

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé  
FACULTE de Sciences et Techniques de Limoges

XLIM – Département : MINACOM

Thèse N°1-2006

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique

Présentée et soutenue par

Wassim RAMMAL

Le 19 janvier 2006

## Réalisation de diodes électroluminescentes souples et caractérisations

Thèse dirigée par : MM. André MOLITON et Bruno LUCAS

JURY :

Rapporteurs

M. Jean-Michel NUNZI

Professeur, Angers

M. Jean-Paul PARNEIX

Professeur, Bordeaux I

Examineurs

M. Jean-Marie TURLET

Professeur, Bordeaux I

M. André MOLITON

Professeur, Limoges

M. Bruno LUCAS

Maître de conférences HDR, Limoges



*A mes parents*

*A toute ma famille et tous mes amis*

*A tous ceux que j'aime*

*Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du laboratoire **UMOP** de l'Université de Limoges.*

*J'exprime mes remerciements à **M. André MOLITON, Professeur** à l'Université de Limoges, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour m'avoir confié ce travail. Je remercie également **M. Bruno LUCAS, Maître de Conférence (HDR)** à l'Université de Limoges, pour avoir co-dirigé ce travail et pour son aide et son soutien constant et je lui exprime ma sincère reconnaissance pour sa disponibilité, ses conseils toujours judicieux et pour ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines.*

*Je remercie **M. Jean-Marie TURLET, Professeur** à l'Université de **Bordeaux I**, de me faire l'honneur de présider ce jury.*

*Je tiens à remercier **M. Jean-Michel NUNZI, Professeur** à l'Université d'Angers et **M. Jean-Paul PARNEIX, professeur** à l'Université de **Bordeaux I**, d'avoir m'accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.*

*Je remercie aussi **Mesdames M.Dilhan** du LAAS et **I.Séguy** du LGE de Toulouse pour les mesures des travaux de sortie et de rugosité de surface sur les films d'ITO.*

*Je tiens également à remercier **M. Michel CLAMADIEU** pour son aide technique ainsi que pour sa bonne humeur et sa disponibilité constante, et à **Mme Anne-Marie ROCHETTE** pour son dévouement.*

*Je remercie aussi **M. Patrick VAUDON**, le responsable du Master 2 et **M. Mouhamed RAMMAL**, le responsable de l'équipe RADIOCOM (Université Libanaise).*

*Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des personnes passées et présentes du laboratoire, **permanents et thésards**.*

# SOMMAIRE

<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>V</b>
<b>GLOSSAIRE.....</b>	<b>VII</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>

## CHAPITRE I

### *L'interaction ion-matière : la pulvérisation d'un matériau appliquée aux dépôts de couches minces*

<b>I INTRODUCTION.....</b>	<b>8</b>
<b>II LES CONFIGURATIONS CLASSIQUES DE DEPOTS UTILISANT LES FAISCEAUX D'IONS.....</b>	<b>9</b>
II.1 LE DEPOT DE COUCHES MINCES OBTENU PAR PULVERISATION D'UNE CIBLE PAR FAISCEAU D'IONS : LA TECHNOLOGIE IBS (ION BEAM SPUTTERING) .....	10
II.2 LE DEPOT DE COUCHES MINCES ASSISTEES PAR FAISCEAU D'IONS .....	11
<b>III LES BASES DE L'INTERACTION IONS-MATIERE .....</b>	<b>13</b>
III.1 FORME GENERALE DU POTENTIEL INTER-ATOMIQUE : .....	13
III.2 DYNAMIQUE DES COLLISIONS BINAIRES ET PERTES D'ENERGIE.....	16
III.3 UN POINT DE VUE QUALITATIF SUR L'INTERACTION ION-MATIERE .....	18
III.3.1 <i>En se plaçant du côté de l'ion incident...</i> .....	18
III.3.2 <i>En se plaçant du côté de la cible.....</i> .....	20
<b>IV QUELQUES CONCEPTS SUR LE PROCESSUS DE PULVERISATION .....</b>	<b>21</b>
IV.1 LES PRINCIPAUX REGIMES DE LA PULVERISATION COLLISIONNELLE.....	21
IV.1.1 <i>Le régime de collisions simples (appelé « Single Knock-on »)</i> .....	22
IV.1.2 <i>Le régime de cascades de collisions linéaires</i> .....	22
IV.1.3 <i>Le régime de pointe thermique (ou « régime Spike »)</i> .....	23
IV.2 LE RENDEMENT PHYSIQUE ET L'ENERGIE SEUIL DE PULVERISATION.....	23
<b>V MECANISMES DE CROISSANCE DES COUCHES MINCES .....</b>	<b>25</b>
V.1 NUCLEATION ET CROISSANCE DE FILMS MINCES .....	25
V.1.1 <i>La nucléation.....</i> .....	25
V.1.2 <i>Les différents modes de croissance des films minces</i> .....	26
a. <i>Croissance par îlots (ou de "Volmer – Weber") :</i> .....	26
b. <i>Croissance par couches successives (ou de "Franck -van der Merve") :</i> .....	26
c. <i>La croissance de type "Stranski – Krastanov" :</i> .....	26
V.2 QUELQUES PREVISIONS SUR LES COUCHES DEPOSEES PAR PULVERISATION :.....	26

V.3	EFFETS D'UN BOMBARDEMENT IONIQUE SUR LES MODIFICATIONS STRUCTURALES PENDANT LA CROISSANCE DU FILM .....	28
V.3.1	<i>Le modèle des collisions en cascades .....</i>	29
V.3.2	<i>La méthode de dynamique moléculaire.....</i>	30

## CHAPITRE II

### *Réalisation et caractérisation de films d'ITO obtenus par la technologie IBS (Ion Beam Sputtering)*

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>33</b>
<b>II</b>	<b>DESCRIPTION ET MISE EN ŒUVRE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL : ...</b>	<b>35</b>
II.1.	LA TECHNOLOGIE IBS (ION BEAM SPUTTERING) .....	35
II.2.	LA SOURCE D'IONS ECR (ELECTRON CYCLOTRON RESONANCE) .....	37
II.3.	L'ENCEINTE A VIDE.....	39
<b>III</b>	<b>METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES .....</b>	<b>41</b>
III.1.	MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET DE LA RESISTANCE CARREE .....	41
III.2.	MESURE DE LA TRANSMISSION OPTIQUE .....	42
III.3.	MESURE DE LA RUGOSITE.....	42
<b>IV</b>	<b>OPTIMISATION DES PARAMETRES DE DEPOTS D'ITO .....</b>	<b>43</b>
IV.1.	<i>EFFETS DES PARAMETRES DU FAISCEAU D'IONS.....</i>	<i>43</i>
IV.1.1.	<i>Energie et différents types d'ions utilisés pour la pulvérisation.....</i>	<i>43</i>
IV.1.2.	<i>Résultats obtenus avec des ions de natures différentes accélérés à 4keV et 6 keV sans assister le dépôt par un flux d'oxygène et sans chauffer le substrat.....</i>	<i>44</i>
IV.2.	EFFET D'UN FLUX GAZEUX D'OXYGENE SANS CHAUFFER LE SUBSTRAT .....	46
IV.3.	EFFET DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT PENDANT LA CROISSANCE DE LA COUCHE SANS ASSISTER LES DEPOTS PAR UN FLUX D'OXYGENE .....	48
IV.4.	EFFET D'UN RECUIT APRES UN DEPOT THERMIQUEMENT ACTIVE (A 130°C) ET SANS APPORT D'OXYGENE PENDANT LA CROISSANCE DE LA COUCHE .....	49
IV.5.	EFFET DE L'ÉPAISSEUR DU FILM POUR DES DEPOTS THERMIQUEMENT ACTIVES (130°C) ET ASSISTES PAR UN FLUX D'OXYGENE (1CM <sup>3</sup> /MN).....	51
IV.6.	RESUME DES CONDITIONS DE DEPOT DES COUCHES D'ITO OBTENUES SUR SUBSTRAT DE VERRE PAR LA TECHNOLOGIE IBS (ION BEAM SPUTTERING) : .....	54
<b>V</b>	<b>CARACTERISATIONS OPTIQUES ET ELECTRIQUES DES COUCHES MINCES D'ITO SUR DES SUBSTRATS DE POLYETHYLENE TEREPHTALATE</b>	<b>55</b>
<b>VI</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>57</b>

## CHAPITRE III

### *Elaboration et caractérisations optoélectroniques de DELO sur substrat souple*

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>62</b>
<b>II</b>	<b>DESCRIPTION DES METHODES DE REALISATION ET DE CARACTERISATION DES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES (OLEDs).....</b>	<b>63</b>
II.1.	DEFINITION DU PHENOMENE D'ELECTROLUMINESCENCE .....	63
II.2.	PROCEDE DE REALISATION DES STRUCTURES OLEDs : .....	64
II.2.1.	<i>Les matériaux organiques utilisés : .....</i>	<i>65</i>
II.2.2.	<i>Les différentes étapes de réalisation des OLEDs: .....</i>	<i>66</i>
II.3.	DESCRIPTION DU BANC DE CARACTERISATION OPTOELECTRONIQUE POUR LES OLEDs [11].	70
II.3.1.	<i>La cellule de mesure.....</i>	<i>70</i>
II.3.2.	<i>Le banc de caractérisation.....</i>	<i>71</i>
<b>III</b>	<b>EFFETS DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LES PERFORMANCES DES OLEDs REALISEES SUR SUBSTRAT DE VERRE. ....</b>	<b>72</b>
III.1.	ROLE DE L'ÉPAISSEUR DE L'ITO : .....	72
III.2.	INFLUENCE DU FLUX D'OXYGENE ET/OU DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT PENDANT LA CROISSANCE DU FILM D'ITO.....	75
<b>IV</b>	<b>ETAT DE L'ART DES OLEDs FLEXIBLES (FOLEDs) REALISEES DANS NOTRE LABORATOIRE : .....</b>	<b>77</b>
IV.1.	EFFET DU NETTOYAGE SUR LES SUBSTRATS PLASTIQUES DE TYPE PET : .....	79
IV.2.	EFFET DE L'ALQ3 PURIFIÉ SUR LES PERFORMANCES DES OLEDs.....	82
IV.3.	LES PERFORMANCES D'UNE OLED FLEXIBLE (FOLED) REALISEE DANS NOTRE LABORATOIRE .....	84

## CHAPITRE IV

### *Méthodes de caractérisations diélectriques des interfaces dans des dispositifs OLEDs et de la mobilité dans le cas de l'Alq3*

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>91</b>
<b>II</b>	<b>DESCRIPTION DES DISPOSITIFS UTILISES POUR LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE COMPLEXE ET LES MESURES DIELECTRIQUES.....</b>	<b>92</b>
II.1	DESCRIPTION DU BANC EXPERIMENTAL DE MESURES DIELECTRIQUES.....	92
II.2	PRINCIPE DE LA MESURE DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ET INTERPRETATION DU DIAGRAMME D'ARGAND.....	94

<b>III CARACTERISATION DE DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS PAR LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE .....</b>	<b>97</b>
III.1 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DE LA STRUCTURE	
ITO / ALQ3(100NM) / AL .....	97
III.1.1 <i>Etude en fonction du champ électrique</i> .....	97
III.1.2 <i>Etude en fonction de la température</i> .....	100
III.2 DETERMINATION DE LA RESISTANCE DE CONTACT DE LA STRUCTURE	
ITO/ ALQ3(100NM) /AL.....	102
III.3 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DE LA STRUCTURE	
ITO/ PEDOT(80NM) / ALQ3(100NM) /AL.....	103
III.4 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DE LA STRUCTURE .....	104
ITO/TPD (40NM)/ALQ3(100NM) /AL .....	104
<b>IV DETERMINATION DE LA MOBILITE DANS L'ALQ3 .....</b>	<b>105</b>
IV.1 ANALYSE D'UN DIELECTRIQUE AVEC DES CHARGES LIBRES RESIDUELLES ET DES CHARGES LIEES : .....	106
IV.2 DETERMINATION DU NOMBRE DE PORTEUR $N_0$ A PARTIR DE LA CARACTERISTIQUE J(V).....	110
IV.3 DETERMINATION DE LA MOBILITE DANS L'ALQ3.....	112
IV.3.1 <i>Etude de la mobilité en fonction du champ électrique à température         ambiante</i> .....	112
IV.3.2 <i>Etude de la mobilité en fonction de la température et sans tension de         polarisation</i> .....	114
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>118</b>
<b>ANNEXE A : ETAT DE L'ART DES PERFORMANCES DE DIVERS TYPES DE FOLEDS.....</b>	<b>120</b>
<b>ANNEXE B : ETUDE CLASSIQUE DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE DEBYE (ADD).....</b>	<b>125</b>

# LISTES DES FIGURES

---

## Chapitre I : L'interaction ion-matière : la pulvérisation d'un matériau appliquée aux dépôts de couches minces

---

Figure 1 : Pulvérisation d'une cible par faisceau d'ions et le dépôt des atomes éjectés sur le substrat.

Figure 2 : IBAD : évaporation par effet joule, et assistance du dépôt par faisceau d'ions.

Figure 3 : DIBS : dépôt sur le substrat par pulvérisation ionique de la cible, et assistance du dépôt par faisceau d'ions.

Figure 4 : Forme des potentiels d'interaction de Lennard-Jones

Figure 5 : Représentation schématique d'une collision ion-atome, dans le référentiel du laboratoire (ion incident de faible énergie).

Figure 6 : Illustration de quelques mécanismes d'éjections possibles :

- (a) Un atome de recul primaire est produit lors de la première collision et éjecté directement.
- (b) Un atome de recul d'ordre supérieur est éjecté.
- (c) Le projectile subit de multiples collisions, il est rétrodiffusé et il éjecte un atome de surface lors d'une collision frontale.

Figure 7 : Représentation schématique du taux de pulvérisation en fonction de l'énergie de l'ion incident.

Figure 8 : Schématisation des différents modes de croissance possibles.

Figure 9 : Le modèle de Mochvan et Demchishin.

---

## **Chapitre II : Réalisation et caractérisation de films d'ITO obtenus par la technologie IBS(Ion Beam Sputtering)**

---

Figure 1 : Configuration de la technologie IBS

Figure 2 : Photo de notre appareillage de pulvérisation par faisceau d'ions : technologie IBS.

Figure 3 : Principe du couplage micro-onde pour générer le plasma.

Figure 4 : (a)- Echantillon dans le sas ; (b)- Echantillon dans l'enceinte pendant le dépôt.

Figure 5 : Transmission de couches d'ITO obtenues par des ions de natures différentes (Ar<sup>+</sup>, O<sup>+</sup> et un mélange Ar<sup>+</sup> / O<sup>+</sup>) accélérés à 4keV et 6keV.

Figure 6 : Variation de la conductivité de films d'ITO en fonction du flux d'oxygène utilisé pendant la pulvérisation de la cible par des ions argon accélérés à 6keV.

Figure 7 : Transmission des couches d'ITO obtenues pour différents flux d'oxygène dans le cas où l'on pulvérise la cible par des ions argon accélérés à 6keV.

Figure 8 : Image AFM 3D de la surface de l'ITO obtenue pour un flux gazeux d'oxygène de 1cm<sup>3</sup>/mn, sans chauffer le substrat.

Figure 9 : Transmission des dépôts d'ITO thermiquement activés (à 130°C) en fonction de la résistance carrée pour différentes températures de recuit.

Figure 10 : Images AFM 3D de la surface de l'ITO obtenue lors d' un dépôt thermiquement activé (à 130°C), sans recuit (a), et avec recuit à 500°C après dépôt (b).

Figure 11 : Variation de la résistance carrée  $R_c$  en fonction de l'épaisseur du film (utilisation d' ions argon accélérés à 6keV avec un flux d'oxygène fixé à 1cm<sup>3</sup>/m et une température de substrat de 130°C pendant la croissance de la couche).

Figure 12 : Transmission des films d'ITO obtenus pour différentes épaisseurs dans des conditions optimales (utilisation d' ions argon accélérés à 6keV avec un flux d'oxygène fixé à 1cm<sup>3</sup>/mn et une température de substrat à 130°C pendant la croissance de la couche).

Figure 13 : Image AFM 3D de la surface de l'ITO en fonction de son épaisseur respectivement pour 100nm(a), 200nm(b), 300nm(c).

Figure 14: Transmission des films d'ITO sur PET obtenue pour différentes épaisseurs dans le cas où l'on pulvérise la cible avec des ions argon accélérés à 6keV dans des conditions douces (débit d'oxygène fixé à 0,5cm<sup>3</sup>/mn avec une température de substrat fixée à 20°C).

Figure 15 : Transmission optique moyenne en fonction de la résistance carrée pour différentes épaisseurs de films (utilisation d'ions argon accéléré à 6keV avec un débit d'oxygène fixé à 0,5cm<sup>3</sup>/mn et une température de substrat fixée à 20°C).

---

### **Chapitre III : Elaboration et caractérisations optoélectroniques de diodes électroluminescentes organiques sur substrat souple**

---

Figure 1 : Décomposition simplifiée du phénomène d'électroluminescence.

Figure 2 : Schéma de bande et structure d'une OLED classique.

Figure 3 : Procédé de dépôt par évaporation.

Figure 4 : Masque pour le dépôt de la cathode.

Figure 5 : Configuration de la prise de contact (anode et cathode) à la surface de l'échantillon.

Figure 6 : La cellule de mesure et son étui étanche.

Figure 7 : Banc de caractérisations.

Figure 8 : Structure d'un composant OLED classique.

Figure 9 : Caractéristiques J(V) (a) et L(V) (b) en fonction de l'épaisseur de l'ITO dans le cas de la structure ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al.

Figure 10: Caractéristiques J(V) (a) et L(V) (b) pour différentes paramètres de température et de flux gazeux dans le cas de la structure ITO(200nm)/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al.

Figure 11a : Caractéristiques J(V) et L(V) en fonction de différentes cathodes dans le cas de la structure ITO(200nm)/TPD/Alq<sub>3</sub>/cathode.

Figure 11b : Caractéristiques des rendements quantique et lumineux en fonction de la tension pour différentes cathodes dans le cas de la structure ITO(200nm)/TPD/Alq<sub>3</sub>/cathode.

Figure 12 : Schéma de bande et structure d'une OLED.

Figure 13a : Caractéristiques J(V) et L(V) pour différentes traitements de la couche d'ITO dans le cas de la structure ITO(200nm)/TPD/Alq<sub>3</sub>/Ca/Al.

Figure 13b : Caractéristiques des rendements quantique et lumineux en fonction de la tension pour différentes traitements de la couche d'ITO dans le cas de la structure.

Figure 14 : Caractéristiques J(V)(a) et L(V)(b) pour différentes ITO dans le cas de la structure ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Ca/Al.

Figure 15 : Caractéristiques J(V)(a) et L(V)(b) de l' Alq<sub>3</sub> purifié et non purifié dans le cas d'une structure OLED sous sa forme la plus simple ITO/Alq<sub>3</sub>/ Al.

Figure 16 : Caractéristiques J(V)(a) et L(V)(b) de l' Alq<sub>3</sub> purifié et non purifié dans le cas de la structure ITO(200nm)/TPD/Alq<sub>3</sub>/Ca/Al.

Figure 17a : Caractéristiques  $J(V)$  et  $L(V)$  dans le cas de la structure PET (50 $\mu\text{m}$ )/ITO (200nm)/TPD (40nm)/Alq3 (60nm)/Ca/Al.

Figure 17b : Caractéristiques des rendements quantique et lumineux en fonction de la tension dans le cas de la structure PET (50 $\mu\text{m}$ )/ITO (200nm)/TPD (40nm)/Alq3 (60nm)/Ca/Al.

Figure 18 : Caractéristiques des rendements quantique et lumineux en fonction de la tension, pour différents types de substrat dans le cas de la structure ITO (200nm)/TPD (40nm)/Alq3 (60nm)/Ca/Al.

Figure 19 : Travail d'équipe : Wassim aux manettes, Mahmoud derrière l'objectif sans oublier l'homme qui gère la tension...

---

## **Chapitre IV : Méthodes de caractérisations diélectriques des interfaces dans des dispositifs OLEDs et de la mobilité dans le cas de l'Alq3**

---

Figure 1 : Banc de caractérisation diélectrique.

Figure 2 : (a) Position de l'échantillon à l'intérieur de la cellule de mesure.

(b) Vue en perspective de la structure de l'échantillon.

Figure 3 : Lorsque la fréquence  $\omega$  varie, l'extrémité du vecteur impédance  $Z$  décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié.

Figure 4 : Représentation du comportement caractéristique du schéma électrique composé d'une résistance  $R_s$  en série avec une résistance  $R_p$  qui est en parallèle avec une capacité  $C_p$ .

Figure 5 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de sa partie réelle pour la structure ITO/Alq3/Al, paramétrée en tension.

Figure 6 : Evolution de la résistance  $R_p$  en fonction de la tension de polarisation en échelles logarithmiques.

Figure 7 : Diagramme d'Argand pour la structure ITO/ALq3/Al, paramétré en température.

Figure 8 : Evolution de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures et sans polarisation de la structure ITO/Alq3/Al.

Figure 9 : Evolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures et sans polarisation de la structure ITO/Alq3/Al.

Figure 10 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de sa partie réelle pour trois configurations différentes à une tension de polarisation de 0V.

- Figure 11 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de sa partie réelle pour la structure ITO/PEDOT/Alq3/Al, paramétrée en tension.
- Figure 12 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de sa partie réelle pour la structure ITO/TPD /Alq3/Al, paramétrée en tension.
- Figure 13 : Représentation de la partie imaginaire de la permittivité complexe en fonction de sa partie réelle pour la structure ITO/Alq3/Al, paramétrée en tension.
- Figure 14a : Schématisation de la représentation des pertes diélectriques en fonction du  $\log\omega$ .
- Figure 14b : Représentation des pertes diélectriques en fonction du  $\log\omega$  pour la structure ITO/Alq3/Al, paramétrée en tension.
- Figure 15 : Courbes de  $\log(J)$  en fonction du  $\log V$  dans le cas de pièges peu profonds et profonds.
- Figure 16 : Représentation du  $\log \mu$  en fonction de  $\sqrt{V}$ .
- Figure 17: Représentation des pertes diélectriques en fonction de  $\log\omega$  pour la structure ITO/Alq3/Al, paramétrée en températures.

# *Glossaire*

## *I. Notations*

PET : PolyEthylène Téréphtalate

FOLED : Flexible Organic Light Emitting Diode – Diode electroluminescence organique flexible

ITO : Indium Tin Oxide – Oxide d'indium d'étain

IBS : Ion Beam Sputtering – Pulvérisation par faisceau d'ion

DIBS : Dual Ion Beam Sputtering – Double pulvérisation par faisceau d'ion

IBAD : Ion Beam Assisted Deposition – Dépôt par faisceau d'ion assisté

CVD : Chemical Vapor Deposition – Dépôt chimique en phase vapeur

PLD : Pulse Laser Deposition – Dépôt par ablation laser

AFM : Atomic Force Microscope - Microscope à force atomique

ECR : Electron Cyclotron Resonance – bissource cyclotronique électronique

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital – Plus haute orbitale moléculaire occupée

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital - Plus basse orbitale moléculaire inoccupée

TCL: Trapped Charge Limited - Conduction limitée par pièges

SCL : Space Charge Limited - Conduction limitée par charges d'espace

$R_c$  : Résistance Carrée

$\rho$  : Résistivité

$\sigma$  : Conductivité

$Ar^+$  : Ion Argon

$O^+$  : Ions Oxygène

$\mu_n$  et  $\mu_p$  : Mobilité des électrons (n) et des trous (p)

$\eta$  : Rendement

$E_G$  : Gap d'énergie (bande interdite)

$\lambda$  : Longueur d'onde

## **II. Constantes**

Å : Angström

$$\text{Å} = 1.10^{-10} \text{ m}$$

q : charge élémentaire

$$q = 1,6.10^{-19} \text{ C}$$

k : constante de Boltzmann

$$k = 1,38.10^{-23} \text{ J.}^\circ\text{K}^{-1}$$

$$k = 8,61.10^{-5} \text{ eV.}^\circ\text{K}^{-1}$$

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$$\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6.10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 6,24.10^{18} \text{ eV}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ pascal}$$

$$1 \text{ Torr} = 1,33.10^2 \text{ pascal}$$



## Introduction générale

Le développement de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) sur support souple constitue un des gros enjeux de la filière couche mince et ouvre des perspectives intéressantes pour l'optoélectronique "tout plastique". Ainsi les OLEDs flexibles (appelées FOLEDs) apparaissent aujourd'hui comme une application possible d'une nouvelle génération d'écrans fins et souples. En effet, les composants OLED présentent des propriétés spécifiques qui sont inaccessibles aux diodes inorganiques: une grande souplesse pour permettre diverses ergonomies, leur réalisation sur des surfaces importantes avec des coûts réduits, la possibilité d'être mis en œuvre à basse température, leur forte luminosité...

