377, no. 3-4, pp. 299–305, 2003.
- [16] Y. Q. Zhang, G. Y. Zhong, and X. A. Cao, "Concentration quenching of electroluminescence in neat Ir(ppy)3 organic light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 8, p. 083107, 2010.
- [17] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, "Molecular Fluorescence and Energy Transfer near Interfaces," *Advances in Chemical Physics*, vol. 37, pp. 1–65, 1978.
- [18] C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, "Confinement of charge carriers and molecular excitons within 5-nm-thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructure," *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 6, pp. 531–533, 1990.
- [19] R. Schlaf, H. Murata, and Z. Kafafi, "Work function measurements on indium tin oxide films," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 120, no. 1-3, pp. 149–154, 2001.
- [20] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, and N. R. Armstrong, "Photoemission spectroscopy of LiF coated Al and Pt electrodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 12, pp. 6729–6736, 1998.
- [21] C. E. Small, S. W. Tsang, J. Kido, S. K. So, and F. So, "Origin of enhanced hole injection in inverted organic devices with electron accepting interlayer," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 15, pp. 3261–3266, 2012.
- [22] S. M. Park, Y. H. Kim, Y. Yi, H. Y. Oh, and J. Won Kim, "Insertion of an organic interlayer for hole current enhancement in inverted organic light emitting devices," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 6, p. 3308, 2010.
- [23] B. W. D'Andrade, M. A. Baldo, C. Adachi, J. Brooks, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "High-efficiency yellow double-doped organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 7, pp. 1045–1047, 2001.

- [24] S. Y. Kim, W. I. Jeong, C. Mayr, Y. S. Park, K. H. Kim, J. H. Lee, C. K. Moon, W. Brütting, and J. J. Kim, “Organic light-emitting diodes with 30% external quantum efficiency based on a horizontally oriented emitter,” *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 31, pp. 3896–3900, 2013.
- [25] C. Coburn and S. R. Forrest, “Effects of Charge Balance and Exciton Confinement on the Operational Lifetime of Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes,” *Physical Review Applied*, vol. 7, no. 4, pp. 1–5, 2017.
- [26] Y. J. Pu, G. Nakata, F. Satoh, H. Sasabe, D. Yokoyama, and J. Kido, “Optimizing the charge balance of fluorescent organic light-emitting devices to achieve high external quantum efficiency beyond the conventional upper limit,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 13, pp. 1765–1770, 2012.
- [27] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, “Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence,” *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 1, pp. 4–6, 1999.
- [28] S. A. Jenekhe and J. A. Osaheni, “Excimers and exciplexes of conjugated polymers,” *Science*, vol. 265, no. 5173, pp. 765–768, 1994.
- [29] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, and C. H. Chen, “Electroluminescence of doped organic thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 65, no. 9, pp. 3610–3616, 1989.
- [30] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, “Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device,” *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 10, pp. 5048–5051, 2001.
- [31] R. Meerheim, M. Furno, S. Hofmann, B. Lüssem, and K. Leo, “Quantification of energy loss mechanisms in organic light-emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 25, pp. 25–28, 2010.
- [32] S. A. Maier in *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, ch. 2, p. 25.
- [33] S. Brodeur, Julien; Arguel, Romain; Hafezian, Soroush; Barachati, Fabio; Kéna-Cohen, “Nearly 40% outcoupling efficiency in OLEDs with all-metal electrodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 113, no. 04, p. 1105, 2018.
- [34] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, and C. H. Chen, “Electroluminescence of doped organic thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 65, no. 9, pp. 3610–3616, 1989.

