Les diodes électroluminescentes organiques : technologies et performances

Muriel HISSLER

Campus de Beaulieu – Université de Rennes 1,
263 avenue du général Leclerc, 35042 Rennes
muriel.hissler@univ-rennes1.fr

De nos jours, les écrans plats connaissent un succès considérable auprès du public. La technologie actuelle est dominée par les écrans à cristaux liquides (LCD) et ceux à plasma. Mais déjà, une nouvelle technologie émerge, utilisant des diodes électroluminescentes (OLED) à base de matériaux organiques. Ces dispositifs possèdent les propriétés classiques des matières plastiques (élasticité, ductilité, résistance à la rupture...), permettant ainsi d'obtenir des écrans extra-plats et souples. Les domaines d'utilisation de cette nouvelle technologie sont nombreux (téléphone portable, ordinateur, télévision...). Mais le domaine d'application des OLED ne se limite pas à l'affichage. En effet, les OLED ont l'avantage de consommer peu d'énergie tout en développant une forte luminance. Très récemment, il a donc été envisagé de fabriquer des OLED émettant une lumière blanche afin de supplanter les ampoules traditionnelles et autres néons actuels.

Des principes maintenant bien connus

Une diode électroluminescente organique est un dispositif basé sur le phénomène de l'électroluminescence permettant de transformer le courant en lumière. Ce phénomène a été mis en évidence en 1965 sur un cristal d'anthracène de plusieurs millimètres d'épaisseur. Les performances de ces diodes (tension de fonctionnement supérieure à 100 V et faibles durées de vie) sont à l'époque bien en dessous des valeurs atteintes par les diodes inorganiques et les recherches restent donc concentrées sur ces dernières. Néanmoins l'étude de ces OLED a conduit à une bonne compréhension de la physique de base comme l'injection et le transport de charges, la formation de l'exciton et l'émission de la lumière. Ce n'est qu'à la fin des années 1980, avec les travaux de Tang, VanSlyke et coll. d'une part, et ceux de Tsutsui, Saito et coll. d'autre part, que les matériaux organiques sont réellement envisagés comme émetteurs dans des diodes. Ils utilisent des couches minces de matériaux organiques déposés par évaporation sous vide pour préparer des diodes opérant à des voltages modérés (inférieurs

à 10 V) et montrant une forte brillance (supérieure à 1000 cd m^{-2}). Quelques années plus tard, les travaux de Friend, Holmes et coll. ainsi que ceux d'Heeger et coll. mettent en avant l'utilisation de polymères π -conjugués pour réaliser des OLED. Ces polymères permettent une mise en forme aisée des couches minces et facilitent le transport de charges, augmentant les performances des dispositifs et laissant envisager des applications commerciales pour les matériaux organiques π -conjugués.

Description d'une diode

Structure

Typiquement, une OLED monocouche est constituée d'un film de semi-conducteur organique luminescent d'environ 100 nm d'épaisseur inséré entre deux électrodes de natures chimiques différentes (figure 1). L'anode injecte des trous et la cathode des électrons. De plus l'une de ces deux électrodes doit être transparente pour laisser passer la lumière émise. En général, on utilise une anode en oxyde d'indium et d'étain (ITO) qui est un

matériau conducteur, semi-transparent et possédant un travail de sortie compatible avec le rôle d'injecteur de trous. Quant à la cathode, elle est généralement constituée de métaux ou d'alliages (Ca, Mg, Mg/Ag, Al/Li ou LiF/Al) ayant un faible travail de sortie favorisant l'injection des électrons dans le semi-conducteur organique.

Les matériaux électroluminescents utilisés font partie d'une des deux grandes familles : les polymères π -conjugués et les molécules de faible masse molaire (figure 2). Ces deux familles se distinguent essentiellement par les techniques de dépôt en couche mince qui leur sont associées. Les molécules de faible masse moléculaire sont généralement déposées par évaporation sous vide (pression inférieure à 10^{-6} mm Hg), alors que les films de polymères sont obtenus le plus souvent par étalement à la tournette ou par

Figure 1. Structure d'une diode monocouche.

Figure 2. Exemple d'émetteurs rouges, verts et bleus.

un procédé similaire aux imprimantes à jet d'encre. Chaque famille présente des avantages et des inconvénients mais les performances restent relativement semblables. Du point de vue de la terminologie, les dispositifs développés à partir de molécules à faible masse molaire sont appelés SM-OLED (*small molecule organic light emitting diode*) et les dispositifs développés à partir de polymères sont appelés PLED (*polymer light emitting diode*).