Cependant la fabrication d'OLEDs sur substrat flexible passe inévitablement par le développement de technologies douces dans la réalisation des couches minces d'ITO (oxyde mixte d'indium et d'étain) sur substrat polymère. De nombreuses techniques permettent d'obtenir des couches d'ITO:

- Dépôt par évaporation [1,2,3,]
- Spray pyrolyse [4,5,6,7]
- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [8,9,10]
- Sol Gel [11,12,13,14]
- Ablation laser (PLD) [15,16,17,18,19,20,21]
- Pulvérisation cathodique [22,23,24,25,26,27,28,29,30,31]
- Pulvérisation par faisceau d'ions (IBS: Ion Beam Sputtering ou DIBS: Dual Ion Beam Sputtering) [32,33,34,35]

Pour répondre aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques sur substrat souple, les méthodes de dépôts d'ITO doivent, d'une part, offrir un film de qualité présentant des caractéristiques électrique, optique et de surface quasi-idéales: une transmission supérieure à 90%, une faible résistivité de l'ordre

de  $10^{-4}\Omega\text{cm}$ , une rugosité de surface inférieure à 2nm, et d'autre part, être compatible avec des dépôts effectués à très basse température (inférieure à  $80^{\circ}\text{C}$ ).

Seules les technologies par ablation laser, pulvérisation cathodique et pulvérisation par faisceau d'ions permettent d'envisager la réalisation des couches d'ITO sur substrat plastique. Par contre le fait que les dépôts soient effectués à basse température ne permet pas d'obtenir des couches cristallines; pour pallier à ce problème, on peut effectuer un traitement thermique par assistance ionique pendant la croissance du film (technologie DIBS: Dual Ion Beam Sputtering).

En ce qui nous concerne, nous avons choisi la technologie IBS (Ion Beam Sputtering) qui nous paraît bien adaptée pour ajuster le niveau de conduction des films d'interface à celui des différents matériaux organiques entrant dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques; de plus cette technique ne nécessite pas une température de substrat élevée ou un recuit après dépôt de l'ITO sur substrat polymère; en effet, la plupart des substrats organiques s'altèrent rapidement dès que les températures sont supérieures à  $80^{\circ}\text{C}$ , en perdant leurs propriétés de flexibilité et de transparence.

Le travail présenté ici sera organisé de la façon suivante:

Dans un premier chapitre, nous commencerons par passer en revue les principales configurations de dépôt de films minces utilisant les faisceaux d'ions, puis nous donnerons quelques rappels sur des notions fondamentales de l'interaction ion-matière et plus particulièrement sur les mécanismes de pulvérisation; nous finirons par exposer les principaux mécanismes de croissance des couches minces et les effets du bombardement ionique sur les propriétés des couches déposées.

Le deuxième chapitre concernera d'une part la description et la mise en œuvre du dispositif expérimental de la technologie IBS, et d'autre part, une optimisation des différents paramètres de dépôts d'ITO (énergie et densité de courant des ions, nature des ions, vitesse de dépôt, débit d'oxygène, température de substrat, recuit après dépôt...); nous nous appuierons sur des caractérisations optique, électrique et de surface des couches d'ITO réalisées sur des substrats de verre ou plastique (de type PolyEthylène Téréphtalate: PET).

Le troisième chapitre sera consacré à la validation de la qualité de l'ITO réalisé par la technologie IBS en élaborant des diodes électroluminescentes organiques. Ainsi, nous avons caractérisé et optimisé (par des mesures d'intensité de courant, de luminance et de rendement en fonction de la tension appliquée : courbes  $I(V)$ ,  $L(V)$  et  $\eta(V)$ ) des structures OLEDs (à base du tris(8-hydroxyquinoline) aluminium ou Alq3) utilisant soit un substrat de verre soit un substrat flexible (PET). Nous noterons qu'à l'heure actuelle, c'est cette technologie à base de petites molécules qui est très majoritairement développée sur le plan industriel.

Dans un dernier chapitre, nous présenterons des résultats expérimentaux obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance appliquée à des OLEDs à base d'Alq3. A partir des mesures de permittivité diélectrique, nous avons montré qu'il était possible de séparer la contribution de la composante continue (due à l'existence de quelques charges libres résiduelles) du comportement purement diélectrique (dû aux charges liées) dans l'Alq3. Ainsi, nous avons pu estimer la mobilité des porteurs libres et montrer qu'elle suivait sensiblement une loi de type Poole-Frenkel.

**Références bibliographiques de l'introduction**

- [1] D.C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford and C.O. Yang  
A study of low temperature crystallisation of amorphous thin film indium tin oxide  
J. Appl. Phys. 85 (1999) 12
- [2] Joseph George, C.S. Menon  
Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin film  
Surface and Coating Technologie 132(2000) 45-48
- [3] T. Ishida, H. Kobayashi and Y. Nakato  
Structures and properties of electron beam evaporated indium tin oxide films as studied by  
xray photoelectron spectroscopy and work-function measurements  
J. App. Phys. 73 (1993) 4344
- [4] Y. Sawada, C. Kobayashi, S. Seki, H. Funakobo  
Highly conducting indium tin oxide transparent films fabricated by spray CV using ethanol  
solution of indium (III) chloride and tin (II) chloride  
Thin Solid Films 409 (2002) 46-50
- [5] R. Chandrasekhar, K.L. Choy  
Innovative and cost effective synthesis of indium tin oxide films  
Thin Solid Films 388-399 (2001) 59-64
- [6] E. Benamar, M. Rami, C. Messaoudi, D. Sayah, A. Ennaoui  
Structural, optical and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by spray  
pyrolysis  
Solar Energy Materials and Solar Cells 56 (1999) 125-139
- [7] V. Vasu and A. Subrahmanyam  
Reaction kinetics of the formation of indium tin oxide films grown by spray pyrolysis  
Thin Solid Films 193/194 (1990) 696
- [8] Y.S. Kim, Y.C. Park, S.G. Ansari, B.S. Lee, H.S. Shin  
Effect of substrate temperature on the bonded states of indium tin oxide thin films deposited  
by plasma enhanced chemical vapor deposition  
Thin Solid Films 426 (2003) 124-131
- [9] J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kern  
Chemical vapor deposition of transparent electrically conducting layers of indium oxide  
doped with tin  
Thin Solid Films 89 (1975) 155
- [10] T. Maruyama and K. Fukui

Indium tin oxide thin films prepared by chemical vapour deposition  
Thin Solid Films 203 (1991) 297

[11] M.J.Alam, D.C. Cameron  
Optical and electrical properties of transparent conductive ITO tin films deposited by sol-gel process  
Thin Solid Films 00 (2000) 455-459

[12] Thèse de Kaïs Daoudi  
Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain par voie Sol-Gel. Potentialités pour la réalisation d'électrode sur silicium poreux.  
Département de Physique des Matériaux (UCB Lyon) 20 Mai 2003

[13] A. Salehi  
The effects of deposition rate and substrate temperature of ITO thin films on electrical and optical properties  
Thin Solid Films 324 (1998) 214

[14] A. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, A.K. Barua  
J. Appl. Phys. 54(6) (1983) 3497

[15] H. Kim, C.M. Gilmor, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, 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  
J. Appl. Phys. 86 (1999) 6451

[16] F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka and M. Motoyama  
Effect of Sn doping on the electronic transport mechanism of indium-tin-oxide films grown by pulse laser deposition coupled with substrate irradiation.  
J. App. Phys. 88 (2000) 4175

[17] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, H. Hosono,  
Highly electrically conductive indium tin oxide thin films epitaxially grown on yttria stabilised zirconia (100) by pulsed laser deposition,  
App. Phys. Lett. 76 (2000) 2740.

[18] T.K.Yong, T.Y. Tou, B.S. Teo,  
Pulsed laser deposition of tin-doped indium oxide (ITO) on polycarbonate,  
Applied Surface Science 248(2005) 388-391.

[19] V.Craciun, D. Craciun , Z.Chen, J. Hwang, R.K. Singh,  
Room temperature growth of indium tin oxide thin films by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition,  
Applied Surface Science 168(2000) 118-122.

[20] F.O. Adurodija , H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui, M. Motoyama,

Low-temperature growth of low-resistivity indium-tin-oxide thin films by pulsed laser deposition,  
Vacuum 59 (2000) 641-648.

[21] S.M. Kaczmarek,  
Pulsed laser deposition- Today and tomorrow,  
SPIE Vol. 3187.0277-786X/97.

[22] G.L. Harding and B. Window,  
DC Magnetron reactively sputtered indium tin oxide films produced using argon-oxygen hydrogen mixtures,  
Solar Energy Materials 20 (1990) 367-379.

[23] L.J. Meng, A. Maçarico and R. Martins,  
Study of annealed indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering,  
Vacuum 46 (1995) 673-680.

[24] T.J. Vink, W. Walrave, J.L.C. Daams, P.C. Baarlag, J.E.A.M. van der Meerakker,  
On the homogeneity of sputter deposited ITO films. Part I Stress and microstructure,  
Thin Solid Films 266 (1995) 145-151.

[25] Y. Shigesato and D.C. Paine,  
A microstructural study of low resistivity tin doped indium oxide prepared by dc magnetron sputtering,  
Thin Solid Films 238 (1994) 44-50.

[26] A.K. Kulkarni, T. Lim, M. Khan and K.H. Schulz,  
Electrical, optical, and structural properties of indium tin oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by rf sputtering,  
J. Vac. Sci. Technol. A 16(3) (1998) 1636.

[27] J.H. Shin, S.H. Shin, J.I. Park and H.H. Kim,  
Properties of DC magnetron sputtered indium tin oxide films on polymeric substrates at room temperature,  
J. App. Phys. 89 (2001) 5199.

[28] M. Higuchi, M. Sawada and Y. Kurohuma,  
Microstructure and electrical characteristics of sputtered indium tin oxide films,  
J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1773

[29] J.L. Huang, Y.T. Jah, C.Y. Chen, B.S. Yau and S.S. Lin,  
Reactive Magnetron sputtering of indium tin oxide films on acrylics – Electrical Resistivity and Optical Properties,  
Journal of Materials Engineering and Performance Vol 9(4) (2000) 424

[30] D. Vaufrey,  
Réalisation d'OLED à émission par la surface: Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques,  
Thèse de l'Université de Lyon n°19 (2003)

[31] Shabbir A Bashar,  
Study of indium tin oxide (ITO) for novel optoelectronic Devices,  
Thesis of University of London

[32] D.Kim, Y. Han, J.S. Cho, S.K.Koh,  
Low temperature deposition of ITO thin film by ion beam sputtering,  
Thin Solid Films 377-378, (2000), 81-86.

[33] Y. Han, D.Kim, J.S. Cho, S.K.Koh, Y.S. Song,  
Tin-doped indium oxide(ITO) film deposition by ion beam sputtering,  
Sol.Energy Materials & Sol.Cells 65, (2001), 211-218.

[34] D.-F. Lii, J.-L. Huang, I.-J. Jen, S.-S. Lin, P. Sajgalik,  
Effects of annealing on the properties of indium-tin oxide films prepared by ion beam  
sputtering,  
Surface & Coatings Technology 192, (2005), 106-111.

[35] Yoshifumi Suzaki, Tomokazu Shikama,  
Low-Temperature Preparation of ITO Film by Dual Ion Beam Sputtering,  
Electronics and communication in Japan, part 2, 82, (1999), 30-35.

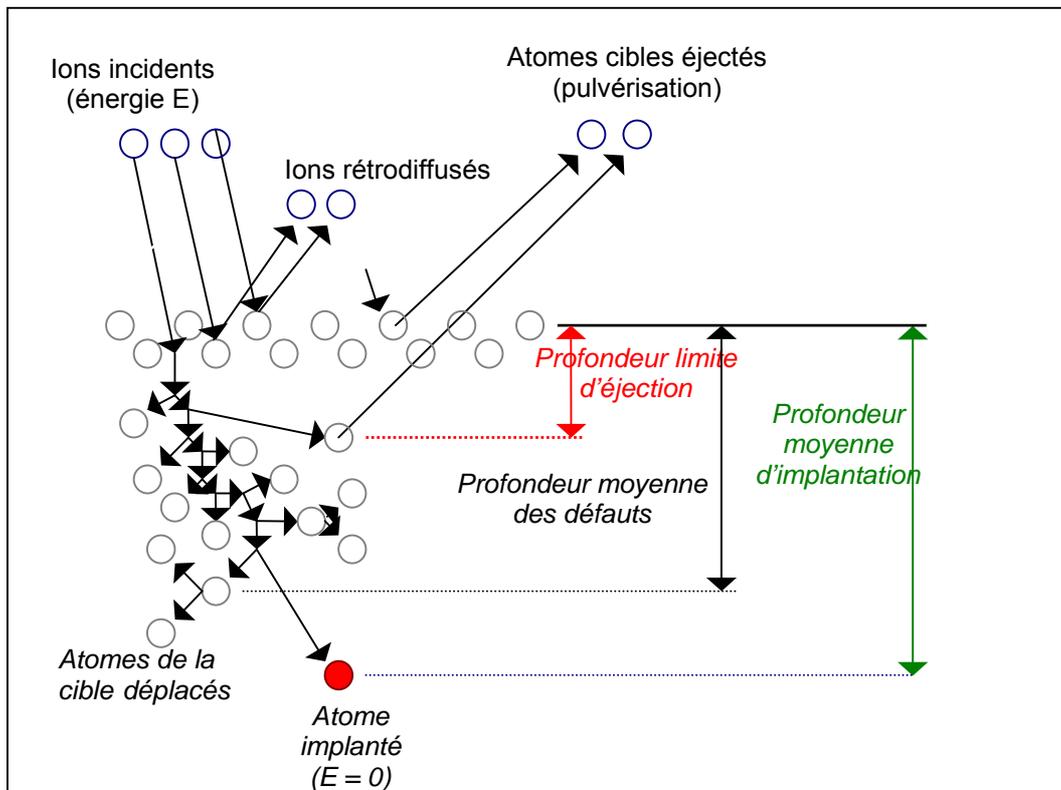


# **CHAPITRE I**

*L'interaction ion-matière : la pulvérisation d'un matériau  
appliquée aux dépôts de couches minces*

## I Introduction

Lorsqu'un faisceau d'ions mono-énergétiques bombarde un solide, une série complexe d'interactions se produit au cours de laquelle l'ion primaire transfère une partie de son énergie au solide et engendre différents phénomènes [1]: implantation ionique, rétro-diffusion, réactions nucléaires, pulvérisation des atomes de la cible et émission de particules secondaires (électrons, photons, atomes ou molécules sous forme d'ions ou de neutres), création de défauts dans le solide, etc...Tous ces processus schématisés sur la figure ci-dessous, se produisent avec des probabilités différentes qui dépendent des caractéristiques des particules chargées incidentes et des atomes de la cible.



La plupart des particules secondaires (atomes ou molécules) résultent de schémas d'interactions complexes. Quand l'ion primaire pénètre dans le solide, il subit une série de collisions. Durant chacune de ces collisions, les atomes cibles peuvent être mis en mouvement. Ces atomes de recul génèrent à leur tour de nouvelles collisions et des cascades de collisions sont alors produites dans le solide : l'énergie et la quantité de mouvement peuvent être transférées à des atomes près de la surface. Si l'énergie est suffisante, des ions secondaires ainsi que des atomes sont alors éjectés du matériau; c'est le processus de pulvérisation. Le phénomène de pulvérisation peut être utilisé dans de nombreuses applications [2-4] comme par exemple le nettoyage ou le décapage des substrats, la gravure des matériaux, ou le dépôt de couches minces par pulvérisation d'une cible d'un matériau désiré. Le dépôt de couches minces consiste à bombarder une cible et à recueillir les atomes éjectés sur un substrat. Les faisceaux d'ions peuvent donc être utilisés comme une technique de dépôt dans la réalisation de films transparents et conducteurs pour composants optoélectroniques organiques (de type diode électroluminescente ou cellule photovoltaïque).

Dans ce chapitre, nous commencerons par passer en revue les principales configurations de dépôt de films minces utilisant les faisceaux d'ions, puis nous donnerons quelques rappels sur des notions fondamentales de l'interaction ion-matière et plus particulièrement sur les mécanismes de pulvérisation ; nous finirons par exposer les principaux mécanismes de croissance des couches minces et les effets du bombardement ionique sur les propriétés des couches déposées.

## **II Les configurations classiques de dépôts utilisant les faisceaux d'ions**

Nous présentons dans ce paragraphe des configurations de dépôts de couches minces utilisant des faisceaux d'ions soit en pulvérisant une cible, soit en assistant le dépôt pour le traitement physique des matériaux.

## II.1 Le dépôt de couches minces obtenu par pulvérisation d'une cible par faisceau d'ions : la technologie IBS (Ion Beam Sputtering)

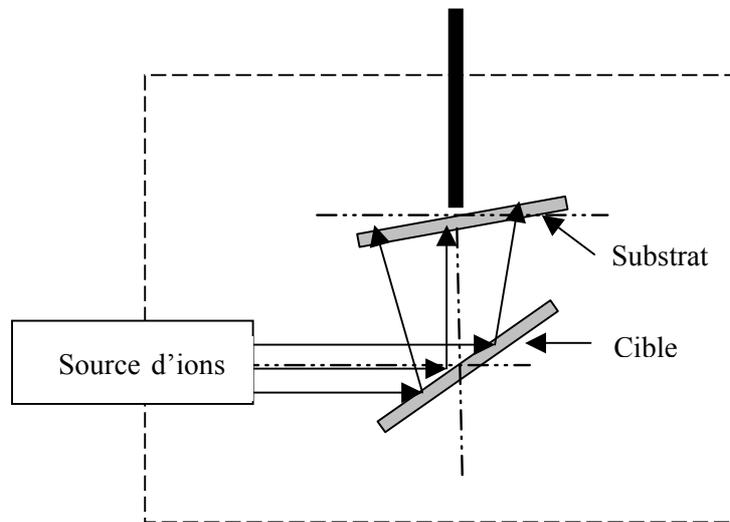


Figure 1 : Pulvérisation d'une cible par faisceau d'ions et le dépôt des atomes éjectés sur le substrat.

Pour réaliser des couches minces, on peut utiliser un faisceau d'ions pour éjecter les atomes d'une cible et les récupérer sur un substrat comme le montre la figure 1 ; généralement la cible est composée des éléments de la couche que l'on veut obtenir. Récemment, ce procédé de dépôt a été mis en oeuvre au laboratoire et nous a permis de réaliser des couches minces d'oxydes mixtes d'indium et d'étain (à partir d'une cible constituée par un alliage  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ) en vue de leur insertion dans des composants de type diode électroluminescente ou cellule photovoltaïque. En effet, ces composants nécessitent des contacts électriques et transparents afin de pouvoir injecter ou extraire des charges d'un matériau semi-conducteur tout en permettant la sortie ou l'entrée de lumière du composant.

La configuration de cette technologie IBS ainsi que les effets des différents paramètres de faisceau et de dépôt sur les propriétés électriques et optiques des couches d'ITO ont été développés en détail dans le chapitre II. Bien que les vitesses de dépôt soient faibles, cette technique offre de nombreux avantages ; le point le plus important est la facilité avec laquelle on peut contrôler et quantifier des paramètres comme la nature des ions incidents, l'énergie des ions, la densité de courant des ions, l'angle d'incidence des ions par rapport à la cible, le flux d'oxygène arrivant sur le substrat, la température du substrat... Ces diverses possibilités de changer rapidement la nature des ions incidents, leur énergie et de modifier le taux

d'oxygène permettent de réaliser des expériences en nombres avec plus de souplesse que ne le permettrait une autre technique de dépôt. Finalement, la maîtrise du dépôt et du dopage des films d'ITO nous permettra d'ajuster le niveau de conduction souhaité à l'interface pour différents types de matériaux s'insérant dans des procédés de fabrication de composants optoélectroniques; il faut savoir que la conductivité électrique est reliée à la densité des porteurs libres générés par la substitution d'atomes d'étain à des atomes d'indium (ce qui donne un électron supplémentaire), et par des lacunes en oxygène (qui agissent comme des donneurs de deux électrons).

## II.2 Le dépôt de couches minces assistées par faisceau d'ions

Nous présentons deux méthodes de dépôts assistés par faisceaux d'ions :

-l'évaporation assistée par faisceau d'ions (IBAD : Ion Beam Assisted Deposition, dont la configuration est représentée figure 2),

-la pulvérisation à double faisceau d'ions (DIBS : Dual Ion Beam Sputtering, dont la configuration est représentée figure 3).

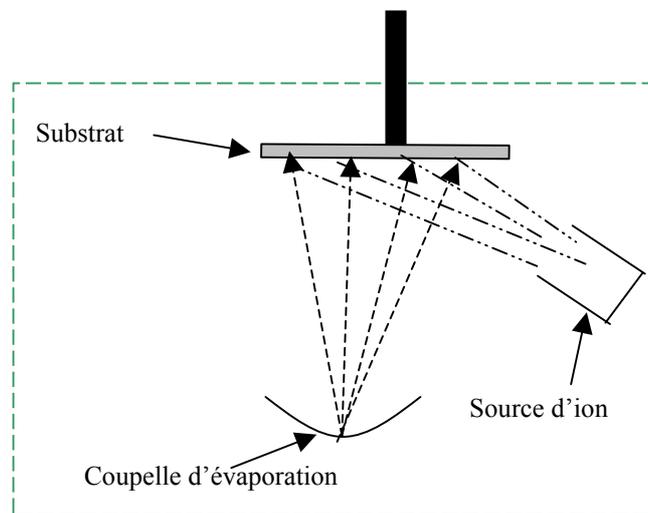


Figure 2 : IBAD : évaporation par effet joule, et assistance du dépôt par faisceau d'ions

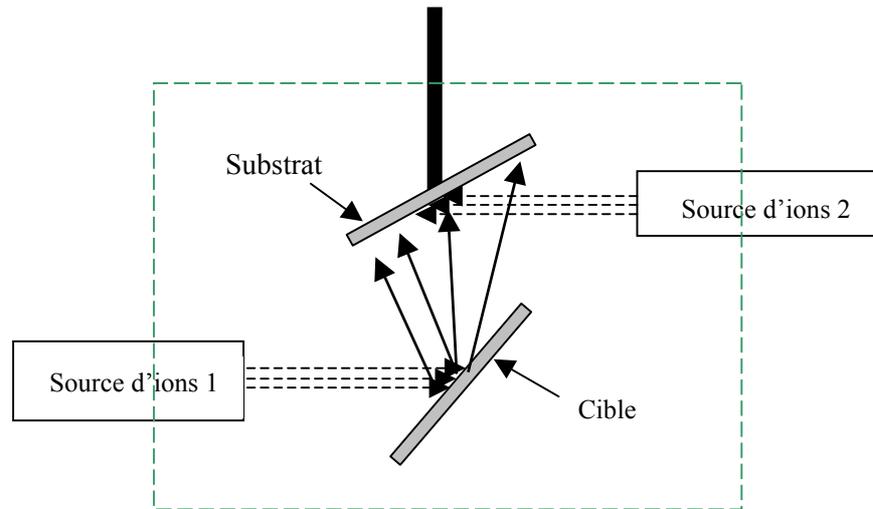


Figure 3: DIBS : dépôt sur le substrat par pulvérisation ionique de la cible, et assistance du dépôt par faisceau d'ions

Dans le cas de la configuration IBAD, on associe à un dépôt classique par évaporation à effet joule, l'action d'un faisceau d'ions dont le rôle est de modifier les propriétés du film ainsi déposé (modification des interfaces, modification de la structure du film et de ses propriétés physiques). Cette technique a pour propriété de densifier et d'ordonner les matériaux pendant la croissance des films ; il a été montré [5] que le bombardement ionique, avec des ions He de 100eV sur les premières couches du film d'Alq3 d'un composant OLED (diode électroluminescente organique), permettait d'augmenter d'un ordre de grandeur la luminance et le rendement quantique par rapport à des structures non assistées.