- [35] Y. L. Chang, D. P. Puzzo, Z. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, J. Castrucci, and Z. H. Lu, “Improving the efficiency of red phosphorescent organic light emitting diodes by exciton management,” *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, vol. 9, no. 12, pp. 2537–2540, 2012.
- [36] Y. Seino, H. Sasabe, Y. J. Pu, and J. Kido, “High-performance blue phosphorescent OLEDs using energy transfer from exciplex,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 10, pp. 1612–1616, 2014.
- [37] S. Wang, X. Yan, Z. Cheng, H. Zhang, Y. Liu, and Y. Wang, “Highly Efficient Near-Infrared Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes Using a Phenanthrene-Based Charge-Transfer Compound,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 54, no. 44, pp. 13068–13072, 2015.
- [38] Y. Seino, S. Inomata, H. Sasabe, Y. J. Pu, and J. Kido, “High-Performance Green OLEDs Using Thermally Activated Delayed Fluorescence with a Power Efficiency of over 100 lm W-1,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 13, pp. 2638–2643, 2016.
- [39] C. Zhang, D. Zhao, D. Gu, H. Kim, T. Ling, Y. K. R. Wu, and L. J. Guo, “An ultrathin, smooth, and low-loss Al-doped Ag film and its application as a transparent electrode in organic photovoltaics,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 32, pp. 5696–5701, 2014.
- [40] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, and C. Adachi, “High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters,” *Nature Communications*, vol. 5, no. May, pp. 1–7, 2014.
- [41] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. MattoSSI, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, “Electrical, optical, and structural properties of indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 11, pp. 6451–6461, 1999.
- [42] S. Takamatsu, T. Takahata, M. Muraki, E. Iwase, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, “Transparent conductive-polymer strain sensors for touch input sheets of flexible displays,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 20, no. 7, p. 075017, 2010.
- [43] Y. H. Kim, J. Lee, S. Hofmann, M. C. Gather, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, “Achieving high efficiency and improved stability in ITO-free transparent organic light-emitting

- diodes with conductive polymer electrodes," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 30, pp. 3763–3769, 2013.
- [44] K. H. Ok, J. Kim, S. R. Park, Y. Kim, C. J. Lee, S. J. Hong, M. G. Kwak, N. Kim, C. J. Han, and J. W. Kim, "Ultra-thin and smooth transparent electrode for flexible and leakage-free organic light-emitting diodes," *Scientific Reports*, vol. 5, no. 9464, pp. 1–8, 2015.
- [45] H. J. Song, J. Han, G. Lee, J. Sohn, Y. Kwon, M. Choi, and C. Lee, "Enhanced light out-coupling in OLED employing thermal-assisted, self-aggregated silver nano particles," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 52, no. October 2017, pp. 230–236, 2018.
- [46] K. Li, H. Wang, H. Li, Y. Li, G. Jin, L. Gao, M. Marco, and Y. Duan, "Highly-flexible, ultra-thin, and transparent single-layer graphene/silver composite electrodes for organic light emitting diodes," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 31, p. 315201, 2017.
- [47] Z. B. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, D. P. Puzzo, M. T. Greiner, Z. M. Hudson, S. Wang, Z. W. Liu, and Z. H. Lu, "Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic," *Nature Photonics*, vol. 5, no. 12, pp. 753–757, 2011.
- [48] S. W. Liu, T. H. Su, P. C. Chang, T. H. Yeh, Y. Z. Li, L. J. Huang, Y. H. Chen, and C. F. Lin, "ITO-free, efficient, and inverted phosphorescent organic light-emitting diodes using a WO<sub>3</sub>/Ag/WO<sub>3</sub> multilayer electrode," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 31, pp. 240–246, 2016.
- [49] S. Lenk, T. Schwab, S. Schubert, L. Müller-Meskamp, K. Leo, M. C. Gather, and S. Reineke, "White organic light-emitting diodes with 4 nm metal electrode," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 16, p. 163302, 2015.
- [50] Y.-G. Bi, J. Feng, J.-H. Ji, Y. Chen, Y.-S. Liu, Y.-F. Li, Y.-F. Liu, X.-L. Zhang, and H.-B. Sun, "Ultrathin and ultrasmooth Au films as transparent electrodes in ITO-free organic light-emitting devices," *Nanoscale*, vol. 8, no. 19, pp. 10010–10015, 2016.
- [51] A. K. Mahapatro, A. Scott, A. Manning, and D. B. Janes, "Gold surface with sub-nm roughness realized by evaporation on a molecular adhesion monolayer," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 15, p. 151917, 2006.
- [52] J.-T. Hu, Y.-F. Deng, W.-J. Mei, and Y.-F. Zong, "Effects of transparent Ag/MoO<sub>3</sub>/Ag stack as anode on the performance of green organic light-Emitting diodes," *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, vol. 31, no. 1, pp. 3–7, 2016.