Principe de fonctionnement

La première étape nécessaire pour aboutir à l'émission de lumière dans les OLED est l'injection de charges électriques

depuis les électrodes (figure 3). L'injection consiste à attirer des charges depuis les électrodes vers le matériau organique sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Les charges sont soit des électrons injectés depuis la cathode, soit des trous injectés depuis l'anode. Dans chacun des cas, les charges doivent franchir une barrière d'énergie non négligeable formée par l'interface « électrode métallique/couche organique ». Ensuite, les charges se déplacent à l'intérieur du matériau, principalement via un transport de charges par saut, et se recombinent pour former des excitons qui se dés excitent pour donner de la luminescence. L'emplacement de la zone de recombinaison dans la diode est

Figure 3. Schéma du principe de fonctionnement d'une OLED monocouche.

fonction de la mobilité des charges au sein des semi-conducteurs et du champ électrique. Il faut noter que la mobilité des trous est très souvent différente de celle des électrons dans les semi-conducteurs organiques. Afin de renforcer la recombinaison des charges dans la couche émettrice et de diminuer les barrières d'injection, des couches ayant des fonctions spécifiques peuvent être introduites dans la structure de la diode telles que des couches pour l'injection des trous et des électrons (HIL et EIL) et des couches pour le transport des trous et des électrons (HTL et ETL) (figure 4). Ces structures multicouches permettent généralement d'augmenter les performances de la diode.

Figure 4. Exemples de composés utilisés pour améliorer les performances des OLED, leur rôle est indiqué entre parenthèses (HIL: hole injection layer, HTL: hole transport layer, ETL: electron transport layer, HBL: hole blocking layer, EIL: electron injection layer).

Caractérisation d'une OLED

Comme tous les dispositifs électroniques ou optoélectroniques, les OLED se caractérisent par différents paramètres qui permettent d'évaluer leurs performances.

Caractérisation électrique « I-V-L »

La mesure des courbes courant-tension-luminance (courbes I-V-L) permet de déterminer les performances des diodes électroluminescentes (figure 5). Le tracé des courbes I-V-L est obtenu par l'augmentation progressive de la tension aux bornes du dispositif et du relevé ponctuel du courant traversant la diode et de la lumière produite. Ces mesures permettent d'évaluer et de relier les propriétés électriques aux propriétés optiques du dispositif.

Caractérisation optique

Le rendement quantique interne (η_{int}), traduisant le nombre de photons émis par rapport au nombre de charges injectées aux électrodes, est déterminé par :

$$\eta_{\text{int}} = N_{\text{photons émis internes}} / N_{\text{charges injectées}} = \beta \rho_{S/T} \cdot \eta_{\text{PL}}$$

où $N_{\text{photons émis internes}}$ représente le nombre total de photons émis à l'intérieur de l'OLED ; $N_{\text{charges injectées}}$ est le nombre de trous ou d'électrons injectés ; β est le rendement de recombinaison c'est-à-dire le

rendement de formation des excitons ; $\rho_{S/T}$ est le nombre d'excitons susceptibles d'émettre de la lumière ($\rho = 0,25$ pour les fluorescents (seuls les excitons singulets émettent de la lumière) et $\rho = 1$ pour les phosphorescents (les excitons singulets et triplets émettent)) ; η_{PL} est le rendement de photoluminescence.

Dans la pratique, ce rendement est difficilement accessible car les indices de réfraction des matériaux et substrats utilisés sont très différents, rendant l'estimation de la lumière émise peu aisée. C'est pourquoi un rendement quantique externe (η_{ext}) est défini.

Le rendement quantique externe (η_{ext}) est déterminé par un coefficient d'extraction de la lumière et par le rendement quantique interne.

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \cdot \eta_{\text{extraction}} = \beta \cdot \rho_{S/T} \cdot \eta_{\text{PL}} \cdot \eta_{\text{extraction}}$$

$\eta_{\text{extraction}}$ est le coefficient d'extraction. Cette valeur est proche de 0,2 pour les substrats en verre, indiquant que 80 % de la lumière produite est perdue.

Dans le cas des molécules organiques fluorescentes, la proportion singulet/triplet, $\rho_{S/T}$, vaut 25 %, ce qui veut dire que pour un matériau ayant un rendement de photoluminescence de 100 % et un rendement de recombinaison de 100 %, η_{ext} sera de 5 % au maximum. Pour les composés phosphorescents, η_{ext} maximal peut atteindre 20 %.

Figure 5. Courbe I-V-L (courant-tension-luminance).

Fast, Accurate, Handheld Raman

The new IDRaman mini fits in the palm of your hand. Designed for rapid and accurate measurements that identify, authenticate and verify samples, the IDRaman mini:

- Gives high quality data from weak or non-uniform samples with Raster Scanning
- Rejects fluorescence for the highest identification accuracy
- Operates for 11 hours on two AA batteries

All of this adds up to easy sampling and better library matching, helping you turn Raman into answers.

Contact us today to learn more about our complete spectrometer offerings:
T: 02 96 05 40 20
info@idil.fr | www.idil.fr

Ocean Optics
oceanoptics.com

Le rendement énergétique (η_e) est le rapport de l'énergie lumineuse émise sur l'énergie électrique fournie. Pour un photon d'énergie $h\nu$ extrait d'une diode portée à une tension V , le rendement énergétique est égal à :

$$\eta_e = \eta_{\text{ext}} h\nu / eV$$

avec e la charge de l'électron.