En ce qui concerne la technique DIBS, on remplace la source d'évaporation par effet Joule de la configuration précédente par une source d'ions pour pulvériser une cible. Dans ce processus, l'énergie des atomes pulvérisés (variant en principe de 1 à 100 eV) est supérieure à celle des atomes évaporés (typiquement comprise entre  $10^{-2}$  et 1 eV) mais peut être comparable à celle des ions constituant le faisceau d'assistance.

De façon générale, le bombardement ionique (pour des énergie de l'ordre de la centaine d'eV) lors du dépôt peut entraîner [6] une augmentation de la densité spatiale des îlots de la surface avec une diminution de la taille des grains déposés, ce qui va favoriser le contact entre un nombre croissant de particules de taille de plus en plus petite et induire une densification de la couche. Une des conséquences de la diminution de la taille des grains sous faisceaux d'assistance, est la décroissance de la rugosité de la surface qui aura un effet

bénéfique sur la qualité des interfaces dans des composants qui nécessitent des structures multicouches. L'aplanissement de la surface résulte ainsi de l'augmentation de la mobilité des adatoms sous l'effet de l'énergie du bombardement ionique : le réarrangement local des atomes est favorisé, avec relaxation des atomes dans les sites d'énergie minimum. Des simulations de dynamique moléculaire peuvent être utilisées pour modéliser de tels réarrangements [7].

### III Les bases de l'interaction ions-matière [6-8-9-10]

Intéressons nous maintenant à l'histoire d'un ion qui pénètre dans la matière et qui interagit avec les atomes constituant cette cible. Ce cas de figure correspond à des particules dont l'énergie et les vitesses dépassent largement celles acquises lors des déplacements sous l'effet de l'excitation thermique (vibration thermique des atomes en équilibre dans un solide). Les forces interatomiques s'exercent alors à des distances inférieures à celle de la distance d'équilibre dans les solides. La distance d'interaction entre l'ion et l'atome durant la collision dépendra alors de l'énergie relative des particules durant la collision. En conséquence, il se produira une interpénétration des nuages électroniques qui finissent par se surcroquer en générant une modification des fonctions d'ondes associées au système.

#### III.1 Forme générale du potentiel inter-atomique :

Lorsqu'un ion pénètre dans un solide, il interagit avec les atomes du milieu par le biais d'une force  $F$  dérivant d'une énergie potentiel  $V(r)$  où  $r$  est la distance d'interaction entre l'ion et l'atome, telle que :

$$V(r) = -\int_{\infty}^r F(r) dr$$

Pour résoudre correctement un tel problème, il est en fait nécessaire de connaître le potentiel inter-atomique. Il existe différents modèles de potentiel d'interaction qui permettent de déterminer la perte d'énergie de l'ion au fur et à mesure de sa pénétration dans le solide. Le potentiel de Lennard-Jones permet de résoudre correctement ce problème ; la figure 4 montre la forme schématique de ce potentiel qui règne entre deux atomes.

On utilise en générale la forme suivante pour le potentiel de Lennard-Jones:

$$V(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\Gamma_r}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\Gamma_a}{r} \right)^6 \right]$$

Le terme attractif en  $1/r^6$  résulte d'une interaction de type dipole-dipole ou interaction de Van der Waals [11]. En effet, si on considère deux atomes neutres séparés par une distance  $r$  très grande par rapport aux rayons atomiques, de distribution de charge fixe (on prend une distribution sphérique), alors chaque atome induit sur l'autre un moment dipolaire. Ces moments dipolaires induits engendrent une interaction attractive entre les atomes.

Lorsque la distance d'interaction diminue, les nuages électroniques de chaque atome finissent par se chevaucher. D'après le principe d'exclusion de Pauli deux électrons ne peuvent pas avoir l'ensemble de leurs nombres quantiques identiques. Des électrons vont donc monter sur des niveaux énergétiques plus élevés, augmentant ainsi l'énergie totale du système et diminuant sa stabilité. On montre que l'on a alors une contribution répulsive en  $1/r^{12}$ .

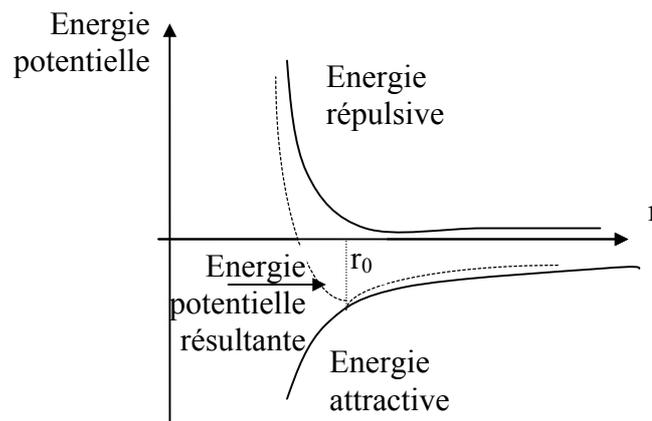


Figure 4 : Forme des potentiels d'interaction de Lennard-Jones

Compte tenu de la forme du potentiel de Lennard-Jones, on constate que l'énergie d'attraction a un rayon d'action plus grand que celui de la force répulsive. Etudions les cas limites possibles lors d'une collision entre deux atomes de masse  $M_1$  et  $M_2$  et de numéro atomique  $Z_1$  et  $Z_2$ , séparés par une distance  $r$ . La force est décrite au mieux par une énergie potentielle  $V(r)$  qui provient d'une interaction à plusieurs corps faisant intervenir les électrons et les noyaux.

Deux points de repère dans l'échelle de séparation peuvent être introduits:

- le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène  $a_0$  ( $a_0 = 0.0529$  nm), qui donne une indication de l'extension des orbitales électroniques
- le pas du réseau,  $r_0$ , caractéristique de la distance entre deux atomes plus proches voisins d'un cristal (typiquement de l'ordre de 0.2 à 0.3 nm).

\* 1<sup>er</sup> cas :  $r \gg r_0$ , les électrons se répartissent sur les niveaux de chaque atome individuel en accord avec le principe de Pauli: les niveaux les plus bas correspondent aux couches internes qui sont totalement occupées, alors que les niveaux externes correspondent à des orbitales qui peuvent interagir pour donner naissance à des interactions attractives qui forment des liaisons relativement faibles produites par les forces de type Van der Waals.

\* 2<sup>ème</sup> cas :  $r \ll a_0$ , les 2 noyaux deviennent la paire de particules la plus rapprochée du système et leur interaction coulombienne répulsive devient prépondérante par rapport aux autres interactions possibles; l'énergie potentielle correspondante est alors:

$$V(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r$$

\* 3<sup>ème</sup> cas :  $a_0 < r \leq r_0$ , une énergie potentielle positive d'interaction provient d'une force répulsive entre les deux atomes.

Pour les distances intermédiaires, il faut tenir compte à la fois de la répulsion électrostatique entre les noyaux et de l'effet des nuages électroniques de chaque atome ou ion. On peut considérer que l'on a toujours un potentiel de type coulombien créé par les noyaux mais réduit par un effet d'écrantage dû à la présence des électrons des couches internes. On écrit alors le potentiel écranté sous la forme :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \chi(r) \quad \text{où } \chi(r) \text{ est la fonction d'écran définie}$$

comme étant le rapport du potentiel effectif pour une distance  $r$  sur le seul potentiel Coulombien des noyaux (non perturbé, c'est à dire non écranté).

Dans des conditions idéales,  $\chi(r)$  module convenablement ce potentiel Coulombien pour décrire l'interaction ion-atome relativement à toutes les distances: pour de grandes distances (noyaux chargés positivement totalement écrantés par les charges électroniques

négligables),  $\chi(r)$  devrait tendre vers zéro, alors que pour les courtes distances  $\chi(r)$  devrait tendre vers l'unité (plus d'écrantage des noyaux par les électrons).

L'estimation de la fonction  $\chi(r)$  dépend en fait des hypothèses relatives à la modélisation des interactions.

Un potentiel d'écran universel a été calculé par Ziegler[8]:

$$\chi_u(x) = 0.1818e^{-3.2x} + 0.5099e^{-0.9423x} + 0.2802e^{-0.4028x} + 0.02817e^{-0.2016x}$$

$$\text{avec : } x = \frac{r}{a_u}, \text{ où } a_u = \frac{0,8854a_0}{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}} \text{ est la longueur universelle d'écran.}$$

Pour déterminer la fonction d'écran universelle, le calcul de Ziegler utilise un potentiel d'interaction qui se décompose en une somme de deux termes :

- un terme attractif d'interaction coulombienne électrons-noyaux,
- un terme d'échange entre les électrons des deux atomes, qui a tendance à augmenter la répulsion de ces atomes.

Il considère chaque élément de volume des deux atomes en collision, et leur densité électronique correspondante en supposant que la densité électronique ne change que pour les éléments de volume des deux atomes qui se recouvrent. Dans ce cas, le mélange est traité comme un gaz d'électrons libres. Pour les éléments de volume où il y a recouvrement, le potentiel attractif diminue puisque, en vertu du principe de Pauli, les électrons " sautent " dans des états énergétiques plus élevés.

### III.2 Dynamique des collisions binaires et pertes d'énergie[1,8]

Lorsqu'un ion pénètre dans un solide, sa trajectoire initiale est modifiée à la suite des collisions avec chaque atome de la cible: les collisions correspondantes sont dites à deux corps et mettent en jeu les ions énergétiques et les atomes cibles.

De façon générale, la collision la plus simple qui puisse être considérée est celle qui se produit entre une particule chargée et un noyau atomique au repos: on suppose que la collision est élastique avec conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique.

Dans la description des processus classique de la diffusion (de type Rutherford) entre particules, les hypothèses suivantes sont admises :

- on considère les collisions à deux corps : cela correspond à des collisions suffisamment violentes pour que 2 particules soient très proches l'une de l'autre, excluant l'intervention de l'interaction avec d'autres particules...
- les équations classiques de la dynamique sont applicables
- les phénomènes d'excitation ou d'ionisation se traduisent seulement par des pertes d'énergie mais n'influencent pas la dynamique des collisions.
- l'atome cible est initialement au repos (ce qui permet de travailler dans le référentiel du laboratoire).

Considérons le cas d'une collision élastique (figure 5) entre une particule incidente de masse  $M_1$  de vitesse initiale  $v_1$  d'énergie  $E$  et un atome cible de masse  $M_2$  initialement au repos ( $v_2 = 0$ ).

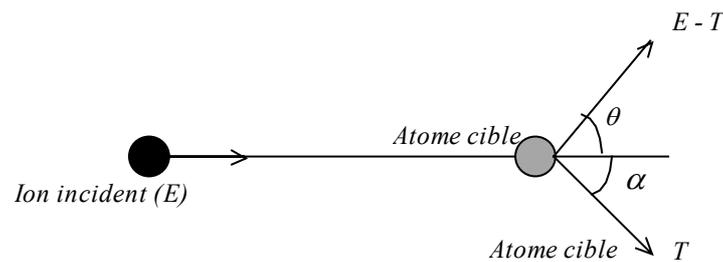


Figure 5 : Représentation schématique d'une collision ion-atome, dans le référentiel du laboratoire (ion incident de faible énergie).

En écrivant la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique, on peut montrer que l'énergie transmise  $T$  à l'atome cible, dans le référentiel du laboratoire, est donnée par la relation :

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \cos^2 \alpha$$

$\alpha$  étant l'angle que fait la direction de l'atome cible mis en mouvement par rapport à la direction de l'ion incident. L'énergie transmise maximum est donc ( $\alpha = 0$ ) :

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E$$

Nous venons de voir que lorsque une particule chargée pénètre dans un solide, elle perd de l'énergie avec les noyaux de la cible, essentiellement par chocs élastiques. On parle alors de perte d'énergie nucléaire; ce phénomène prédomine aux faibles énergies. Mais l'ion collisionne également avec les électrons du solide et perd de l'énergie au cours de ces collisions : on provoque alors une excitation et une ionisation des atomes de la cible. Et on parle de perte d'énergie électronique; la particule est ralentie de façon quasi continue.

On définit la perte d'énergie de l'ion par unité de longueur par  $dE/d\lambda$ ; en général on utilise plutôt le pouvoir d'arrêt qui est la perte d'énergie par unité de centre diffuseur. Soit  $N$  la densité atomique; si on admet que les pertes électroniques et nucléaires sont indépendantes, le pouvoir d'arrêt s'écrit alors dans un système à une dimension :

$$S(E) = -\frac{1}{N} \frac{dE}{d\lambda} = -\frac{1}{N} \left( \frac{dE}{d\lambda} \right)_e - \frac{1}{N} \left( \frac{dE}{d\lambda} \right)_n = S_e(E) + S_n(E) \text{ où } S_e(E) \text{ et } S_n(E) \text{ sont}$$

respectivement les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire.

L'importance relative de ces différents processus dépend surtout de la vitesse et de la charge initiale de l'ion incident.

### III.3 Un point de vue qualitatif sur l'interaction ion-matière[12]

#### III.3.1 En se plaçant du côté de l'ion incident...

Si  $Z$  est le numéro atomique de l'ion incident, on appelle  $Z^*e$  la charge effective de la particule incidente ( $e$  représente ici la valeur absolue de la charge de l'électron). Lorsqu'il s'agit d'un ion, la particule avant de pénétrer dans la cible est dans un état de charge déterminé par les conditions de fonctionnement de la source d'ions : cet état de charge peut varier de 1 à  $Z$ , ce dernier cas correspondant à l'ionisation des  $Z$  électrons de l'atome. Cet état de charge n'a rien à voir avec la charge que va acquérir la particule incidente dans la cible dès qu'elle aura franchi les premières couches atomiques. Ce second état de charge  $Z^*$  ne dépend en fait

que de la vitesse de la particule incidente, et très peu de la nature de la cible : au fur et à mesure que l'ion est ralenti dans la matière, sa vitesse décroît, et son état de charge change.

Une particule en mouvement est dite à grande vitesse  $v$  lorsque cette dernière est supérieure à celle de ses électrons périphériques sur leur orbite de vitesse  $v_n$ . Dès que la particule entre dans un milieu dense, tous ses électrons périphériques de vitesse  $v_n$  inférieure à  $v$  sont arrachés de leur orbitale ; la particule est dite "épluchée" ou encore "strippée". Une particule peut donc être partiellement ou totalement épluchée. Si  $v$  est élevée, la particule est fortement épluchée et présente alors une charge susceptible de produire des interactions relativement fortes. Celles-ci induisent des effets d'ionisation dans la cible par arrachage des électrons aux atomes du milieu cible. Ces électrons subissent un processus constant de capture et de perte par la particule incidente. La capture prenant progressivement le pas sur la perte, l'ion incident se trouvera entouré d'un nuage d'électrons piégés dans des états liés au noyau (couches internes), ou relativement libres (couche externe) pour constituer un gaz en état de polarisation. Cette couche électronique constitue un écran à l'action coulombienne du noyau. Ce dernier, de charge  $Ze$ , se comportera alors vis à vis de l'extérieur, comme une charge  $Z^*e$  où  $Z^*$  va en diminuant au court du temps pour s'annuler totalement à l'arrêt de la particule (charge nulle pour la particule neutre, à l'état atomique, à l'arrêt).

Dans les circonstances précédemment décrites, l'essentiel des interactions de la particule incidente et du milieu s'effectue par l'intermédiaire des électrons de ce dernier. La perte d'énergie de l'ion est dite d'origine "électronique". La charge  $Z^*e$  diminuant avec le ralentissement de l'ion, le potentiel d'interaction d'origine coulombienne s'affaiblit, entraînant une chute de la perte d'énergie électronique.

Par contre, l'ion devient de plus en plus neutre électriquement au fur et à mesure des captures électroniques, et corrélativement, il augmente de volume. Il présente de ce fait une section efficace de collision atomique de plus en plus importante avec les atomes du milieu cible. L'essentiel de la perte d'énergie s'effectue alors par l'intermédiaire de ces collisions atomiques, qualifiées abusivement en langage courant, de nucléaires. Les collisions correspondantes sont élastiques, c'est à dire sans absorption d'énergie par les atomes cibles qui peuvent seulement être repoussés (répulsion coulombienne particule incidente - atomes cibles) et donc déplacés vers un site voisin.

Il est bien entendu, qu'en toute rigueur, perte d'énergie électronique et perte d'énergie nucléaire coexistent. Toutefois, aux faibles vitesses, la première est négligeable, cependant qu'aux vitesses élevées la seconde devient infime devant la première. Si on représente la variation de la perte d'énergie d'un ion par unité de longueur ( $dE/dl$ ) en fonction de son

énergie, il existe de ce fait un maximum relatif à chacun de ces deux modes d'échange d'énergie. Les valeurs de l'énergie qui correspondent à ces maxima dépendent de la masse de la particule incidente. Plus la masse est élevée, plus le maximum du pouvoir d'arrêt électronique se situe à haute énergie. Pour les particules légères, les pertes d'origine électronique deviennent prépondérantes même à basse énergie, au point que pour l'hydrogène il n'y a pratiquement pas de perte d'énergie nucléaire.

### ***III.3.2 En se plaçant du côté de la cible...***

Nous venons de voir que les interactions ions-matière s'effectuent d'une part par l'intermédiaire de collisions binaires ion-atome cible, et d'autre part à la suite d'excitations des électrons de la cible. Il est possible, à partir de là, d'imaginer les processus engendrés dans la matière.

La nature de chaque phénomène physique dépend des conditions d'interaction : énergie, masses respectives de l'ion et de l'atome cible, etc... La probabilité d'existence de chacun d'eux est dictée par la valeur de la section efficace associée. On peut donner quelques indications générales et particulières aux polymères :

- les déplacements qui entraînent souvent la formation de lacunes se produisent essentiellement autour du maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire, donc à basse énergie : zone des cascades.
- la pulvérisation n'a pas forcément son origine, comme en implantation classique, dans l'éjection d'atomes cibles à la suite d'une collision binaire. Elle peut être due au départ de molécules ou d'ions moléculaires à la suite de ruptures de liaison. Celles-ci peuvent être provoquées par le départ d'électrons de valence, donc trouver leur origine dans une interaction électronique.

## IV Quelques concepts sur le processus de pulvérisation [2-13-14]

Au cours du bombardement d'un matériau par un faisceau d'ions, une grande partie de l'énergie peut être déposée près de la surface provoquant l'éjection d'atomes de la cible; on parle de pulvérisation. Pour des doses couramment employées en implantation ionique, les atomes de surface sont mis en mouvement sur quelques dizaines de monocouches atomiques. Lorsque l'énergie est déposée à l'intérieur d'une couche d'environ 100 Å la pulvérisation n'est plus considérée comme un phénomène secondaire accompagnant l'implantation ionique, mais comme un processus à part entière qui peut être exploité pour réaliser des films minces, polir ou graver des surfaces.

La pulvérisation est un phénomène se produisant à l'échelle atomique et qui donc se produit aussi bien pour les métaux, les semiconducteurs ou les diélectriques. On peut définir un taux de pulvérisation  $Y$  comme étant le nombre moyen d'atomes éjectés de la cible par ion incident. C'est une fonction des masses de l'ion incident et de l'atome cible, de l'énergie de l'ion, de l'angle que fait le faisceau par rapport à la normale à la cible, de la température du matériau et de la densité de courant du flux d'ions. Les variations observées de  $Y$  avec ces paramètres sont en accord avec les prévisions théoriques, aussi bien pour les matériaux amorphes que cristallins. Cependant, pour des applications technologiques on peut ignorer la description théorique de la pulvérisation et juste utiliser les valeurs empiriques de  $Y$ . Typiquement  $Y$  varie de 0,5 à 20 atomes/ion. Pour des ions de taille moyenne (tel que l'argon) et des énergies de quelques keV,  $Y$  varie en général de 1 à 10 atomes/ion.

### IV.1 Les principaux régimes de la pulvérisation collisionnelle

Généralement, il existe deux mécanismes de pulvérisation : la pulvérisation par collisions élastiques et la pulvérisation par excitations électroniques. Nous n'allons considérer que le processus le plus simple et le plus fréquent, la pulvérisation par collisions élastiques et qui, de plus, correspond au domaine d'énergies des ions incidents que nous avons utilisés pour nos applications dans le cas de la gravure ionique de polymères ou le dépôt de couches minces d'ITO obtenues à la suite du bombardement ionique d'une cible.

D'un point de vue qualitatif, on peut distinguer trois régimes de pulvérisation [15] [16]:  
-le régime de collisions simple (appelé « single Knock-on »),

- le régime de cascades de collisions linéaires,
- le régime de pointe thermique (ou « régime Spike »).

#### IV.1.1 Le régime de collisions simples (appelé « Single Knock-on »)

C'est le cas où l'atome cible est directement heurté par l'ion et acquiert suffisamment d'énergie pour être pulvérisé, mais pas assez pour mettre en mouvement plusieurs atomes et générer une cascade de collisions. Ce processus est prépondérant sur la plage d'énergies comprises entre 100eV et 1keV, et on peut alors envisager les mécanismes d'éjection schématisés figure 6 :

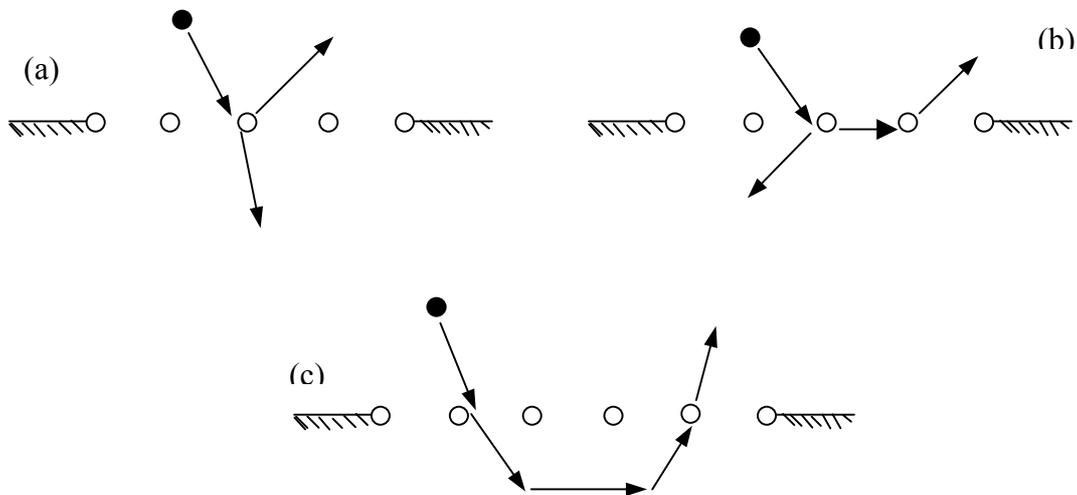


Figure 6 : Illustration de quelques mécanismes d'éjections possibles :

- (a) Un atome de recul primaire est produit lors de la première collision et éjecté directement.
- (b) Un atome de recul d'ordre supérieur est éjecté.
- (c) Le projectile subit de multiples collisions, il est rétrodiffusé et il éjecte un atome de surface lors d'une collision frontale.

#### IV.1.2 Le régime de cascades de collisions linéaires

Cette théorie a été développée par de nombreux auteurs et a été décrite analytiquement par Sigmund [16]. Les collisions entre les particules incidentes (d'énergies de quelques keV à quelques dizaines de keV) et les atomes de la cible produisent des atomes de recul énergétiques, qui eux-mêmes vont créer d'autres générations de déplacements; on génère ainsi une cascade de collisions. L'énergie des particules éjectées provenant de la première génération constitue la plus grande part de l'énergie pulvérisée mais ces particules ne

représentent qu'une faible proportion du nombre total d'atomes pulvérisés. De plus une quantité non négligeable d'atomes expulsés ont des énergies supérieures à 20eV, qui à leur tour peuvent par exemple pulvériser la couche formée pendant sa croissance.