- [53] H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, and E. W. Meijer, “Isman et al 1987 Arch Insect Biochem Physiol.pdf,” *Materials Science and Engineering*, vol. 32, pp. 1–40, 2001.
- [54] D. H. Kim, A. D’Aléo, X. K. Chen, A. D. Sandanayaka, D. Yao, L. Zhao, T. Komino, E. Zaborova, G. Canard, Y. Tsuchiya, E. Choi, J. W. Wu, F. Fages, J. L. Brédas, J. C. Ribierre, and C. Adachi, “High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter,” *Nature Photonics*, vol. 12, no. 2, pp. 98–104, 2018.
- [55] Y. Yuan, Y. Hu, Y. X. Zhang, J. D. Lin, Y. K. Wang, Z. Q. Jiang, L. S. Liao, and S. T. Lee, “Over 10% EQE Near-Infrared Electroluminescence Based on a Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter,” *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 26, pp. 1–5, 2017.
- [56] Y. Hu, Y. Yuan, Y. L. Shi, D. Li, Z. Q. Jiang, and L. S. Liao, “Efficient Near-Infrared Emission by Adjusting the Guest–Host Interactions in Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light-Emitting Diodes,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 32, pp. 1–7, 2018.
- [57] G. M. Fischer, M. K. Klein, E. Daltrozzo, and A. Zumbusch, “Pyrrolopyrrole Cyanines : Effect of Substituents on Optical Properties,” *Eur. J. Org. Chem.*, pp. 3421–3429, 2011.
- [58] S. Forrest, D. Bradley, and M. Thompson, “Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices,” *Advanced Materials*, vol. 15, no. 13, pp. 1043–1048, 2003.
- [59] W. Lukosz, “Theory of optical-environment-dependent spontaneous-emission rates for emitters in thin layers,” *Physical Review B*, vol. 22, no. 6, pp. 3030–3038, 1980.
- [60] W. L. Barnes, “Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density,” *Journal of Modern Optics*, vol. 45, no. 4, pp. 661–699, 1998.
- [61] K. G. Sullivan and D. G. Hall, “I . Plane-wave spectrum approach to modeling classical effects,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 14, no. 5, pp. 1149–1159, 1997.
- [62] C.-K. Moon, S.-Y. Kim, J.-H. Lee, and J.-J. Kim, “Luminescence from oriented emitting dipoles in a birefringent medium,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 23, no. 7, p. A279, 2015.
- [63] C. C. Katsidis and D. I. Siapkas, “Systems With Coherent , Partially Coherent , and Incoherent Interference,” *Applied Optics*, vol. 41, no. 19, pp. 3978–3987, 2002.

- [64] J. A. Schuller, S. Karaveli, T. Schiros, K. He, S. Yang, I. Kymissis, J. Shan, and R. Zia, “Orientation of luminescent excitons in layered nanomaterials,” *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 4, pp. 271–276, 2013.
- [65] M. A. Lieb, J. M. Zavislan, and L. Novotny, “Single-molecule orientations determined by direct emission pattern imaging,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 21, no. 6, p. 1210, 2004.
- [66] M. Böhmler, N. Hartmann, C. Georgi, F. Hennrich, A. A. Green, M. C. Hersam, and A. Hartschuh, “Enhancing and redirecting carbon nanotube photoluminescence by an optical antenna,” *Optics Express*, vol. 18, no. 16, p. 16443, 2010.
- [67] J. Ryou, Y. S. Kim, K. C. Santosh, and K. Cho, “Monolayer MoS<sub>2</sub> Bandgap Modulation by Dielectric Environments and Tunable Bandgap Transistors,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. March, pp. 1–8, 2016.
- [68] J. Ibrahim, “Couplage du Séléniure de Gallium Bidimensionnel à des Cavités Plasmoniques,” Master’s thesis, Polytechnique Montréal, 2017.
- [69] D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and C. Adachi, “Horizontal orientation of linear-shaped organic molecules having bulky substituents in neat and doped vacuum-deposited amorphous films,” *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 10, no. 1, pp. 127–137, 2009.
- [70] P. Liehm, C. Murawski, M. Furno, B. Lüssem, K. Leo, and M. C. Gather, “Comparing the emissive dipole orientation of two similar phosphorescent green emitter molecules in highly efficient organic light-emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 25, p. 253304, 2012.
- [71] C. K. Moon, K. H. Kim, J. W. Lee, and J. J. Kim, “Influence of host molecules on emitting dipole orientation of phosphorescent iridium complexes,” *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 8, pp. 2767–2769, 2015.
- [72] S. Hafezian, K. Malone, J. Lefebvre, L. Martinu, and S. Kéna-Cohen, “Continuous ultrathin silver films deposited on SiO<sub>2</sub> and SiNx using a self-assembled monolayer,” *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 12, p. 121603, 2016.
- [73] T. Sasaki, M. Kawamura, Y. Abe, and K. H. Kim, “Suppression of property changes in Ag thin films by introducing organic monolayers,” *Vacuum*, vol. 121, pp. 317–319, 2015.