La luminance (L) est donnée en candéla par mètre carré (cd m^{-2}). Elle correspond à l'intensité lumineuse d'une source lumineuse étendue dans une direction donnée, divisée par l'aire apparente de cette source dans cette même direction.

Le rendement lumineux en courant ($\eta_{\text{cd/A}}$) s'exprime en candéla par ampère (cd/A). Le rendement quantique externe η_{ext} défini précédemment ne prend pas en compte la réponse de l'œil ; tous les photons sont considérés de la même façon. Le rendement lumineux en courant ($\eta_{\text{cd/A}}$) permet de définir l'efficacité d'une source de lumière en prenant en compte la réponse photopique de l'œil.

$$\eta_{\text{cd/A}} = S \cdot L / I$$

avec L , la luminance en Cd m^{-2} , S , la surface de la diode en m^2 et I , le courant traversant la structure en A.

L'efficacité lumineuse (η_p) s'exprime en lumens par watt (lm W^{-1}) et correspond au rapport de la puissance lumineuse émise par la diode dans une direction donnée et pour une tension donnée par la puissance électrique requise pour atteindre cette tension souhaitée. Ce paramètre est utilisé pour décrire la consommation du dispositif.

$$\eta_p = \frac{S \cdot \pi \cdot L}{U \cdot I}$$

avec L , la luminance en Cd.m^{-2} , S , la surface de la diode en m^2 , U , la tension appliquée en V et I le courant traversant la structure en A.

La tension de seuil est notée V_{on} . Elle représente la tension minimum nécessaire pour obtenir une émission de lumière.

La couleur. Afin de caractériser la couleur d'une OLED, il faut déterminer les coordonnées chromatiques (x, y) du diagramme de

Figure 6. Diagramme CIE 1931 de chromaticité des couleurs avec le point correspondant au blanc pur (0,33, 0,33) et la courbe correspondant aux températures de couleurs.

la Commission internationale de l'éclairage (CIE, 1931), l'indice de rendu de couleur (CRI) et la température de couleur corrélée (CCT). Les deux derniers paramètres sont importants pour caractériser une lumière blanche. Le diagramme CIE (figure 6) représente l'intégralité des couleurs disponibles, les couleurs pures monochromatiques sont situées sur le contour du diagramme tandis que les couleurs issues de mélanges (comme le blanc) sont placées à l'intérieur du diagramme. À partir du spectre optique d'une source lumineuse, il est possible de déterminer les coordonnées chromatiques (x, y) de cette source et d'en repérer la couleur sur ce diagramme. Le CRI d'une source varie de 0 à 100. Plus la valeur est élevée, plus la couleur d'un objet éclairé par cette source est proche de celle perçue lorsque celui-ci est éclairé par la lumière du jour. Afin d'obtenir un CRI élevé, il est essentiel de générer une émission qui recouvre une grande partie du spectre du visible. La température de couleur corrélée d'une diode, exprimée en kelvin, correspond à la température d'un corps noir émettant une couleur semblable.

Des applications en pleine évolution

Les OLED suscitent un grand intérêt auprès des chercheurs et des industriels pour la réalisation d'afficheurs et d'écrans souples. Parmi les différents axes de recherche, les OLED émettant de la lumière blanche (WOLED pour « white » OLED) font l'objet de nombreuses recherches car elles permettent de diminuer la consommation électrique liée à l'éclairage mais aussi d'envisager de nouvelles façons de s'éclairer.

La plupart des leaders mondiaux de l'éclairage et de l'affichage (tels que Osram, Philips, Novaled, Siemens, LG, Samsung...) utilisent et développent cette technologie. Ils travaillent notamment sur l'amélioration de la

durée de vie, les méthodes d'encapsulation pour protéger le système de la température et de l'humidité de l'air, et sur le contrôle du vieillissement différentiel des pixels rouges, verts et bleus en fonction de leur utilisation. Les industriels développent également de nouveaux outils de production industrielle adaptés afin de produire les produits incorporant des OLED. Mais de nombreuses innovations ont été réalisées et de nombreux produits ont déjà été commercialisés (téléviseurs, lampes de bureau...). Bien qu'il reste encore des problèmes à résoudre, la technologie OLED n'est pas uniquement astreinte à remplacer des technologies actuelles mais elle ouvre une nouvelle voie pour décorer et personnaliser avec des lumières l'environnement des personnes. En outre, les OLED auront un impact positif important sur la durabilité en raison de leur efficacité énergétique, et des prescriptions d'emballage moins contraignantes.

Références

- G. Farinola, R. Ragni, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3467-3482
- N. Sebaihi, J. Cornil, P. Viville, Techniques de l'ingénieur, 2011, IN145