Une des hypothèses fondamentales est la linéarité de la cascade, ce qui signifie que la densité d'atomes de recul est assez faible pour que les collisions se produisent essentiellement entre un atome en mouvement et un atome au repos (les collisions entre deux atomes en mouvement sont peu fréquentes et peuvent être négligées).

#### **IV.1.3 Le régime de pointe thermique (ou « régime Spike »)**

Comme précédemment on a une cascade de collisions mais la densité d'atomes de recul devient si élevée que la majorité des atomes à l'intérieur d'un certain volume (« volume spike ») sont en mouvement. Si ce volume est proche de la surface, il y a évaporation des atomes qu'il contient, due à l'élévation de température locale (produite par le dépôt d'énergie de l'ion lors de son passage dans la matière) qui dépasse le point de fusion du solide. Par ailleurs, cette augmentation de température du réseau peut entraîner l'apparition d'une phase « liquide » (voire gazeuse) induisant ainsi une réorganisation atomique des zones poreuses qui a lieu à la suite de la dissipation de l'énergie. Ce modèle suppose un seul réarrangement isotrope des atomes durant l'effet de la pointe thermique et néglige le mouvement de haut en bas des atomes suite aux collisions multiples par bombardement ionique (mouvement anisotrope de la zone voisine du point d'impact).

#### **IV.2 Le rendement physique et l'énergie seuil de pulvérisation**

Le rendement de pulvérisation que l'on définit comme le nombre d'atomes éjectés par particule incidente, permet de prévoir la vitesse de dépôt que l'on obtiendra pour un matériau cible donné. Il dépend principalement de la nature de la cible (masse, état de surface), des ions incidents (masse, gaz inerte ou réactif), de l'énergie et de la densité de courant des ions ; de plus il est très sensible à l'angle d'incidence des ions... Dans l'approche analytique de la théorie de Sigmund, le taux de pulvérisation augmente avec l'angle que forme le faisceau incident avec la normale à la cible selon la relation :  $Y(\theta) \propto \frac{1}{\cos^m(\theta)}$  (où m représente le rapport des masses du couple cible/ion avec m compris entre 1 et 2). Expérimentalement, le rendement de pulvérisation est maximum pour des angles compris entre 40° et 70°, puis décroît rapidement.

Lorsqu'on s'intéresse au taux de pulvérisation d'une cible en fonction de l'énergie de l'ion incident on constate qu'il existe une énergie  $E_s$  en dessous de laquelle plus aucun atome ne peut être éjecté. Cette énergie exprime qu'en moyenne les cascades de collisions ne sont plus aptes à éjecter des atomes, même si occasionnellement certains chocs, produits dans des conditions favorables, peuvent donner lieu à l'éjection. On distingue ainsi trois domaines d'énergies pour l'ion incident dans l'étude du taux de pulvérisation en fonction de l'énergie ( $Y(E)$ ) : figure 7) [17]

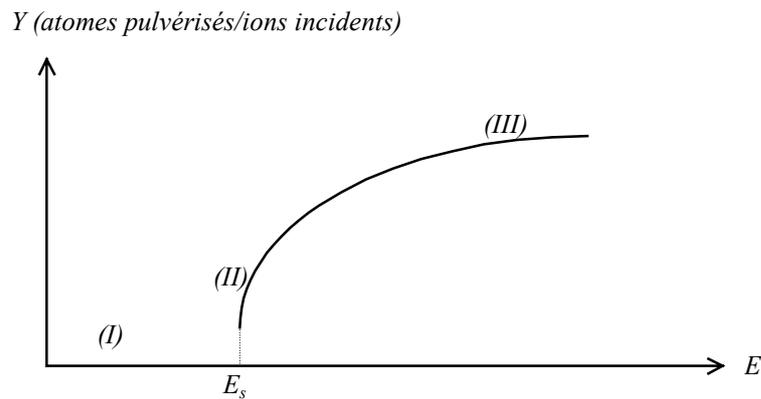


Figure 7 : Représentation schématique du taux de pulvérisation en fonction de l'énergie de l'ion incident.

Dans cette représentation nous avons défini trois régions :

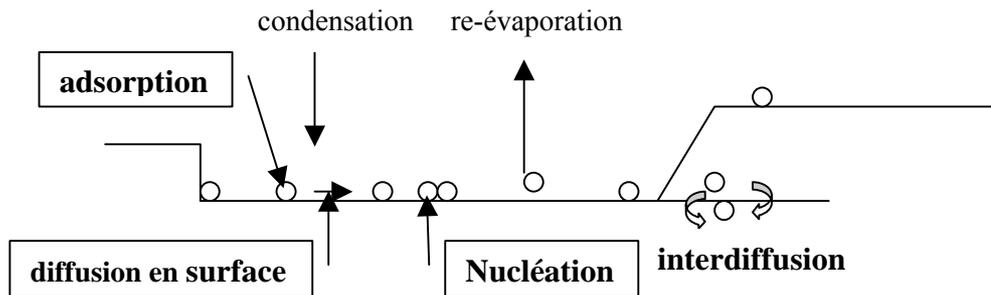
\* **Région I** : en dessous du seuil de pulvérisation ( $E < E_s$ ) ; l'interaction ion-substrat conduit essentiellement à des échanges électroniques. De plus les espèces adsorbées sur la surface voient leur désorption activée sous l'impact des ions.

\* **Région II** : autour du seuil de pulvérisation ( $E \approx E_s$ ) ; les effets des cascades de collisions commencent à se manifester du fait des déplacements atomiques qu'elles produisent. On peut alors obtenir l'éjection d'atomes de la cible suivant les mécanismes de pulvérisation qui ont été énoncés au paragraphe précédent.

\* **Région III** : au dessus du seuil de pulvérisation ( $E > E_s$ ) ; c'est le domaine actif de la pulvérisation ; on observe une croissance rapide de  $Y$ , puis un palier de saturation qui est rapidement atteint si les masses du couple ion-cible sont très différentes.

## V Mécanismes de croissance des couches minces

Nous présentons sur la figure ci-dessous les principaux mécanismes possibles accompagnant la croissance d'un film ; de façon générale l'organisation des atomes sur des sites implique des déplacements d'atomes après leur arrivée sur la surface et plusieurs types de mécanismes peuvent intervenir : l'adsorption, la diffusion de surface, la nucléation...



### V.1 Nucléation et croissance de films minces

#### V.1.1 La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste à former une nouvelle structure par un processus de condensation des atomes sur le substrat ; le comportement des atomes qui se condensent sur la surface est conditionné par leur degré d'interaction avec le substrat. Si les atomes incidents qui viennent frapper le substrat, deviennent des adatoms faiblement liés, ceux-ci diffusent sur la surface jusqu'à ce qu'ils soient, soit désorbés par évaporation, soit éjectés par rétro-pulvérisation, soit au mieux ils participent à la croissance de la couche en s'accrochant à un îlot d'atomes existants ou en contribuant à la création d'un îlot (par exemple à la suite de collisions entre atomes diffusants). Dans ce mode de nucléation, les îlots risquent d'être très séparés et on obtiendra la formation d'une couche continue lorsque les îlots auront atteint des dimensions suffisantes. Par contre, si les atomes qui se condensent sur la surface réagissent fortement avec cette dernière, on obtient rapidement une densité maximale de nucléation puisque les îlots augmentent alors en taille mais aussi en nombre ; cela permet la formation de couches qui s'étendront parallèlement et perpendiculairement à la surface en diminuant ainsi la porosité interfaciale.

### V.1.2 Les différents modes de croissance des films minces (Figure 8) [7]

#### a. Croissance par îlots (ou de "Volmer – Weber") :

Les interactions entre atomes qui se condensent sont plus fortes que celles qui existent avec le substrat ; c'est le cas où le matériau déposé ne mouille pas le substrat et la croissance se fait par formation d'îlots dès la première monocouche ; cette étape est suivie d'une deuxième étape qui correspond à la nucléation stable avec la coalescence des îlots, ce qui conduit à une épaisseur de film importante avant que toute la surface soit couverte.

#### b. Croissance par couches successives (ou de "Franck -van der Merve") :

Les interactions sont plus fortes avec le substrat et décroissent (de façon monotone) avec ce dernier au fur et à mesure de l'addition d'une couche ; dans ce cas, le dépôt mouille parfaitement le substrat et la croissance peut se faire couche après couche. Une nouvelle couche ne se forme que lorsque la couche précédente couvre totalement la surface.

#### c. La croissance de type "Stranski – Krastanov" :

La décroissance monotone est détruite par des modifications de structure ou d'orientation ; ainsi la formation d'îlots devient plus favorable et un phénomène mixte apparaît ; après le dépôt d'une certaine épaisseur, des îlots se forment sur les couches complètes.

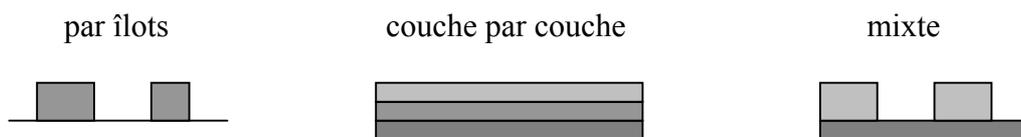


Figure 8 : Schématisation des différents modes de croissance possibles.

## V.2 Quelques prévisions sur les couches déposées par pulvérisation :

Le modèle de Mochvan et Demchishin [18] permet d'étudier l'évolution de la structure des couches déposées par évaporation en fonction du rapport des températures  $T_s/T_m$  (où  $T_s$  est la température du substrat et  $T_m$  le point de fusion du matériau) ; ce modèle est composé principalement de trois zones (figure 9) :

- la zone 1 : elle se produit lorsque la diffusion des adatoms est trop faible pour surmonter les effets d'ombrage (dus aux premières couches déposées). Elle se forme pour des rapports  $T_s/T_m < 0,4$ . C'est une structure de type colonnaire s'amincissant vers le haut avec des sommets en forme de dôme ; les joints de grains sont trop peu denses pour conférer à la couche de bonnes propriétés mécaniques.
- la zone 2 :  $0,5 < T_s/T_m < 0,8$  ; elle correspond au processus de croissance qui est dominé par les effets de diffusion des adatoms en surface. Cette structure est formée de grains sous forme de colonnes de dimensions à peu près constantes sur leur hauteur avec des joints suffisamment denses pour donner à la couche une bonne tenue mécanique.
- la zone 3 :  $0,8 < T_s/T_m < 0,9$  ; les grains en colonnes recristallisent sous forme de grains équiaxiaux ; ce mécanisme est dominé par les diffusions en volume, et aboutit à une minimisation des contraintes mécaniques.

Thornton [19] a repris le modèle de structure de Mochvan et il l'a étendu aux couches minces obtenues par pulvérisation en incluant un nouveau paramètre, la pression du gaz de pulvérisation; ainsi la zone 1 est formée pour des valeurs basses de  $T_s/T_m$  et des pressions de travail élevées ( $>10\text{mTorr}$ ). De plus, une zone de transition entre les zones 1 et 2 a été identifiée, composée d'une forêt dense de grains fibreux mal définis. Cette zone a été définie avec des petits cristaux difficiles à différencier et avec des joints suffisamment denses pour donner à la couche des propriétés mécaniques convenables.

Dans le cas de l'élaboration de couches minces d'ITO obtenues par IBS (Ion Beam Sputtering) que nous allons développer dans le chapitre II, le rapport  $T_s/T_m$  évolue peu au cours du temps et ceci fait partie des objectifs que l'on s'est fixés car nous voulons réaliser des couches d'ITO à basses températures ( $<150^\circ\text{C}$ ), ce qui va nous imposer une morphologie de la couche, typique de la zone 1 avec une densité de défauts structurels plus importante, et par conséquent une rugosité de surface plus grande qui provient des îlots initiaux et des phénomènes de croissances préférentielles.

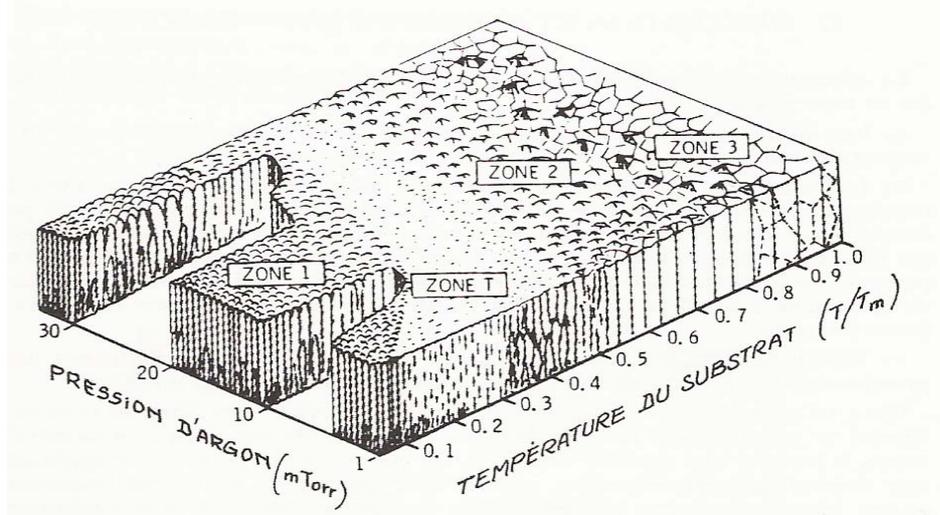


Figure 9 : Le modèle de Mochvan et Demchishin

### V.3 Effets d'un bombardement ionique sur les modifications structurales pendant la croissance du film

Les faisceaux d'ions peuvent entraîner des changements sur les propriétés physiques des couches lorsqu'ils bombardent ces dernières pendant leur croissance. Par exemple dans le cas du procédé de dépôt DIBS, de nombreux phénomènes vont intervenir, tels que la diminution de la taille des grains, le changement d'orientation cristalline des couches, l'accélération des processus de diffusion de surface... Il a été montré [20] (avec des ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie  $E \approx 500 \text{ eV}$  lors d'un dépôt de Cuivre) qu'un changement de croissance de type îlot (sans bombardement) vers une croissance de type couche (avec bombardement) peut être expliquée par une augmentation en sites de nucléations; Par contre pour une énergie plus élevée ( $\approx 1 \text{ keV}$ ), il se produit un effet inverse (le bombardement réduit la nucléation); cela peut être expliqué par une augmentation de la température du substrat.

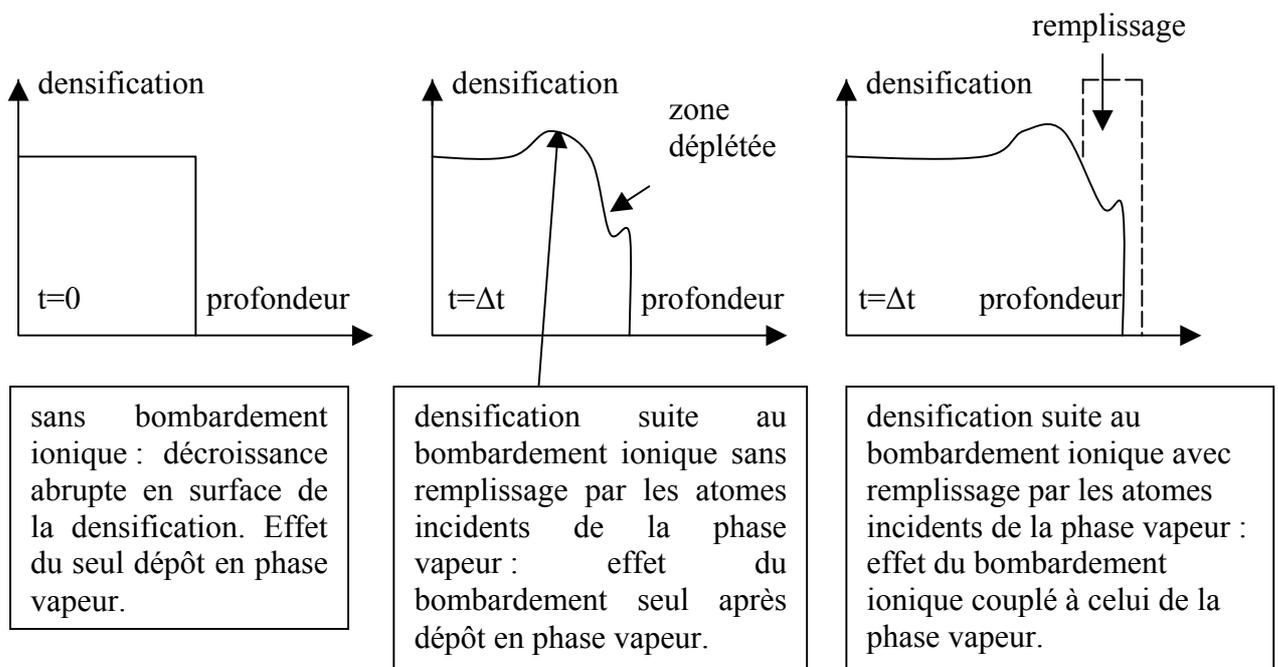
De façon générale, si l'on bombarde une couche mince, on observe une diminution de la taille des grains avec une modification de la structure colonnaire de la couche et par voie de conséquence l'écroulement de la zone 1 du diagramme de Mochvan; cela induit une densification du substrat avec une diminution de la rugosité de la surface qui aura des effets bénéfiques sur les tensions de claquage. L'aplanissement de la surface résulte de l'augmentation de la mobilité des adatoms qui favorise le réarrangement local des atomes.

Plusieurs approches théoriques ont été proposées pour rendre compte du mécanisme de densification et modéliser de tels réarrangements ; différents modèles ont été proposés.

### V.3.1 Le modèle des collisions en cascades [7][20]

Ce modèle a été utilisé en faisant intervenir le transfert de moment des ions incidents avec des atomes de recul ou pulvérisés :

- les ions incidents sont soit rétrodiffusés, soit incorporés dans le dépôt.
- les ions incidents produisent des phonons, des vacances, des excitations électroniques et des atomes propulsés en avant : ces derniers peuvent soit quitter la surface comme les atomes pulvérisés, soit pénétrer plus profondément dans le film où ils deviennent piégés en site interstitiel, préférentiellement dans des sites vacants propices à la fermeture des zones ouvertes.

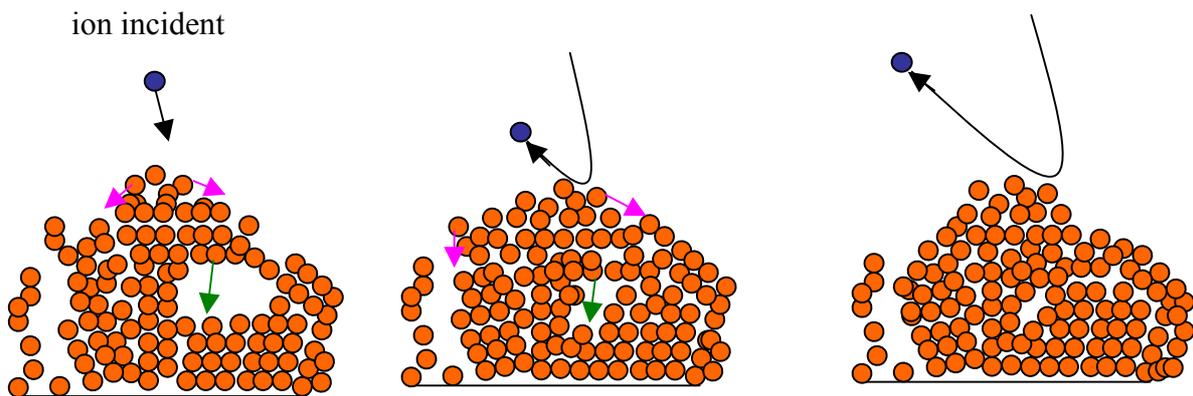


#### *Densification d'un film sans ou avec l'effet d'un bombardement ionique.*

Les vacances près de la surface produites par le bombardement des ions sont partiellement remplies par les atomes provenant de la phase vapeur. Ce mécanisme produira une densification de haut en bas (de la surface vers l'intérieur) du matériau, si bien que les films ne croissent plus sous forme de colonne poreuse, mais plutôt sous forme d'une structure dense.

### V.3.2 La méthode de dynamique moléculaire [7]

Elle est basée sur une simulation de dynamique moléculaire à 2D ; elle utilise un potentiel de Lennard Jones pour les interactions entre atomes et une température nulle du substrat. Les réarrangements atomiques sont produits par une séquence de collisions qui produisent à la fois un écroulement des zones vides et le déplacement des atomes en surface. Les simulations montrent que les vides sont remplis par des atomes de recul du film, ou que ces vides sont remplis par des atomes de la phase vapeur.



Simulation en dynamique moléculaire du réarrangement atomique : effet incluant la projection (en avant) des atomes et l'écroulement du réseau conduisant à une configuration plus densifiée. Les flèches violettes sont relatives à la diffusion en surface.

## **Références bibliographiques du chapitre I**

- [1] P.N Favennec,  
L'implantation ionique pour l'optique et la micro-électronique,  
édition Masson (1993).
- [2] R. Behrisch,  
Sputtering by particle bombardment : Physical Sputtering of Single Element Solids,  
édition Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [3] H.R Kaufman, J.J Cuomo and J.M.E Harper,  
Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering. Part I : Ion source  
technology ,  
J. Vac. Sci. Technol 21 (1982) 725.
- [4] J.M.E Harper, J.J Cuomo and H.R Kaufman,  
Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering. Part II :  
Applications ,  
J. Vac. Sci. Technol., 21, (1982) 737.
- [5] ] R. Antony, A. Moliton and B. Lucas,  
Organic Light-Emitting Devices obtained with Helium Ion Beam Assisted Deposition Process,  
Applied Physics A (Materials Science and Processing), A 70, (2000) 185-195.
- [6] A. Richardt et A.M. Durant,  
Les interactions ions énergétiques-solides,  
Editions In Fine (1997).
- [7] A. Moliton,  
Optoélectronique moléculaire et polymère: des concepts aux composants,  
Collection technique et scientifique des Télécommunications, Springer, (2003).
- [8] J.F Ziegler,  
Handbook of ion implantation technology ,  
ed. J.F Ziegler, North Holland (1992).
- [9] C. Moussant,  
Gravure ionique réactive de type RIBE et IBAE (gravure réactive par faisceaux d'ions et  
gravure ionique assistée par un flux gazeux) : conception expérimentale et étude comparative.  
Application à la réalisation de guides optiques polymères,  
Thèse de l'Université de Limoges n°18 (1999)
- [10] A. MOLITON.  
Traitement des matériaux par faisceaux d'ions  
Caractérisations électriques. Cours de 3<sup>ème</sup> Cycle.  
Université de limoges. Polycopié (2000).

[11] C. Kittel,  
Physique de l'état solide,  
édition Dunod (1983).

[12] Z. Bahna,  
Interaction ions-matières. Parcours, pouvoir d'arrêt et énergie déposée selon Winterbon.  
Caractéristiques du nitrate de cellulose en tant que résine autodéveloppable pour lithographie  
ionique,  
Thèse de l'Université de Limoges, N° d'ordre : 41-(1988).

[13] P.D Townsend, J.C Kelly and N.E.W Hartley,  
Ion Implantation Sputtering and their Applications ,  
Chapitre 6, Academic Press, New York (1976).

[14] P.C Zalm,  
Quantitative sputtering,  
Handbook of Ion Beam Processing Technology, chapitre 6, ed. J.J Cuomo, S.M Rossnagel  
and H.R Kaufman, Noyes Publications (1989).

[15] H. Gnaser,  
Low-Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces,  
Volume 146, Springer tracts in modern physics, ed. J. Kuhn, Th. Muller, (1999), p.37-54.

[16] P. Sigmund,  
Sputtering by particule bombardment I,  
Ed. by R. Behrisch, Topics Appl. Phys., Vol. 47, (1981), p.9.