- [74] S. Nowy, B. C. Krummacher, J. Frischeisen, N. A. Reinke, and W. Brütting, “Light extraction and optical loss mechanisms in organic light-emitting diodes: Influence of the emitter quantum efficiency,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 12, p. 123109, 2008.
- [75] L. H. Smith, J. A. Wasey, I. D. Samuel, and W. L. Barnes, “Light out-coupling efficiencies of organic light-emitting diode structures and the effect of photoluminescence quantum yield,” *Advanced Functional Materials*, vol. 15, no. 11, pp. 1839–1844, 2005.
- [76] D. Yokoyama, “Molecular orientation in small-molecule organic light-emitting diodes,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 19187–19202, 2011.
- [77] G. Kumar, Y. D. Li, S. Biring, Y. N. Lin, S. W. Liu, and C. H. Chang, “Highly efficient ITO-free organic light-emitting diodes employing a roughened ultra-thin silver electrode,” *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 42, pp. 52–58, 2017.
- [78] T. Schwab, S. Schubert, S. Hofmann, M. Fröbel, C. Fuchs, M. Thomschke, L. Müller-Meskamp, K. Leo, and M. C. Gather, “Highly efficient color stable inverted white top-emitting OLEDs with ultra-thin wetting layer top electrodes,” *Advanced Optical Materials*, vol. 1, no. 10, pp. 707–713, 2013.
- [79] T. Schwab, S. Schubert, L. Müller-Meskamp, K. Leo, and M. C. Gather, “Eliminating micro-cavity effects in white top-emitting oleds by ultra-thin metallic top electrodes,” *Advanced Optical Materials*, vol. 1, no. 12, pp. 921–925, 2013.
- [80] H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, and C. Adachi, “Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative,” *Chemical Communications*, vol. 48, no. 93, pp. 11392–11394, 2012.
- [81] J. Yu, N. Wang, Y. Zang, and Y. Jiang, “Organic photovoltaic cells based on TPBi as a cathode buffer layer,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 664–668, 2011.
- [82] S. Ishihara, T. Okachi, and H. Naito, “Impedance spectroscopy measurements of charge carrier mobility in 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl thin films doped with tris(2-phenylpyridine) iridium,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 2, pp. 452–456, 2009.
- [83] D. Yokoyama, H. Sasabe, Y. Furukawa, C. Adachi, and J. Kido, “Molecular stacking induced by intermolecular C-H-N hydrogen bonds leading to high carrier mobil-

- ity in vacuum-deposited organic films," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 8, pp. 1375–1382, 2011.
- [84] Y. Noguchi, Y. Miyazaki, Y. Tanaka, N. Sato, Y. Nakayama, T. D. Schmidt, W. Brütting, and H. Ishii, "Charge accumulation at organic semiconductor interfaces due to a permanent dipole moment and its orientational order in bilayer devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 11, 2012.
- [85] R. Rohloff, N. B. Kotadiya, N. I. Crăciun, P. W. M. Blom, and G. A. H. Wetzelaer, "Electron and hole transport in the organic small molecule  $\alpha$ -NPD," *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 7, p. 073301, 2017.