[17] M. Nastasi, J.W Mayer, J.K Hirvonen,  
Ion-Solid Interaction : Fundamental and Applications,  
Chapitre 9, Cambridge Solid State Science (1996).

[18] B.A. Mochvan and Demchishin,  
Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium,  
tungsten, alumine and zirconium dioxide,  
Fiz. Met. Metallized, 28, (1969), 653-666.

[19] J.A. Thornton,  
Influence apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of  
thick sputtered coatings,  
J. Vac. Sci. Technol. 11, (1979), 666-670.

[20] K.H. Muller,  
Film growth modification by concurrent ion bombardment: Theory and Simulation,  
Handbook of Ion Beam Processing Technology, chapitre 13, ed. J.J Cuomo, S.M Rossnagel  
and H.R Kaufman, Noyes Publications (1989).



## CHAPITRE II

*Réalisation et caractérisation de films d'ITO obtenus par la  
technologie IBS(Ion Beam Sputtering)*

## I Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les faisceaux d'ions peuvent être utilisés pour déposer des couches minces en bombardant une cible et en recueillant les atomes éjectés sur un substrat. Dans ce chapitre, nous nous proposons de développer une technique de dépôt de couches transparentes conductrices dans des conditions douces de basse température (inférieure à 150°C) avec comme objectif d'effectuer des dépôts sur un substrat souple organique qui constitue actuellement un axe majeur de recherche concernant la réalisation des écrans organiques électroluminescents ou des cellules photovoltaïques flexibles. Pour la mise au point de cette étude, nous avons opté pour le dépôt de films d'oxydes mixte d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), couramment appelé ITO (Indium Tin Oxide) ; l'ITO fait partie des oxydes conducteurs et transparents les plus utilisés en raison de sa basse résistivité (de l'ordre de  $10^{-4}\Omega\text{m}$ ) et de sa grande transparence dans le visible (de 80 à 95% selon la méthode de dépôt utilisée) ; il s'agit en fait d'un oxyde d'indium dopé par quelques pourcentages atomiques en étain qui vont se substituer aux atomes d'indium dans le cristal (ce qui va donner un électron libre supplémentaire par atome substitué). La conductivité de cet oxyde est donc liée à la présence des atomes d'étain dans la maille cristalline mais aussi à la formation de lacunes d'oxygène qui agissent comme des donneurs de deux électrons (les ions  $\text{O}^{2-}$  occupent de manière ordonnée les  $\frac{3}{4}$  des interstices tétraédriques d'un système cubique centré formé par les nœuds  $\text{In}^{3+}$ ) [1] ; généralement, l'ITO est catalogué comme un semi-conducteur dégénéré de type n avec un gap de l'ordre de 3,7eV. Le contrôle de la quantité d'oxygène est important pour conduire soit à des films d'ITO ayant la bonne composition stœchiométrique, soit à des films dopés à l'aide de lacunes en oxygène.

Jusqu'à présent, l'ITO a été très largement utilisé comme électrode d'injection de trous dans des dispositifs électroluminescents organiques en raison de sa bonne transparence dans le domaine visible (>80%) et de sa faible résistivité qui peut varier de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}\Omega\text{cm}$  selon la technique de dépôt employée. De nombreuses techniques sont utilisées pour déposer les couches d'ITO, seules les technologies par ablation laser (PLD) [2-3-4-5], pulvérisation cathodique [6-7-8-9] et pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) [10-11-12] permettent

d'envisager leur réalisation sur des substrats plastiques. En ce qui nous concerne, nous avons choisi la technologie IBS (Ion Beam Sputtering) qui nous paraît bien adaptée pour ajuster le niveau de conduction des films d'interface à celui des différents matériaux organiques entrant dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques (diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques) ; de plus cette technique ne nécessite pas une température de substrat élevée ou un recuit après dépôt de l'ITO sur substrat polymère, tel que le polyéthylène téréphtalate (PET) ; en effet, la plupart des substrats organiques s'altèrent rapidement dès que les températures sont supérieures à 150°C, en perdant leurs propriétés de flexibilité et de transparence.

En raison du grand nombre de paramètres de dépôt (énergie et densité de courant des ions, nature des ions, vitesse de dépôt, débit d'oxygène, température de substrat, recuit après dépôt...) qui jouent des rôles interdépendants et influent fortement sur les propriétés électriques et optiques des couches, nous passerons en revue les effets de ces différents paramètres séparément, en nous appuyant sur des caractérisations électriques (mesure de la résistivité ou de la résistance carrée), optiques (spectre de transmission dans le domaine visible) et d'un point de vue morphologique : mesure de la rugosité par AFM (Atomic Force Microscope).

Le but de ce travail est de réaliser des couches minces d'ITO sur des substrats plastiques répondant aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques. Les valeurs visées pour cette étude sont :

- une transmission supérieure à 90%
- une résistance carrée inférieure à  $20\Omega/\square$
- une rugosité inférieure à 2nm
- des dépôts réalisés à basses températures (<150°C).

## II Description et mise en œuvre du dispositif expérimental :

### II.1. La technologie IBS (Ion Beam Sputtering)

Pour réaliser des couches minces d'ITO, nous avons opté pour la technologie IBS[13], cette technique consiste à pulvériser une cible par un faisceau d'ions et à récupérer les atomes éjectés sur un substrat. Elle permet de bien contrôler et de quantifier de façon indépendante les paramètres de faisceau (énergie des ions, densité de courant des ions et nature des ions incidents). De plus on peut ajuster, d'une part, l'angle d'incidence des ions sur la cible pour optimiser le taux de pulvérisation (ou la vitesse de dépôt maximale) et, d'autre part, la distance entre la cible et le substrat ainsi que l'orientation de ce dernier afin d'obtenir un dépôt uniforme sur la plus grande surface possible. Ces diverses possibilités permettent une exploration très large des paramètres de faisceau et de géométrie pour réaliser des couches minces, avec plus de souplesse qu'une autre technique de dépôt ne le permettrait. Par ailleurs, il est important de choisir une cible suffisamment grande afin que le faisceau d'ions attaque uniquement la cible et non des éléments supports au montage de la cible, ce qui entraînerait des contaminations durant la croissance de la couche.

Dans le cas où l'on utilise un faisceau d'ions Argon accéléré à des énergies variant entre 4keV et 6keV, les meilleurs résultats obtenus [14], pour une vitesse de dépôt optimale (de l'ordre de  $0,1\text{\AA}/\text{s}$ ) et un dépôt uniforme sur une surface de  $9\text{cm}^2$  ( $3\times 3\text{cm}$ ), ont conduit à adopter la configuration de la figure 1. La position et l'orientation des divers éléments à l'intérieur de l'enceinte restera inchangée tout au long de cette étude : les distances, d'une part, entre la source d'ions et la cible d'ITO, et d'autre part, entre la cible et le substrat, ont été fixées respectivement à 20 cm et 6 cm ; de plus, l'orientation de la cible par rapport à l'axe du faisceau et celle du substrat par rapport à l'axe du bâti ont été optimisées respectivement à  $45^\circ$  et  $60^\circ$ .

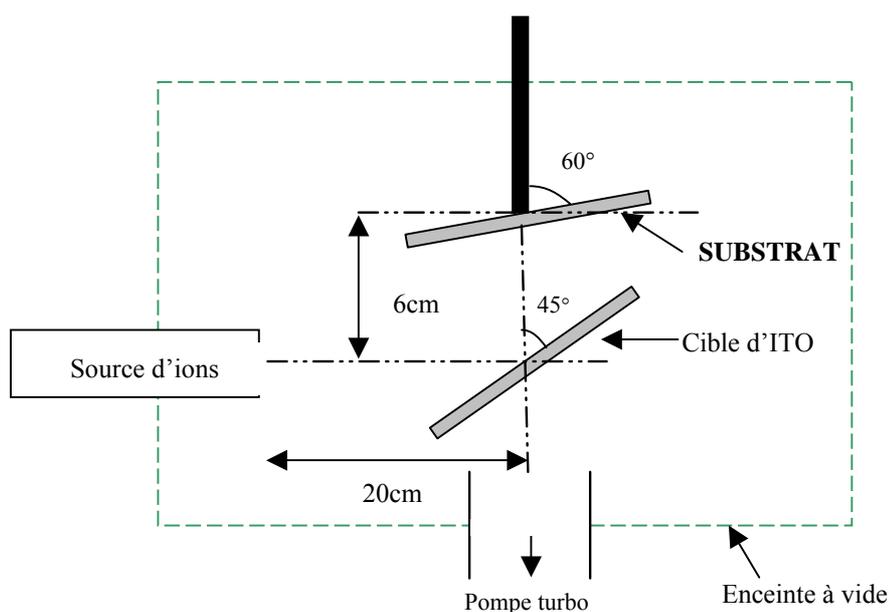


Figure 1 : Configuration de la technologie IBS

On peut déposer des couches d'ITO par pulvérisation à partir d'une cible en alliage In-Sn (ou de 2 cibles In et Sn) sous atmosphère d'oxygène ou à partir d'une cible constituée d'un mélange de deux oxydes ( $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_2$ ). Nous avons choisi des cibles de haute densité, composées de 5% en poids de  $\text{SnO}_2$  et de 95% en poids de  $\text{In}_2\text{O}_3$  car elles permettent de mieux contrôler la stoechiométrie de la couche. De façon générale, il est toujours nécessaire d'ajouter un flux gazeux d'oxygène (figure 2) dans la direction du substrat pour compenser la perte d'oxygène de la cible pendant la pulvérisation ; ceci a pour effet d'augmenter la transmission optique des couches obtenues tout en diminuant la vitesse de dépôt (d'environ un facteur 2) qui est déjà très faible à l'origine (de l'ordre de la dizaine d'angström par minute et sans flux d'oxygène). Il faut noter que la pression d'oxygène doit rester modérée pour ne pas obtenir des couches très oxydées, ce qui entraînerait une trop forte augmentation de la résistivité. Par ailleurs, un faible taux d'oxydation nous donnerait des couches avec une faible résistivité, mais l'absorption serait trop élevée, d'où la recherche d'un compromis pour obtenir des films présentant simultanément de bonnes propriétés de transparence et de conduction.

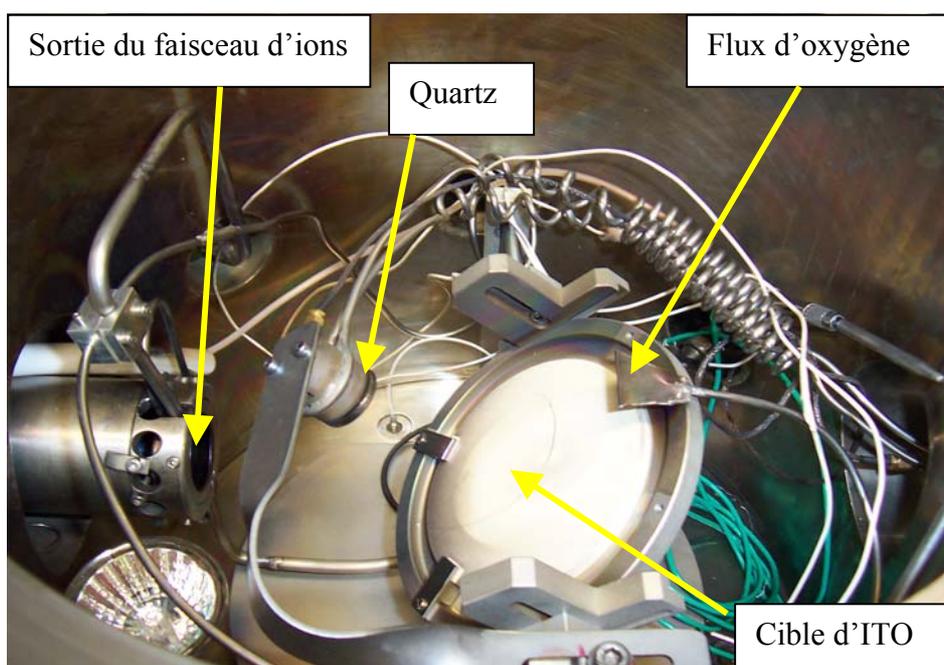


Figure 2: Photo de notre appareillage de pulvérisation par faisceau d'ions : technologie IBS.

## II.2. La source d'ions ECR (Electron Cyclotron Resonance)

Divers types de sources d'ions (à grille, à effet Hall, à cathode creuse, les source ECR...) peuvent être utilisées pour les dépôts et les attaques de couches minces. C'est dans les années 70 qu'il a été montré pour la première fois que les décharges ECR pouvaient être utilisées pour la gravure des matériaux. Depuis, cette technologie s'est considérablement développée et a permis d'envisager de nombreuses applications, comme le dépôt de films minces. Ainsi, il a été possible d'obtenir des couches de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}_4$ ...de très bonnes qualités sur des substrats de silicium non chauffés [15]. En ce qui nous concerne nous utiliserons une source ECR pour le dépôt de couches d'ITO.

Le principe d'une source ECR repose sur le mouvement d'un électron placé dans un champ magnétique uniforme. En effet, on sait que si une particule de charge  $q$  et de vitesse  $\vec{V}$  est placée dans un champ magnétique  $\vec{B}$ , elle subit une force  $\vec{F} = q\vec{V} \times \vec{B}$  qui ne donne naissance à un mouvement circulaire que si la vitesse a une composante perpendiculaire au champ magnétique. La vitesse angulaire correspondante est alors  $\omega_e = \frac{qB}{m}$ , appelée pulsation

cyclotronique de la particule de masse  $m$ . Si, en plus, la vitesse de la particule présente une composante parallèle au champ magnétique, un effet de translation dans la direction de cette composante se superposera au mouvement de rotation circulaire. Le mouvement résultant est alors un mouvement hélicoïdal avec un pas d'hélice constant parallèle à  $\vec{B}$ . Enfin, si un champ électrique est appliqué perpendiculairement au champ magnétique, le mouvement devient alors une cycloïde dirigée dans la direction normale aux champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$ .

En appliquant un champ électromagnétique dans un gaz, on peut donc transférer de l'énergie aux électrons du milieu. Le mouvement des électrons, sous l'effet du champ magnétique, augmente les probabilités de collisions avec les atomes du gaz et par conséquent la probabilité d'ionisation. Si le champ électrique appliqué est alternatif, on obtiendra un effet de résonance pour des fréquences proches de  $\omega_e$  : les électrons prendront rapidement de l'énergie et le rendement d'ionisation sera fortement augmenté.

En ce qui concerne le couplage de la puissance micro-ondes pour générer un plasma au niveau de la source ECR, il comprend essentiellement (figure 3) :

- un générateur micro-ondes de fréquence 10 GHz.
- une ligne de transmission à guide d'ondes qui permet d'introduire la puissance micro-onde nécessaire à la création du plasma.
- un amplificateur de puissance (TOP).

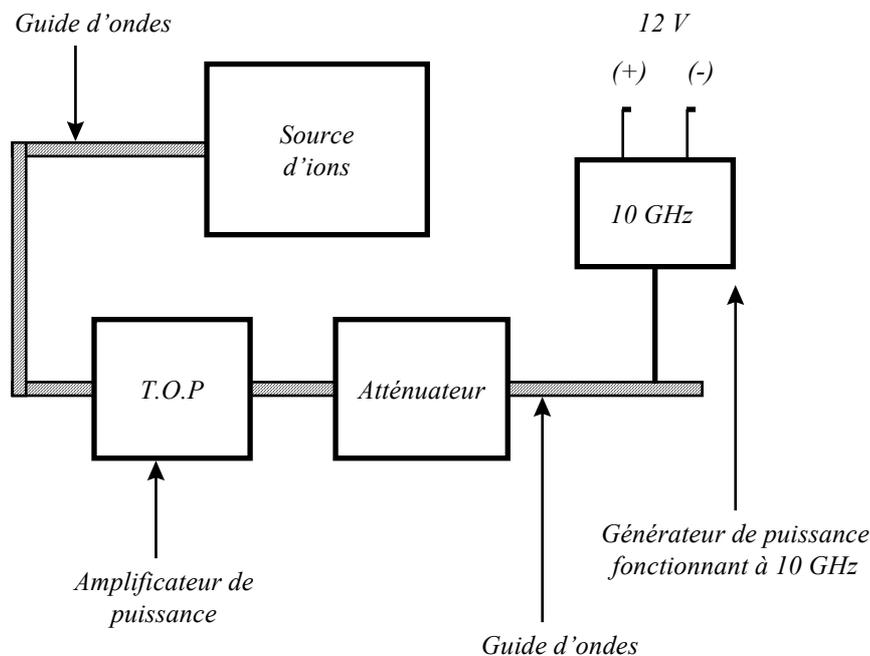


Figure 3 : Principe du couplage micro-onde pour générer le plasma

Dans la configuration ci-dessus, on couple une énergie micro-onde à la fréquence naturelle de résonance du gaz en présence d'un champ magnétique (~3500 Gauss) permanent. Le gaz à ioniser est introduit directement par le haut de la source à l'aide d'une micro-vanne qui permet de contrôler son débit. Ceci permet d'agir directement sur le rendement d'ionisation de la source et donc sur la densité de courant d'ions que l'on peut effectivement extraire. De plus cette source permet d'utiliser des gaz réactifs (pas de filament au niveau de la source) et d'obtenir un plasma à basse pression ( $<10^{-5}$  torr) et basse température, tout en ayant des densités élevées d'espèces chargées et excitées.

Afin d'extraire et d'accélérer les ions du plasma, une électrode est située juste derrière la source ECR. Par application d'une tension (V) à cette électrode, on fixe donc l'énergie des particules au niveau de la cible ( $E = q.V$ ) ; les valeurs de V que l'on peut utiliser sont comprises entre 1 kV et 10 kV, c'est à dire qu'on peut obtenir des ions monochargés d'énergie variant de 1 keV à 10 keV. A la sortie de la lentille d'extraction, les ions présentent une certaine divergence qui a une influence directe sur la densité de courant que l'on peut obtenir au niveau de la cible (le courant d'ions est contrôlé par une cage de Faraday placée devant la cible). En effet, le faisceau qui frappe la cible n'est pas uniforme. Il se présente sous une forme mal définie (d'environ 1,5 cm  $\times$  1 cm), à l'intérieure de laquelle se trouve le point de focalisation (plus ou moins étendu). On utilise alors une lentille pour élargir ou diminuer la tache de ce point (ce qui a pour conséquence de diminuer ou d'augmenter la densité de courant). Cette lentille est placée juste derrière l'électrode d'extraction ; on lui applique une tension qui peut varier de 0 à 5 kV.

### **II.3. L'enceinte à vide**

La chambre à vide est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 30 cm de diamètre et 25 cm de hauteur. Une pompe turbo-moléculaire couplée avec une pompe primaire à palettes permet d'assurer un vide secondaire dans l'enceinte de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar ; ce groupe de pompage (dont le débit est de 500 l/s) est raccordé directement à la chambre.

Les échantillons sont disposés sur un porte-substrat circulaire en acier inoxydable. Le porte-échantillon est introduit dans la chambre via un sas relié à une pompe primaire, le transfert de l'échantillon du sas vers l'enceinte s'effectuant au moyen d'une vanne tiroir (figure 4). Ce dispositif, entièrement réalisé au laboratoire, présente une excellente étanchéité

de sorte que le vide dans la chambre n'est pratiquement pas perturbé lors du chargement et du déchargement des échantillons.

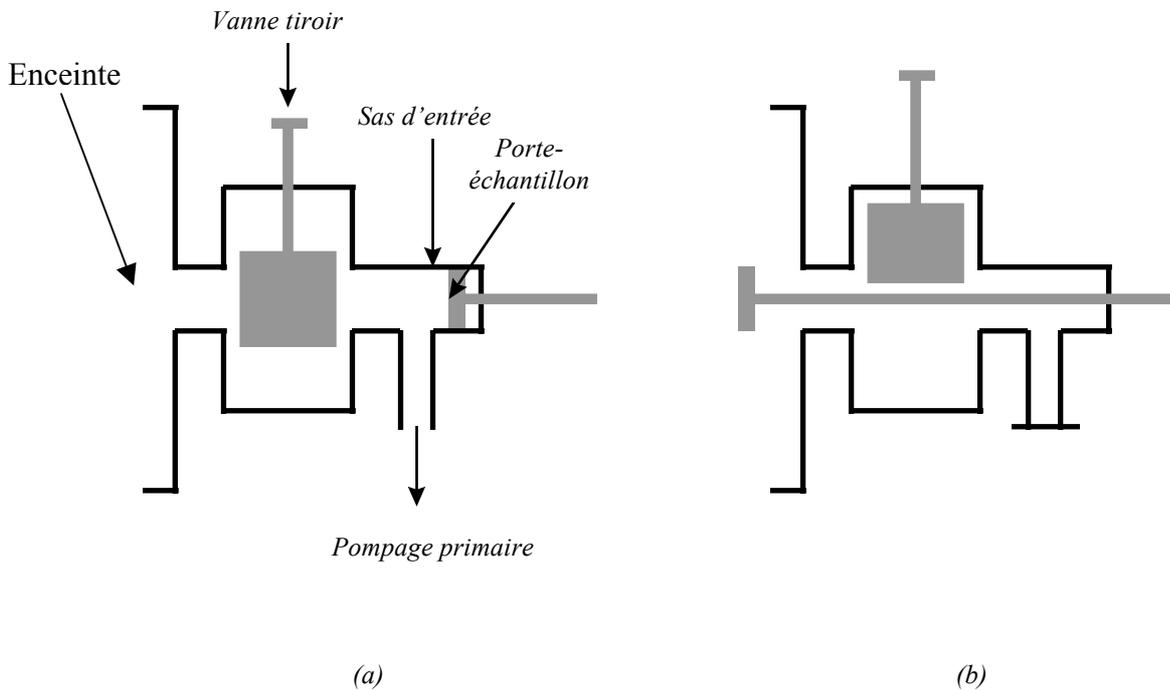


Figure 4 : (a)- Echantillon dans le sas ; (b)- Echantillon dans l'enceinte pendant le dépôt.

Nous venons de voir que le dispositif pour la technologie IBS offrait de nombreux avantages, mais il faut savoir que les faisceaux d'ions peuvent modifier les caractéristiques des couches de différentes façons. Dans notre cas, il est possible qu'une fraction non négligeable du faisceau d'ions, issue de la source ECR, soit neutralisée lorsqu'elle frappe la cible d'ITO. Ces ions neutralisés peuvent être réfléchis tout en conservant une partie de leur énergie primaire : le bombardement de la couche d'ITO en croissance peut alors entraîner des changements sur les propriétés physiques des couches ; la résistivité d'une couche peut par exemple être modifiée par des changements structuraux dans la couche en diminuant la taille des grains; cela augmente en général la résistivité et montre la difficulté dans la reproductibilité des manipulations expérimentales.

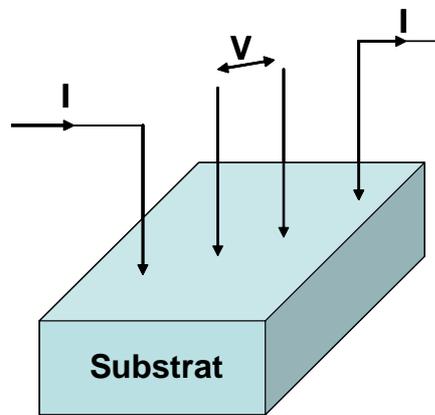
### III Méthodes de caractérisation des couches minces

#### III.1. Mesure de la conductivité électrique et de la résistance carrée

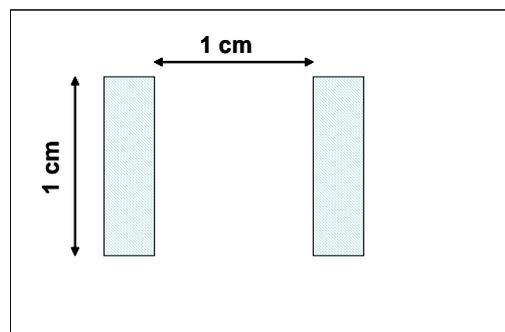
La méthode généralement utilisée pour mesurer la conductivité électrique sur des films minces est celle des quatre pointes de Valdès. On applique quatre pointes métalliques sur un substrat, elles sont soit alignées, soit disposées en carré : deux pointes servent à amener le courant et les deux autres pointes servent de prise de potentiel. Dans le cas de pointes alignées et équidistantes, la conductivité  $\sigma$  (ou  $\rho$  la résistivité) est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = 1/\rho = 0,22.(I/V)(1/e)$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche conductrice,  $I$  l'intensité et  $V$  la tension.



On définit la résistance carrée d'une couche par la résistance que l'on mesure entre deux électrodes larges de 1 cm et distantes de 1 cm :



Dans le cas d'une couche uniformément dopée, la résistance carrée est reliée à la résistivité  $\rho$  par la relation :

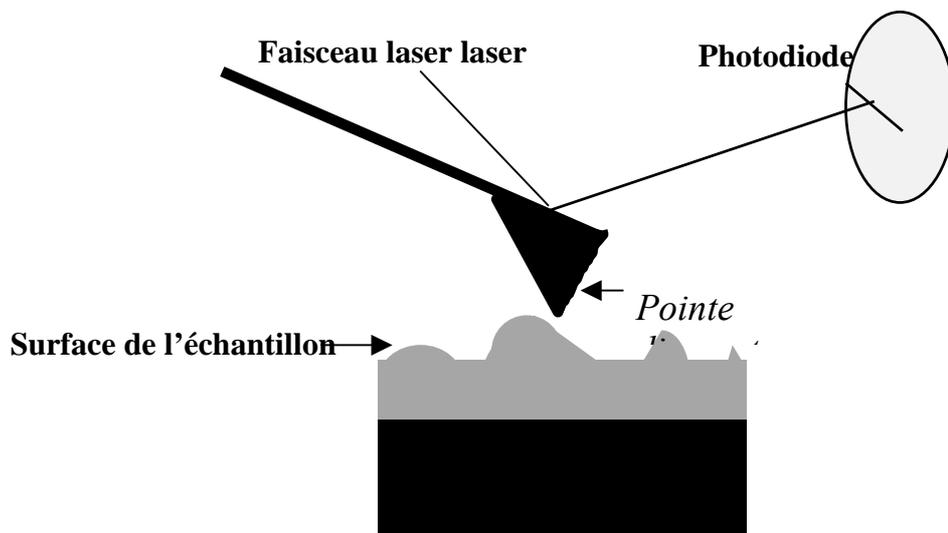
$$R_c = \rho/e$$

### III.2. Mesure de la transmission optique

La transmission optique des couches d'ITO a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV – visible - proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'ondes 180nm à 1010nm avec une résolution de 1nm. Ainsi on a mesuré la transmittance  $T$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ou en fonction du nombre d'onde (noté  $\sigma = 1/\lambda$ ).

### III.3. Mesure de la rugosité

La caractérisation de la topographie de la surface a été effectuée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) qui est composé principalement d'une pointe diamant, d'une diode laser, d'une photodiode pour la détection : on déplace une pointe diamant à la surface de l'échantillon et toute déflexion de cette pointe est mesurée par la déflexion d'un faisceau laser. Cette déflexion génère une différence de courant dans un photodétecteur et permet ainsi de reconstituer la topographie de la surface de l'échantillon (voir figure ci-dessous).



## IV Optimisation des paramètres de dépôts d'ITO

Nous avons porté notre effort, d'une part sur l'influence des paramètres de faisceaux (nature de l'ion, énergie de l'ion) et d'autre part sur l'effet de paramètres tels que l'épaisseur de l'ITO, le débit du flux d'oxygène, la température du substrat et le recuit sous vide après dépôt en donnant de façon systématique les variations de la conductivité de la couche (ou de résistance carrée) ainsi que les spectres de transmission optique (dans le domaine visible). Des mesures par AFM viendront compléter les propriétés électriques et optiques des couches d'ITO pour nous renseigner sur la rugosité de surface et la taille des joints de grains. Pour l'ensemble de cette étude, tous les dépôts ont été effectués sur un substrat de verre. Ici, il s'agit de quantifier la qualité de l'ITO réalisé par la technique IBS.

### *IV.1. Effets des paramètres du faisceau d'ions*

#### **IV.1.1. Energie et différents types d'ions utilisés pour la pulvérisation**

Le paramètre énergie est lié directement à un autre paramètre de faisceau qui est la densité de courant : compte tenu de notre configuration expérimentale, plus l'énergie est élevée, plus la densité de courant est importante. Comme nous l'avons montré lors d'une étude antérieure [14-16], la densité de courant est sans doute le paramètre le plus critique pour obtenir des vitesses d'attaque (ou de dépôt) élevées : généralement, il faut des densités de courant de l'ordre du mA/cm<sup>2</sup> pour obtenir des taux de pulvérisation optimaux et par voie de conséquence des vitesses de dépôt élevées. Dans la configuration de notre bâti de dépôt, la distance entre la source d'ions et la cible d'ITO est fixée à 20 cm, et offre des densités de courant maximales de 0,6 mA/cm<sup>2</sup> et 1 mA/cm<sup>2</sup> pour des ions argon (gaz le plus utilisé dans la pulvérisation de matériaux massifs) accélérés respectivement à des énergies de 4keV et 6keV ; sur ce domaine d'énergies la vitesse de dépôt reste relativement constante de l'ordre de 0,1Å/s. Pour des énergies inférieures à 4keV, la densité de courant diminue dramatiquement (inférieure à 0,3 mA/cm<sup>2</sup>), ce qui entraîne une diminution considérable de la vitesse de dépôt (à 2keV, elle est divisée par 10). Aux énergies supérieures à 6keV, on obtient des densités de courant supérieures au mA/cm<sup>2</sup> mais on note une élévation conséquente de la température de la cible qui pourrait entraîner une diffusion des composants de la cible. Dans ce cas, il faut absolument refroidir la cible par une circulation d'eau si l'on veut obtenir des dépôts

reproductibles et qui soient sensiblement de la même composition que celle de la cible. Pour l'instant, nous ne disposons pas d'un système de refroidissement de la cible à l'intérieur de l'enceinte sous vide et, compte-tenu des vitesses de dépôts extrêmement faibles, en dessous de 4keV, nous avons limité cette étude à des ions d'énergies comprises entre 4keV et 6keV. A titre de comparaison et successivement, nous regarderons les effets des ions inertes ( $Ar^+$ ), des ions réactifs ( $O^+$ ), et d'un mélange  $Ar^+ / O^+$  (sans contrôler les pressions des 2 gaz).

#### ***IV.1.2. Résultats obtenus avec des ions de natures différentes accélérés à 4keV et 6 keV sans assister le dépôt par un flux d'oxygène et sans chauffer le substrat***

Le bombardement de la surface de la cible d'ITO peut avoir des effets importants sur la composition chimique de la couche que l'on veut obtenir. En fonction de la nature de l'ion (inerte ou réactif), l'ion peut réagir chimiquement avec les atomes superficiels de la cible pour former des groupements d'atomes de type SnO, InO, SnO<sub>2</sub>, InO<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>O... dans le cas où l'on utilise un faisceau d'ions oxygène. Mais il faut savoir que certains de ces composés vont agir comme des défauts structuraux (c'est-à-dire des pièges et non des donneurs d'électrons) qui auront des conséquences sur la conductivité et la transparence de l'ITO car, ainsi qu'on l'a indiqué, les propriétés électrique et optique de l'ITO sont liées à la proportion de lacunes d'oxygène [1] et d'atomes d'étain tétravalents dans les mailles cristallines [17].

Pour commencer, nous allons regarder l'effet de l'énergie avec un faisceau d'ions argon qui est le gaz le plus utilisé en raison de son rendement de pulvérisation élevé sur des matériaux massifs. Le fait d'augmenter l'énergie permet de diminuer la résistivité des couches d'ITO avec une transmission des films qui est très faible (de l'ordre de 60 à 65% en moyenne dans le visible) et semble relativement indépendante du domaine d'énergies sur lequel on travaille (4keV- 6keV) comme le montre la figure 5. On peut penser qu'il y a plus d'atomes d'étain qui sont éjectés de la cible (et qui arrivent sur le substrat) à 6keV qu'à 4keV pour des temps de pulvérisation identiques et une vitesse de dépôt sensiblement similaire, ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité.

Maintenant, on va comparer les résultats obtenus lors de la pulvérisation d'une cible d'ITO par un faisceau d'ions argon à ceux obtenus avec un faisceau d'ions oxygène ou avec un mélange d'ions argon ( $Ar^+$ ) et d'ions oxygène ( $O^+$ ) (sans contrôler la proportion des ions  $Ar^+$  par rapport aux ions  $O^+$ ): le fait de remplacer les ions argon par des ions oxygène (partiellement ou en totalité) augmente d'autant plus la résistivité que la proportion d'ions oxygène est importante. Dans le cas où l'on utilise uniquement des ions  $O^+$  pour pulvériser la cible, on obtient une transmission maximale et en moyenne supérieure à 95% dans le domaine

visible (figure 5), ce qui permet d'affirmer qu'il existe une forte corrélation entre l'apport d'oxygène et la transparence des films obtenus. En effet, les ions oxygène vont réagir avec les atomes superficiels de la cible pour former des groupements d'atomes, de type oxydes et ce sont principalement ces composés qui seront éjectés de la cible pour créer un désordre au niveau de la couche et agir comme des pièges (et non des donneurs d'électrons) : ce mécanisme explique la forte résistivité des couches ainsi très oxydées, alors que leur transmission est élevée. Dans ces conditions, on peut penser que la cible aussi est très oxydée et on sait que le rendement de pulvérisation d'une cible dans ce cas-là est nettement plus faible, ce qui diminue considérablement la vitesse de dépôt. Ces premiers résultats montrent la difficulté d'obtenir en même temps une conductivité élevée avec une transmission maximale dans le visible, d'où la recherche d'un compromis au niveau du pourcentage du mélange du gaz inerte (Argon) avec le gaz réactif (Oxygène) pour obtenir des couches à la fois conductrices et transparentes sans trop diminuer la vitesse de dépôt. Pour l'instant, notre dispositif ne nous permet pas d'optimiser le mélange des deux gaz.

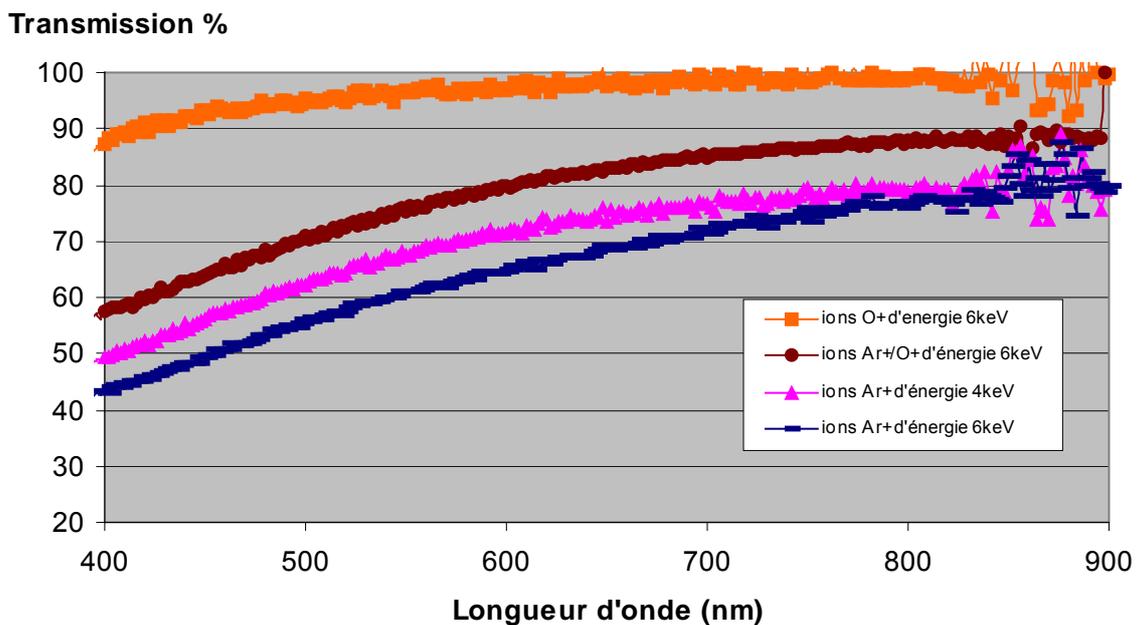


Figure 5 : Transmission de couches d'ITO obtenues par des ions de natures différentes ( $Ar^+$ ,  $O^+$  et un mélange  $Ar^+ / O^+$ ) accélérés à 4keV et 6keV.

Pour la suite de l'étude, nous utiliserons des ions argon accélérés à 6keV pour bombarder la cible d'ITO car ces paramètres de faisceau correspondent à des conditions optimales.

#### IV.2. Effet d'un flux gazeux d'oxygène sans chauffer le substrat

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la stoechiométrie en oxygène joue un rôle important dans les modifications de la transmission optique. Ici, nous nous proposons d'utiliser de l'oxygène gazeux injecté dans la direction du substrat pendant la croissance de la couche. Pour cette étude, nous avons fait varier le débit d'oxygène de  $0,1\text{cm}^3/\text{mn}$  à  $1\text{cm}^3/\text{mn}$  (débit maximum qui correspond à une pression dans l'enceinte de l'ordre de  $2.10^{-4}\text{mbar}$  : pression limite pour faire fonctionner la source d'ions ECR), en utilisant des ions argon accélérés à  $6\text{keV}$  pour la pulvérisation de la cible d'ITO. Aux faibles variations de flux d'oxygène de  $0,1\text{cm}^3/\text{mn}$  à  $0,5\text{cm}^3/\text{mn}$ , on observe simultanément une augmentation de la conductivité (figure 6) et de la transmission (figure 7) ; pour des débits supérieurs à  $0,5\text{cm}^3/\text{mn}$ , la transmission optique continue à augmenter alors que la conductivité diminue légèrement avec le flux croissant. En augmentant la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte, on enrichit le dépôt en oxygène et on compense généreusement la perte d'oxygène de la cible pendant la pulvérisation ; ainsi nous pouvons considérer qu'un dépôt réalisé avec un flux constant d'oxygène de l'ordre de  $0,5\text{cm}^3/\text{mn}$  pendant la croissance du film est proche de la composition de la cible. Par contre, pour un flux supérieur à  $0,5\text{cm}^3/\text{mn}$  une oxydation plus importante de la surface de la couche en cours de croissance pourrait être accompagnée par une diminution du nombre de lacunes d'oxygène, ce qui se traduirait par une baisse de la conductivité car dans l'ITO, les porteurs libres ont deux origines possibles, les lacunes d'oxygène et le dopage par les atomes d'étain.

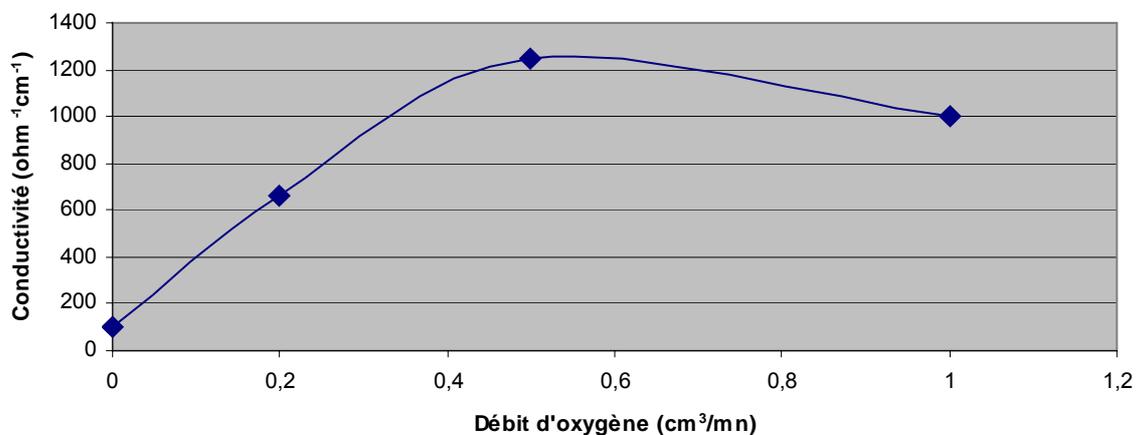


Figure 6 : Variation de la conductivité de films d'ITO en fonction du flux d'oxygène utilisé pendant la pulvérisation de la cible par des ions argon accélérés à  $6\text{keV}$ .

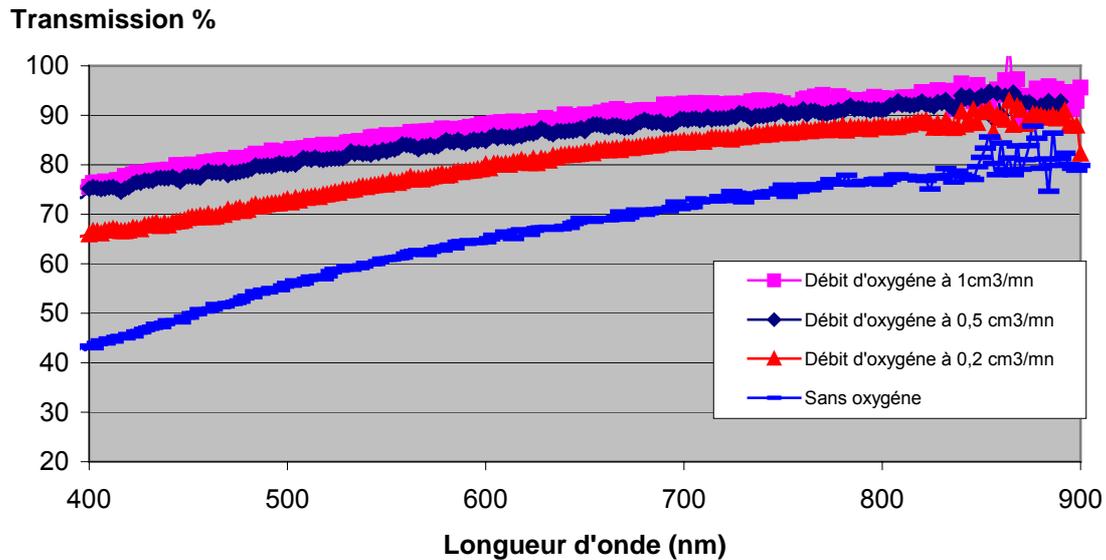


Figure 7 : Transmission des couches d'ITO obtenues pour différents flux d'oxygène dans le cas où l'on pulvérise la cible par des ions argon accélérés à 6keV.

Une analyse au microscope à force atomique (AFM) a permis de montrer que la rugosité de surface de l'ITO était faible, de l'ordre du nanomètre et ne semblait pas être modifiée lorsque le flux d'oxygène variait de 0,5 à 1 cm<sup>3</sup>/mn ; ici, nous reportons uniquement l'image AFM en 3D (figure 8) obtenue pour un flux d'oxygène de 1 cm<sup>3</sup>/mn. Nous avons vu dans le chapitre I que la morphologie des couches déposées est directement liée à la température de dépôt. De plus, il existe une loi d'échelle en températures qui fait intervenir le rapport de la température de dépôt sur la température de fusion du matériau (modèle de Mochvan). Ce modèle donne des prévisions sur la formation des couches ; dans notre cas, le rapport des températures étant très faibles, on peut s'attendre à des couches totalement amorphes.

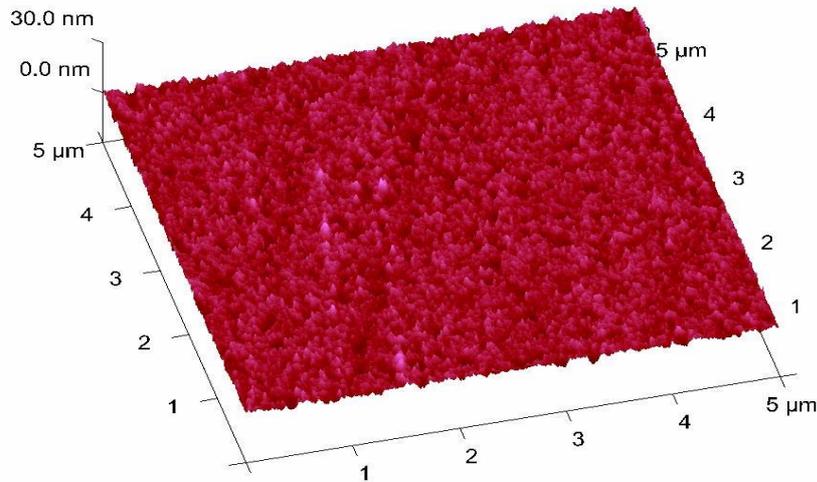


Figure 8 : Image AFM 3D de la surface de l'ITO obtenue pour un flux gazeux d'oxygène de  $1\text{cm}^3/\text{mn}$ , sans chauffer le substrat

### IV.3. Effet de la température du substrat pendant la croissance de la couche sans assister les dépôts par un flux d'oxygène

Dans la configuration classique de la technique IBS, il n'y a pas d'échauffement des substrats pendant le dépôt.

Pour cette étude, nous avons chauffé le porte-substrat à l'aide d'un thermocoax et contrôlé sa température à l'aide d'un thermocouple. Comme il est bien reconnu, le paramètre température de substrat [18] peut avoir une influence sur:

- la structure des couches formées (formation de colonnes granulaires, cristallites...),
- la vitesse de dépôt (de nombreuses techniques de pulvérisation ont montré que la température optimale du substrat se situait entre 100 et 200°C pour obtenir une vitesse de dépôt maximale)
- la concentration des porteurs dans les couches déposées, qui augmente de façon importante dès que la température dépasse 50°C.

La finalité de ce travail est de réaliser des couches minces d'ITO sur des substrats plastiques répondant aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques flexibles. Par conséquent, les températures de substrat ne doivent pas excéder 150°C afin de pouvoir réaliser des dispositifs tout polymère sur support souple. C'est la raison pour laquelle nous avons limité notre étude à une

température de substrat de 130°C. Les propriétés de transparence et de conduction sont liées aux propriétés cristallines des couches déposées qui sont gouvernées par le degré d'oxydation de la surface de la couche pendant la croissance. Nous avons vu précédemment (paragraphe IV – 2) que la transmission optique et la conductivité augmentaient avec le débit d'oxygène (pour des flux inférieurs ou égaux à 0,5 cm<sup>3</sup>/mn) par contre, lorsque l'on chauffe le substrat pendant la croissance de la couche, on obtient simultanément une décroissance rapide de la transparence (phénomène de noircissement) et de la résistivité des couches produites. Le fait d'avoir chauffé le substrat jusqu'à 130°C nous a permis de multiplier la conductivité par un facteur 4 (on est passé de 10<sup>3</sup> à 4.10<sup>3</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) et dans le même temps de diminuer la transmission d'un facteur 4 (on est passé de 85% à 20%) par rapport aux dépôts non thermiquement activés et assistés par un flux d'oxygène de 1cm<sup>3</sup>/mn. Ceci s'explique par le fait qu'aux températures de substrat élevées, les couches déposées par pulvérisation sont déficientes en oxygène, qui est un constituant plus volatile que les autres ; ainsi, nous créons plus de lacunes d'oxygène et proportionnellement plus de porteurs.

Les résultats obtenus aux paragraphes (IV–1) et (IV–2) montrent que lorsque les dépôts sont thermiquement activés, il est nécessaire d'enrichir en oxygène les couches pendant leur croissance pour compenser les départs et ainsi obtenir simultanément une forte transmission et une conductivité élevée des couches d'ITO. Ces deux conditions sont primordiales pour obtenir d'une part une bonne émission ou réception optique et d'autre part une bonne injection et extraction des charges respectivement dans des composants de type diodes électroluminescentes et cellules photovoltaïques organiques.

#### **IV.4. Effet d'un recuit après un dépôt thermiquement activé (à 130°C) et sans apport d'oxygène pendant la croissance de la couche**

Nous avons vu au paragraphe précédent que l'augmentation de la température du substrat entraînait une chute conséquente de la transmission (elle est de 20% en moyenne dans le domaine visible). Une méthode pour cristalliser les couches (comme on le verra d'après les images AFM) consiste à effectuer un recuit du substrat afin d'oxyder certains composés dissociés du métal. Sur la figure 9, nous avons représenté les variations de la transmission d'un dépôt d'ITO thermiquement activé (à 130°C) et sans apport d'oxygène, en fonction de sa résistance carrée pour différentes températures de recuit (les recuits ont été effectués pendant

30 minutes pour chaque température de consigne). Cette représentation montre qu'un recuit sous vide de l'échantillon pendant une heure à 500°C est nécessaire pour obtenir une transmission dans le visible supérieure à 85% ; dans le même temps, la résistance carrée passe de 15Ω/□ à 155Ω/□ (ou la conductivité diminue de  $4.10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  à  $4.10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Nous n'allons pas nous attarder sur l'interprétation de la chute de la conductivité car il est bien évident que cette méthode de cristallisation est à proscrire lorsque l'on veut réaliser des couches minces d'ITO sur substrat plastique.

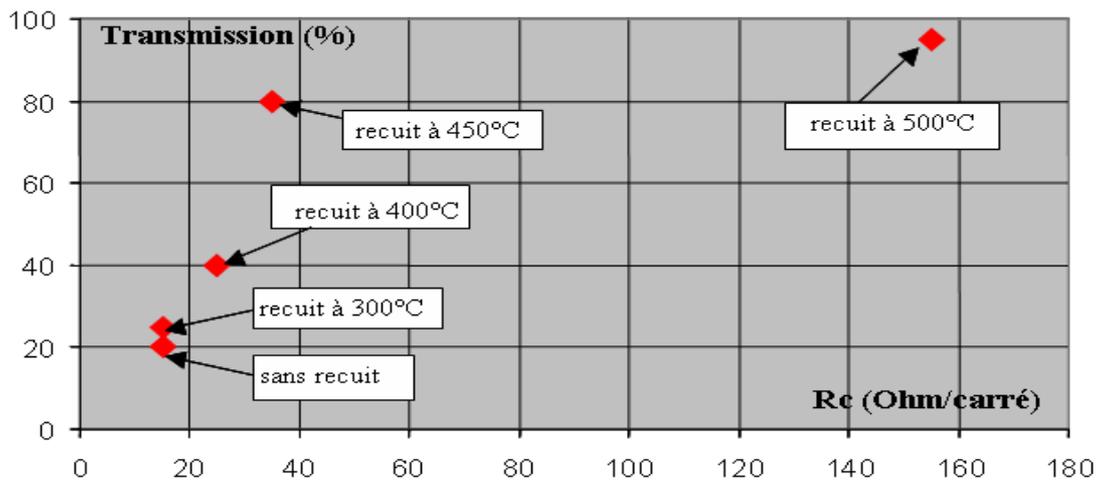


Figure 9 : Transmission des dépôts d'ITO thermiquement activés (à 130°C) en fonction de la résistance carrée pour différentes températures de recuit

Maintenant si l'on observe les images AFM de la surface de l'ITO pour une température de substrat de 130°C avec recuit à 500°C après dépôt (figure 10b) ou sans recuit (figure 10a), nous obtenons dans les deux cas une forte rugosité (de l'ordre de 40nm). Il est bien connu [18] qu'une température de substrat élevée aura des effets sur la structure de la couche en augmentant la mobilité de surface et les phénomènes de diffusion. Ceci devrait favoriser la formation de gros grains et parallèlement des couches plus cristallines. Ainsi, pour une température de substrat de 130°C et sans recuit après dépôt (figure 10a), nous obtenons une structure colonnaire avec des liaisons à faible densité entre les atomes. Cette structure s'amincit vers le haut et les joints de grains sont trop peu denses pour conférer à la couche de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, un recuit à 500°C (figure 10b) permet d'obtenir une structure colonnaire présentant moins de défauts avec des liaisons entre les colonnes à plus haute densité et lui assure une meilleure tenue mécanique.

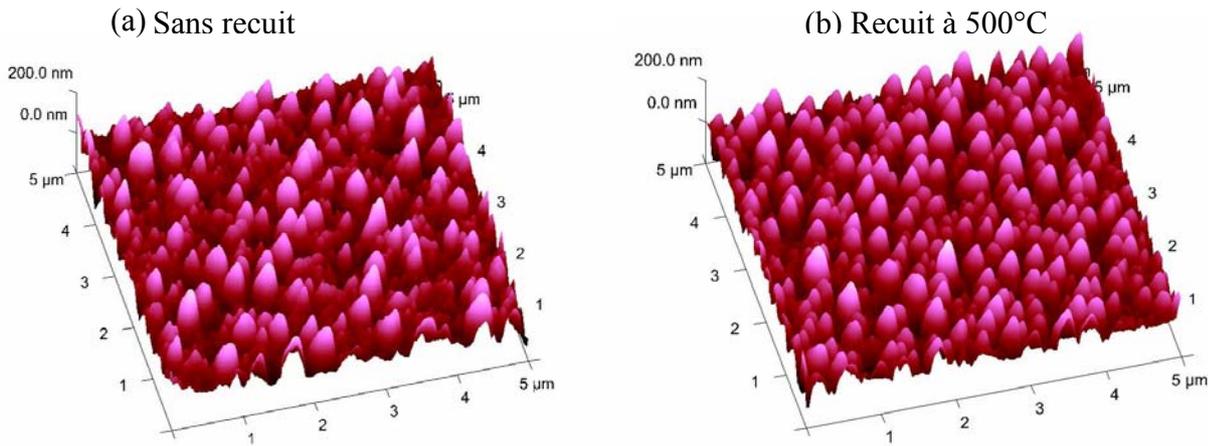


Figure 10 : Images AFM 3D de la surface de l'ITO obtenue lors d'un dépôt thermiquement activé (à 130°C), sans recuit (a), et avec recuit à 500°C après dépôt (b)

#### IV.5. Effet de l'épaisseur du film pour des dépôts thermiquement activés (130°C) et assistés par un flux d'oxygène (1cm<sup>3</sup>/mn)

Dans le cas d'une pulvérisation classique où l'on n'utilise que des ions argon pour bombarder la cible et sans chauffer le substrat, ni utiliser un flux d'oxygène pendant la croissance de la couche d'ITO, on constate que plus le film est épais, plus la transmission dans le visible est faible et plus la résistance carrée est petite. Cependant, nous avons vu précédemment que l'on pouvait augmenter la transmission des films en jouant sur des paramètres interdépendants comme la température de substrat et le débit d'oxygène. Avec ces nouvelles conditions de dépôt (flux d'oxygène de 1cm<sup>3</sup>/mn et une température de substrat de 130°C pendant la croissance de la couche), la résistance carrée diminue toujours avec l'épaisseur croissante du film (figure 11) alors que la transmission semble relativement indépendante de l'épaisseur du film : en moyenne, elle est supérieure à 85% dans le visible comme le montre la figure 12. Les interférences caractérisées par les ondulations de la transmission, sont fonction de l'épaisseur et peuvent augmenter localement la transmission. De plus, la résistance carrée est de l'ordre d'une centaine d'ohms par carré pour une épaisseur moyenne de 100nm, ce qui est de bon augure pour réaliser une diode électroluminescente organique.

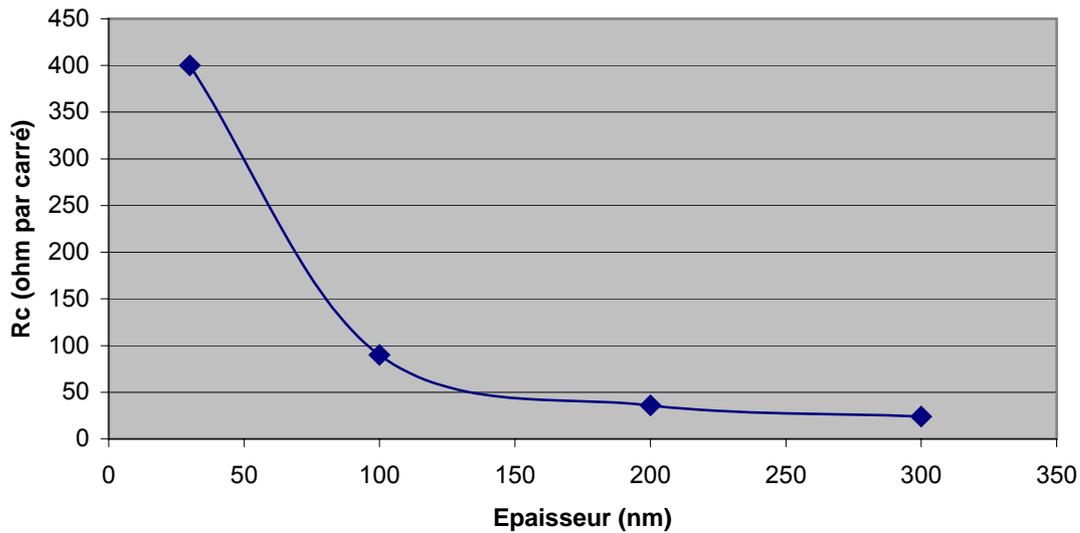


Figure 11 : Variation de la résistance carrée  $R_c$  en fonction de l'épaisseur du film (Utilisation d'ions argon accélérés à 6keV avec un flux d'oxygène fixé à 1cm<sup>3</sup>/mn et une température de substrat de 130°C pendant la croissance de la couche).

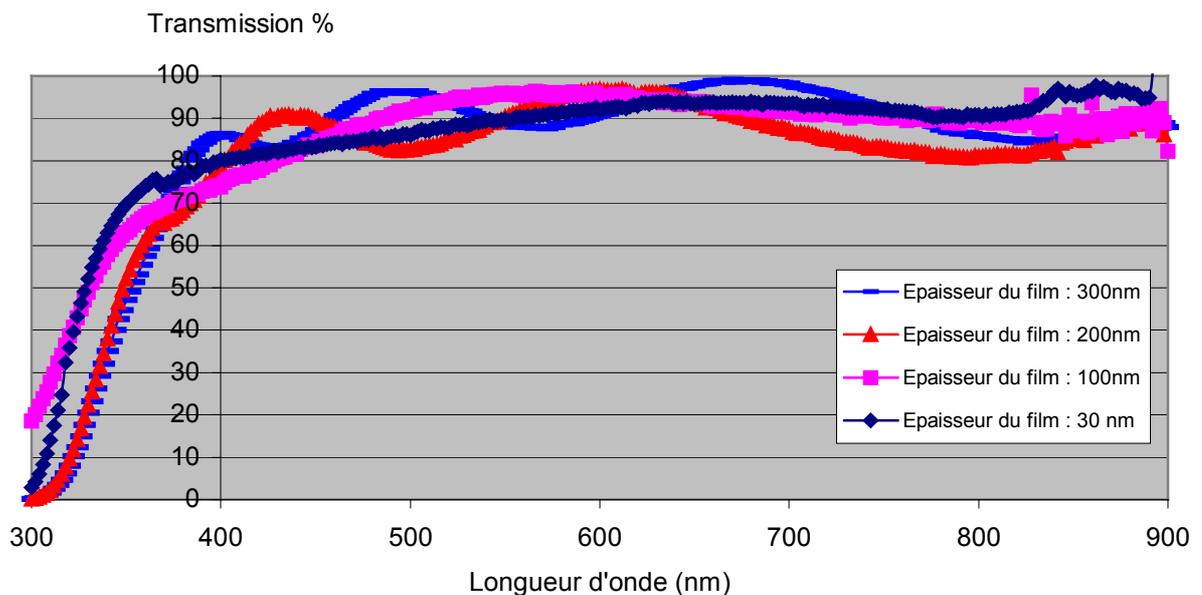


Figure 12 : Transmission des films d'ITO obtenus pour différentes épaisseurs dans des conditions optimales (utilisation d'ions argon accélérés à 6keV avec un flux d'oxygène fixé à 1cm<sup>3</sup>/mn et une température de substrat à 130°C pendant la croissance de la couche).

L'analyse AFM en fonction de l'épaisseur de la couche d'ITO (figure 13) n'a pas permis de mettre en évidence de changement structurel ou morphologique; nous ne constatons pas une forte augmentation de la rugosité (on est passé de 0,9 nm pour une épaisseur de 100 nm à 1,5 nm pour une épaisseur de 300nm) et de la taille des grains avec l'épaisseur du film.

Par contre, si l'on compare les images AFM 3D de la surface de l'ITO sans apport d'oxygène (figure 10) à celles assistées par un flux d'oxygène (figure 13), on constate que le bombardement de la couche d'ITO par un flux d'oxygène pendant sa croissance a permis de diminuer la dimension des grains qui présentent une densité plus élevée. Le point le plus important est la diminution de la rugosité de surface qui est passée de 38nm à 1,5nm, ce qui devrait minimiser les pertes optiques par diffusion de la lumière à la surface d'un composant optoélectronique.

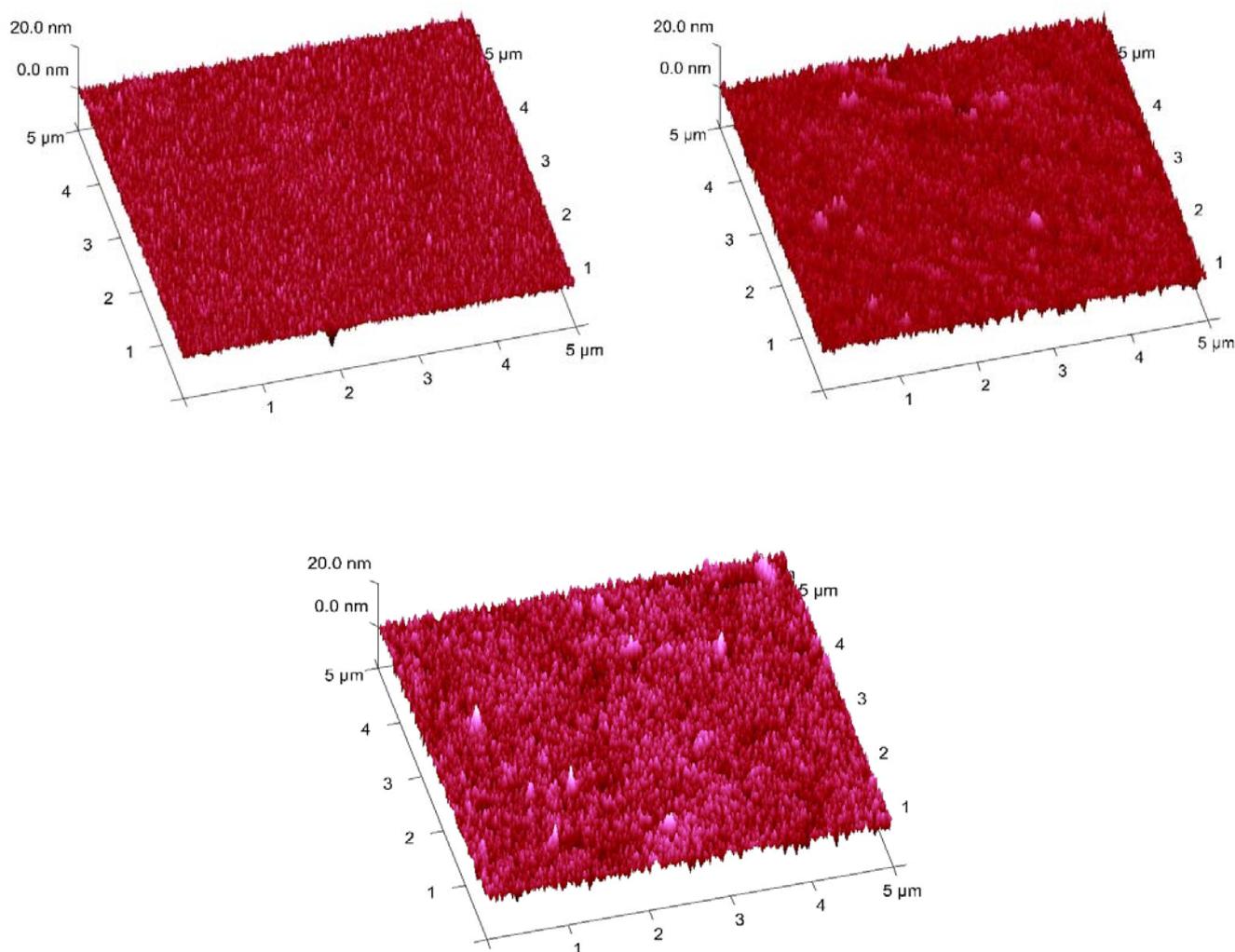


Figure 13 : Image AFM 3D de la surface de l'ITO en fonction de son épaisseur respectivement pour 100nm (a), 200nm (b), 300nm(c)

**IV.6. Résumé des conditions de dépôt des couches d'ITO obtenues sur substrat de verre par la technologie IBS (Ion Beam Sputtering) :**

Configuration de l'appareillage IBS	Figure 1
Cible	Diamètre 100mm, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 95% et SnO <sub>2</sub> 5%
Gaz de pulvérisation	Argon
Tension d'accélération des ions	U <sub>max</sub> = 6keV
Densité de courant des ions	~1mA/cm <sup>2</sup>
Vitesse de dépôt	~1nm/min
Epaisseur des couches	~100nm à 300nm
Température du substrat	130°C
Débit d'oxygène gazeux	1cm <sup>3</sup> /min
Recuit après dépôt	Non
Espacement cible/substrat	6cm
Espacement source/cible	20cm
Orientation faisceau/cible	45°
Orientation substrat/axe vertical du substrat	60°
Pression dans l'enceinte lors du dépôt	3.10 <sup>-5</sup> mbar

## **V Caractérisations optiques et électriques des couches minces d'ITO sur des substrats de PolyEthylène Téréphtalate (PET)**

Nous avons réalisé des dépôts d'ITO sur des substrats flexibles en PolyEthylène Téréphtalate (PET de 50 $\mu$ m d'épaisseur) en utilisant les conditions de travail qui ont été précédemment définies sur substrat de verre et en ayant toujours privilégié la voie technologique la plus douce, ne nécessitant pas une température de substrat élevée pendant la croissance du film, ni de recuit après dépôt. Nous allons donc observer les modifications éventuelles sur les propriétés optiques et électriques des dépôts d'ITO sur substrat PET par rapport à ce que l'on a obtenu au paragraphe précédent sur substrat de verre.

En premier lieu, il faut préciser que pour conserver les propriétés de flexibilité et de transparence du PET, nous avons été obligés d'effectuer des dépôts d'ITO à température ambiante car il s'est avéré que le PET supportait difficilement une température supérieure à 80°C. Par contre, tous les dépôts ont été assistés par un flux d'oxygène de 1cm<sup>3</sup>/min.

Sur la figure14, nous avons représenté les spectres de transmission optique pour différentes épaisseurs de films d'ITO déposés sur PET en fonction de la longueur d'onde. Cette représentation montre que pour des films minces, on obtient une forte transmission dans le visible (>90%) qui décroît rapidement dès que la longueur d'onde est inférieure à 0,4 $\mu$ m. Par ailleurs, une augmentation de l'épaisseur du film a pour effet négatif de diminuer la transmission alors que l'effet positif est la diminution concomitante de la résistance carrée de la couche comme le montre la figure 15. En comparaison, avec des films d'une même épaisseur déposés sur substrat de verre et pour les mêmes conditions de dépôt, la résistance carrée et la transmission optique sont légèrement plus faibles ; cela est aussi le cas pour les films d'ITO commerciaux de chez Merck qui ont une transmission de l'ordre de 80% et une résistance carrée inférieure à 40 $\Omega$  par carré pour des films d'une épaisseur d'environ 100nm.

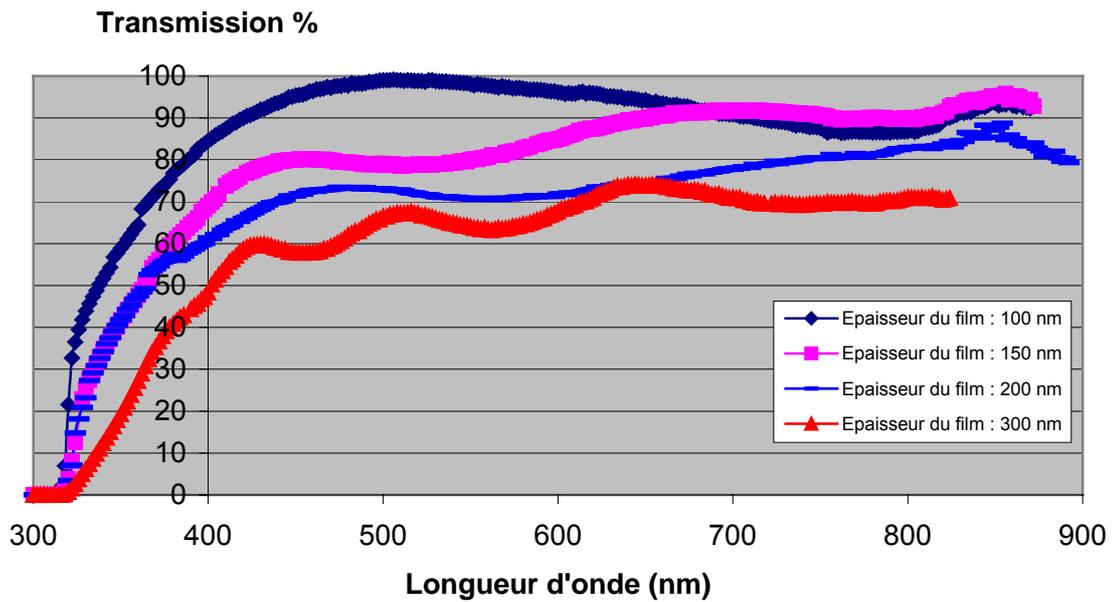


Figure 14: Transmission des films d'ITO sur PET obtenue pour différentes épaisseurs dans le cas où l'on pulvérise la cible avec des ions argon accélérés à 6keV dans des conditions douces (débit d'oxygène fixé à  $1\text{cm}^3/\text{mn}$  avec une température de substrat fixée à  $20^\circ\text{C}$ ).

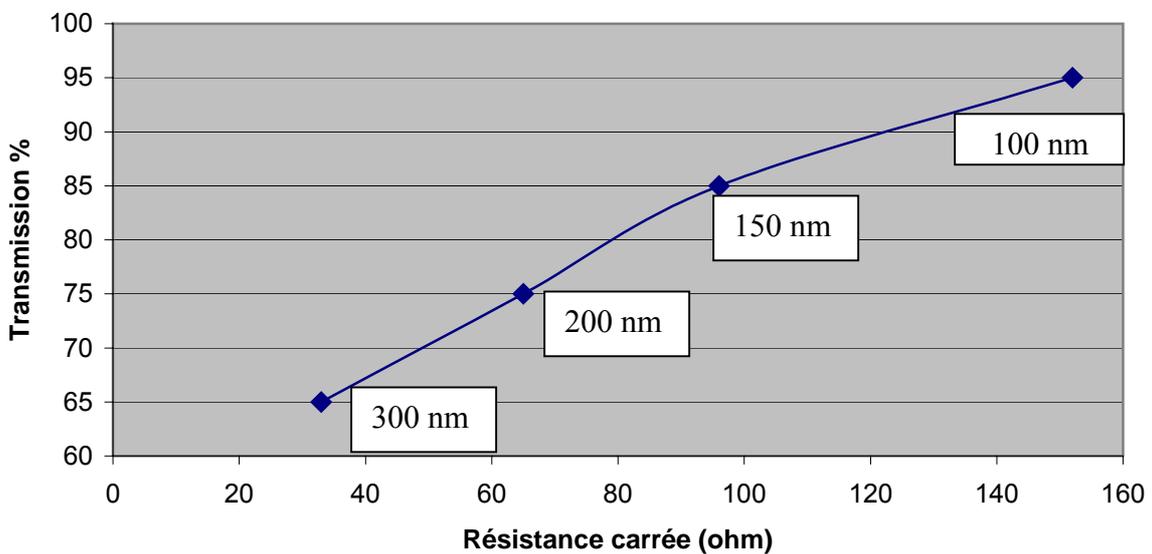
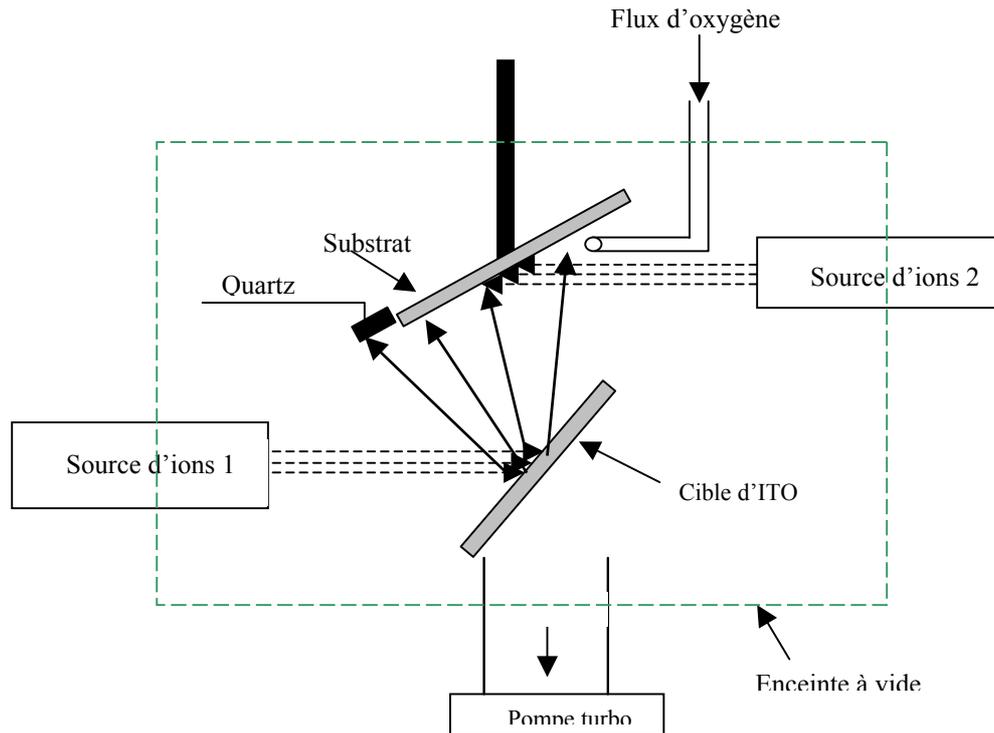


Figure 15 : Transmission optique moyenne en fonction de la résistance carrée pour différentes épaisseurs de films ( utilisation d'ions argon accéléré à 6keV avec un débit d'oxygène fixé à  $1\text{cm}^3/\text{mn}$  et une température de substrat fixée à  $20^\circ\text{C}$ ).

## VI Conclusion et perspectives

Notre objectif consistait à élaborer des films d'ITO sur substrat souple pour la conception de composants optoélectroniques flexibles (diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques). Les résultats obtenus sont plutôt encourageants pour la poursuite de l'étude dans la réalisation d'OLEDs sur substrat souple puisque nous avons réussi à produire des films d'ITO d'une épaisseur de 100nm sur du polyéthylène téréphtalate (PET) à température ambiante avec une transmission de 95% et une résistance carrée de l'ordre de 150Ω/carré (soit une résistivité de  $1,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ). Nous avons montré que la transmission optique est intimement liée à la résistivité du film et que ces deux grandeurs sont dépendantes du degré d'oxydation de la couche. C'est la raison pour laquelle il est impératif dans notre dispositif IBS de pouvoir contrôler avec grande précision le degré d'oxydation des couches qui permet d'obtenir un ITO avec des propriétés de transparence et de conduction répondant aux exigences des procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques.

Par ailleurs, nous avons constaté qu'à la suite d'un traitement thermique de l'échantillon, nous pouvions augmenter sa conductivité. Mais dans le cas où le dépôt doit être effectué à température relativement basse (dépôt effectué sur un substrat organique ou sur une sous-couche organique), le chauffage du substrat est à proscrire. Par conséquent, dans un travail ultérieur, le laboratoire se propose de remplacer le chauffage (activation thermique) par une assistance ionique (activation par transport d'énergie) qui va activer le dépôt des atomes ; dans ce cas, on devra rajouter une deuxième source d'ions dirigés dans la direction du substrat : l'activation provient alors de l'énergie des ions qui assistent le dépôt, ce qui conduit à une densification de la couche. Cette nouvelle configuration, appelée DIBS (Dual Ion Beam Sputtering) qui sera prochainement développée dans le laboratoire, a déjà été très étudiée pour les dépôts de couches minces [19-21]; elle utilise la combinaison de deux sources d'ions comme le montre la figure ci-dessous, l'une pour pulvériser par exemple une cible d'ITO [22], l'autre pour densifier le dépôt pendant la croissance du film sur le substrat (en s'assurant que les faisceaux d'ions n'attaquent respectivement que la cible et le substrat et non des éléments supports, ce qui entraînerait des contaminations).



*Combinaison de 2 sources d'ions et d'une cible.*

Dans cette nouvelle configuration, une analyse structurale et de composition paraît indispensable afin de bien quantifier la qualité des films d'ITO obtenus par la technique DIBS car de nombreux effets (qui font suite au bombardement ionique pendant la croissance de la couche) vont intervenir, tels que la diminution de la taille des grains, le changement d'orientation cristalline, la densification de la couche, l'accélération des processus de diffusion de surface, l'implantation d'atomes, etc... Finalement, une bonne maîtrise de ces dépôts d'ITO doit nous permettre, d'une part, d'ajuster le niveau de conduction de ces films d'interface à celui de différents matériaux organiques s'insérant dans les procédés de fabrication des dispositifs optoélectroniques, et d'autre part, de choisir l'ordre des couches dans la réalisation des composants ; on peut par exemple élaborer une OLED à émission par la surface supérieure (dite « on top ») [23-25] pour des applications comme les écrans à matrice active à haute résolution. Une autre architecture serait d'utiliser des OLEDs avec deux électrodes transparentes pour des applications de vitres écrans où l'image serait visible des deux côtés de l'écran. La mise au point de ces technologies doit permettre au laboratoire de les transposer à un autre type de composant optoélectronique : la cellule solaire photovoltaïque souple, avec pour objectif d'améliorer les rendements et la durée de vie de ces nouveaux dispositifs.

### *Références bibliographiques du chapitre II*

- [1 ] W.F.Wu and B.S. Chiou  
Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron sputtered indium tin oxide films.  
Semicon. Sci. Technol. 11 (1996) 1317
- [2] T.K.Yong, T.Y. Tou, B.S. Teo  
Pulsed laser deposition of tin-doped indium oxide (ITO) on polycarbonate  
Applied Surface Science 248(2005) 388-391
- [3] V.Craciun, D. Craciun , Z.Chen, J. Hwang, R.K. Singh  
Room temperature growth of indium tin oxide thin films by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition  
Applied Surface Science 168(2000) 118-122
- [4] F.O. Adurodija , H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui, M. Motoyama  
Low-temperature growth of low-resistivity indium-tin-oxide thin films by pulsed laser deposition  
Vacuum 59 (2000) 641-648
- [5] H. Kim, C.M. Gilmor, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi and D.B. Chrisey  
Indium tin oxide thin films for organic light emitting devices  
J. Appl. Phys. 74 (1999) 3444
- [6] G.L. Harding and B. Window  
DC Magnetron reactively sputtered indium tin oxide films produced using argon-oxygen hydrogen mixtures  
Solar Energy Materials 20 (1990) 367-379
- [7] L.J. Meng, A. Maçarico and R. Martins  
Study of annealed indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering  
Vacuum 46 (1995) 673-680
- [8] A.K. Kulkarni, T. Lim, M. Khan and K.H. Schulz  
Electrical, optical, and structural properties of indium tin oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by rf sputtering  
J. Vac. Sci. Technol. A 16(3) (1998) 1636
- [9] Y. Shigesato and D.C. Paine  
A microstructural study of low resistivity tin doped indium oxide prepared by dc magnetron sputtering  
Thin Solid Films 238 (1994) 44-50

- [10] D.Kim, Y. Han, J.S. Cho, S.K.Koh,  
Low temperature deposition of ITO thin film by ion beam sputtering,  
Thin Solid Films 377-378, (2000), 81-86.
- [11] Y. Han, D.Kim, J.S. Cho, S.K.Koh, Y.S. Song,  
Tin-doped indium oxide(ITO) film deposition by ion beam sputtering,  
Sol.Energery Materials & Sol.Cells 65, (2001), 211-218.
- [12] D.-F. Lii, J.-L. Huang, I.-J. Jen, S.-S. Lin, P. Sajgalik,  
Effects of annealing on the properties of indium-tin oxide films prepared by ion beam  
sputtering,  
Surf. Coatings Technology(2004).
- [13] J.R. McNeil, J.J. McNally and P.D. Reader  
Ion beam deposition  
Handbook of thin-film deposition processes and techniques Edited by Klaus K. Schwegraf  
Chapter 12 (1988) 364-393
- [14] B. Lucas,  
Utilisation des faisceaux d'ions en optoélectronique plastique,  
HDR de l'Université de Limoges, (juin 2005).
- [15] S.M. Rossnagel  
Methods and technique of ion beam processes  
Handbook of ion beam processing technology Edited by J. Cuomo  
Chapter 18 (1989) 362-372
- [16] C. Moussant,  
Gravure ionique réactive de type RIBE et IBAE (gravure réactive par faisceaux d'ions et  
gravure ionique assistée par un flux gazeux) : conception expérimentale et étude comparative.  
Application à la réalisation de guides optiques polymères,  
Thèse de l'Université de Limoges n°18 (1999)
- [17] J.L. Huang, Y. T. Jach, C.Y. Chen, B.S. Yan and S.S. Lin  
Reactive magnetron sputtering of indium tin oxide films on acrylics – Electrical resistivity  
and Optical properties  
Journal of Materials Engineering and Performance 9 (2000) 424
- [18] R.A. Roy and Dennis S. Yee  
Control of film properties by ion-assisted deposition using broad beam sources  
Handbook of ion beam processing technology Edited by J. Cuomo  
Chapter 11 (1989) 194 – 218
- [19] C.C. Lee, J.C. Hsu, D.T. Wei and J.H. Lin  
Morphology of dual beam ion sputtered films investigated by atomic force microscopy  
Thin Solid films 309 (1997) 74-78

- [20] Y.S. Choe  
New gas sensing mechanism for SnO<sub>2</sub> thin-film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering  
Sensors and Actuators B 77 (2001) 200-208
- [21] S. Balaji, P.V. Satyam, V. Lakshminarayanan and S. Mohan  
Influence of secondary ion bombardment on the composition, structure and surface properties of platinum thin films  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (2004) sous presse
- [22] Y. Suzuki and T. Shikama  
Low-temperature preparation of ITO films by dual ion beam sputtering  
Electronics and Communications in Japan 82 (1999) 613-618
- [23] G. Gu, G. Parthasarathy, P.E. Burrows, P. Tian, I.G. Hilf, A. Kahn and S.R. Forrest  
Transparent stacked organic light emitting devices .I. Design principles and transparent compound electrodes  
Journal of Applied Physics 86 (1999) 4067-4075
- [24] H.Chen, C. Qiu, M. Wong and H.S. Kwok  
DC sputtered Indium-Tin-Oxide transparent cathode for organic light-emitting diode  
IEEE Electron Device Letters 24 (2003) 315-317
- [25] D. Vaufrey, M.B. Khalifa, J. Tardy, C. Ghica, M.G. Blanchin, C. Sandu and J.A. Roger  
ITO-on-top organic light-emitting devices: a correlated study of optoelectronic and structural characteristics  
Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 253-260



## ***CHAPITRE III***

*Elaboration et caractérisations optoélectroniques de diodes  
électroluminescentes organiques sur substrat souple*

## **I Introduction**

De nombreuses applications nécessitent l'utilisation de couches d'ITO sur substrat souple, en particulier les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) [1-5] mais aussi les composants photovoltaïques qui constituent un axe de recherche important pour plusieurs laboratoires. Un des premiers prototypes réalisés, est un écran organique électroluminescent à matrice passive sur substrat flexible en PolyÉthylène Téréphtalate qui a été mis au point par Burrows et al [6] avec une luminance de 200 cd/m<sup>2</sup>.

Ici, nous nous proposons de valider la qualité de l'ITO réalisé par la technologie IBS en élaborant des diodes électroluminescentes organiques à partir d'un substrat organique transparent, le PolyÉthylène Téréphtalate (PET) d'une épaisseur de 50µm. Pour ce faire, nous avons réalisé des dépôts d'ITO sur PET en utilisant les conditions de travail qui ont été précédemment définies (au chapitre II) sur substrat de verre et en ayant toujours privilégié la voie technologique la plus douce, ne nécessitant pas une température de substrat élevée pendant la croissance du film, ni de recuit après dépôt de manière à ce que le PET conserve ses propriétés de flexibilité.

Dans un premier temps, nous allons observer les modifications éventuelles sur les performances des diodes électroluminescentes organiques en utilisant différents paramètres de dépôts d'ITO (flux d'oxygène, température du substrat, épaisseur....) réalisés sur substrat de verre. Puis, dans un second temps, à titre de comparaison, nous avons caractérisé et optimisé (par des mesures d'intensité de courant, de luminance et de rendement en fonction de la tension appliquée : courbes I(V), L(V) et η(V)) des structures électroluminescentes organiques utilisant, soit sur substrat de verre, soit un substrat plastique flexible (PET).

## II Description des méthodes de réalisation et de caractérisation des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

### II.1. Définition du phénomène d'électroluminescence

Le phénomène d'électroluminescence dans les OLEDs est maintenant bien connu. Il est généralement admis [7] que le mécanisme d'électroluminescence se décompose en plusieurs étapes (figure 1): l'injection des porteurs, leur transport à travers la ou les couches organiques sous forme d'entités chargées appelées polarons ( $p^+$  ou  $p^-$ ), la recombinaison des porteurs de charges opposées en un état excité neutre appelé exciton, et en dernier lieu la désexcitation de l'exciton. L'exciton formé a 25% de chance d'être dans un état de symétrie singulet (S) et 75% d'être dans un état de symétrie triplet (T). Seuls les états singlets peuvent se désexciter de façon radiative [8] et donner lieu à l'émission de lumière, ce qui limite le rendement d'électroluminescence.

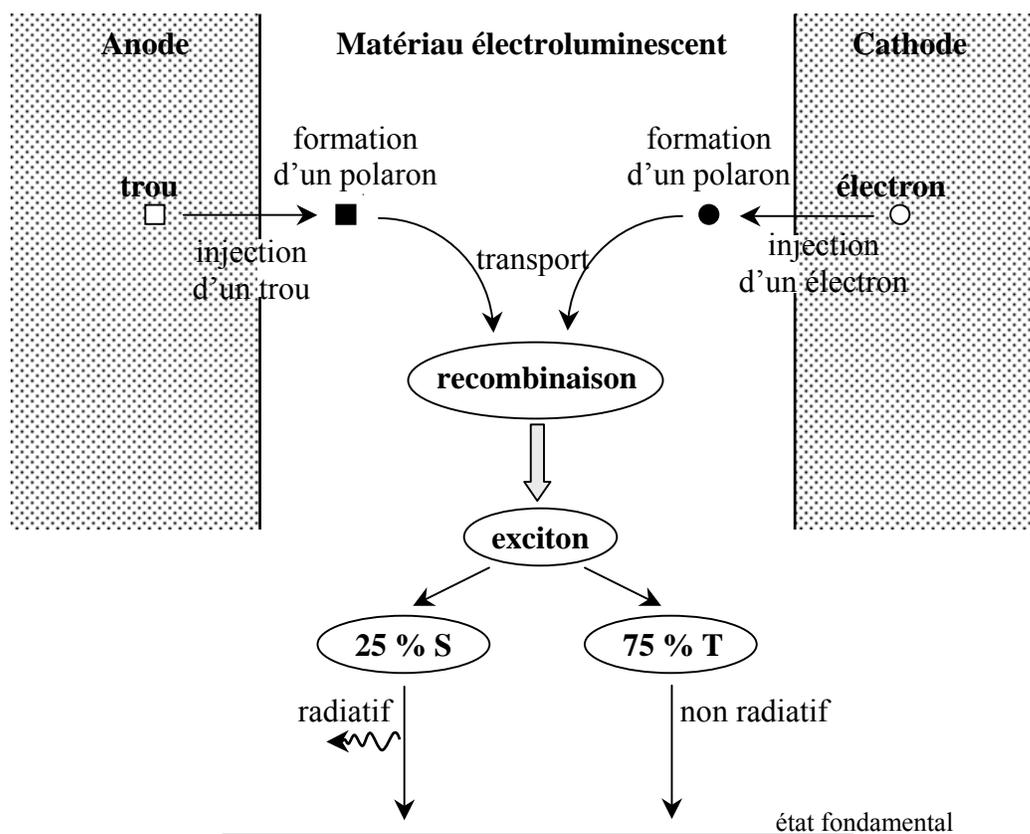


Figure 1 : Décomposition simplifiée du phénomène d'électroluminescence

## II.2. Procédé de réalisation des structures OLEDs :

La configuration des structures OLEDs réalisées est de type sandwich avec une ou plusieurs couches organiques déposées entre deux électrodes conductrices ; ce type de composant est maintenant développé depuis plus d'une dizaine d'années dans le laboratoire. Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour un composant classique, présentant la structure de bande de la figure 2, composé de deux couches organiques, l'une optimisée avec l'anode pour le transport de trous (TPD : N, N' - diphényl – N,N' – (3-méthylphényl) – 1, 1' – biphényl – 4,4' – diamine) et l'autre optimisée pour l'émission et le transport d'électrons ( Alq3 : tri(8 – hydroxyquinoline) aluminium); l'optimisation des épaisseurs de ces deux couches a été effectuée dans le cadre d'une thèse au laboratoire [9] en utilisant un ITO commercial (de chez Merck). Par ailleurs, nous avons volontairement choisi une cathode en aluminium, dont le travail de sortie est donné pour 4.3 eV, et par conséquent très éloigné du niveau de la bande LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de l'Alq3 ; les différentes couches des OLEDs ont été réalisées par voie sèche sous vide secondaire (ITO : dépôt par pulvérisation (se reporter au chapitre II); TPD, Alq3 et Al : dépôts par évaporation sous vide). Pour cette structure nous avons une barrière de potentiel à la cathode de 1.2eV, ce qui limite l'injection des électrons dans la LUMO de l'Alq3. Par contre, l'injection des trous est favorisée car le travail de sortie de l'anode (ITO) est proche de la valeur limite maximale de la bande HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) des couches organiques. Ainsi cette configuration de diode va nous permettre d'évaluer de façon univoque l'influence des différents paramètres de dépôt et la qualité de l'ITO obtenu sur les performances des diodes réalisées.

Les performances des diodes sont généralement caractérisées par :

- La pente de la courbe du courant en fonction de la tension (dans le domaine des hautes tensions).
- La tension de seuil, tension à partir de laquelle l'intensité lumineuse est supérieure à  $0.1 \text{ cd/m}^2$ .
- La luminance maximale émise par la diode pour une tension donnée.
- Les rendements quantique et lumineux maxima.
- La durée de vie des diodes qui correspond au temps de fonctionnement pendant lequel la luminance de départ ( $t=0$ ), fixée en principe à  $100 \text{ cd/m}^2$ , peut être maintenue.

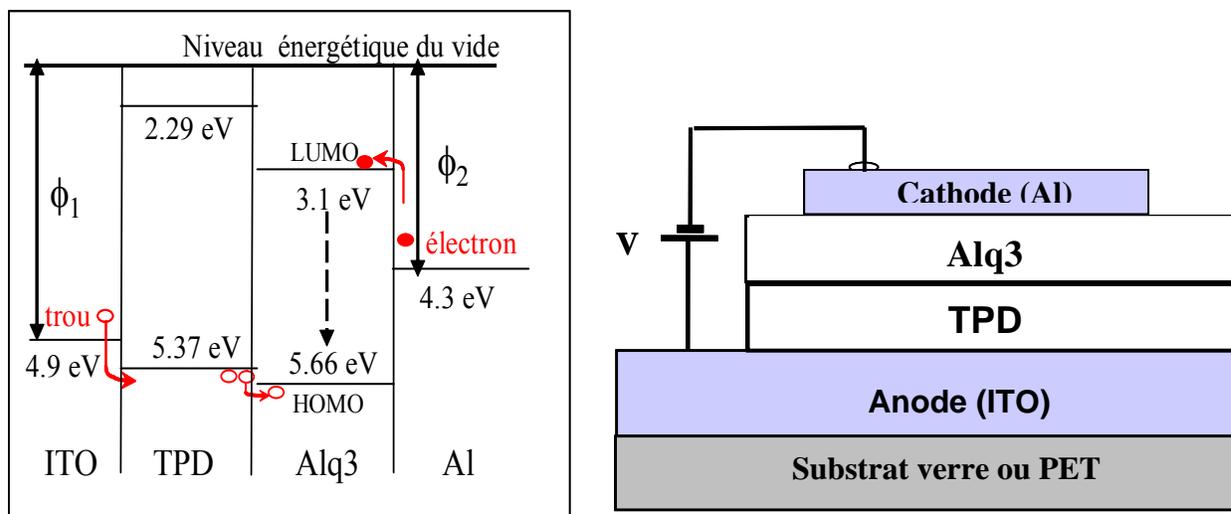


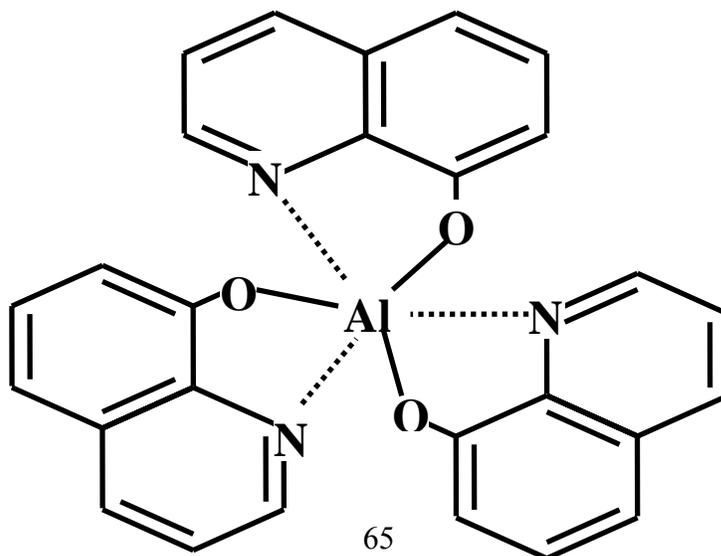
Figure 2: Schéma de bande et structure d'une OLED classique

### II.2.1. Les matériaux organiques utilisés :

#### - Le tris (8-hydroxyquinoline) aluminium ou Alq3

Le tris(8-hydroxyquinoline) aluminium est un matériau appelé aussi « matériau moléculaire » ou « petite molécule » en comparaison avec les polymères qui sont des « grosses molécules ». Ces qualificatifs viennent du faible poids moléculaire de ce matériau (environ 460 g/mol) qui permet de le déposer par évaporation thermique sous vide. L'Alq3 est un complexe métallique de la famille des chélates dans lequel le métal central est lié aux ligands par l'intermédiaire de liaisons semi-polaires. La lumière émise est de couleur verte avec une longueur d'onde comprise entre 530 et 550 nm.

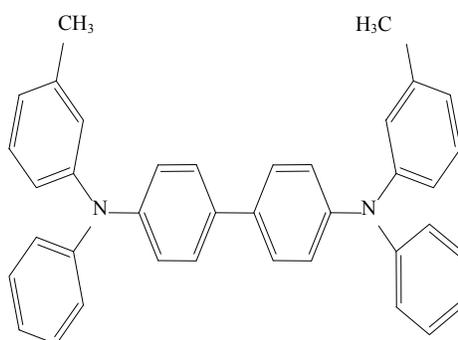
La structure chimique de la molécule d'Alq3 est représentée sur la figure suivante :



**- Le (N,N'-diphényl-N,N'- (3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'diamine) ou TPD**

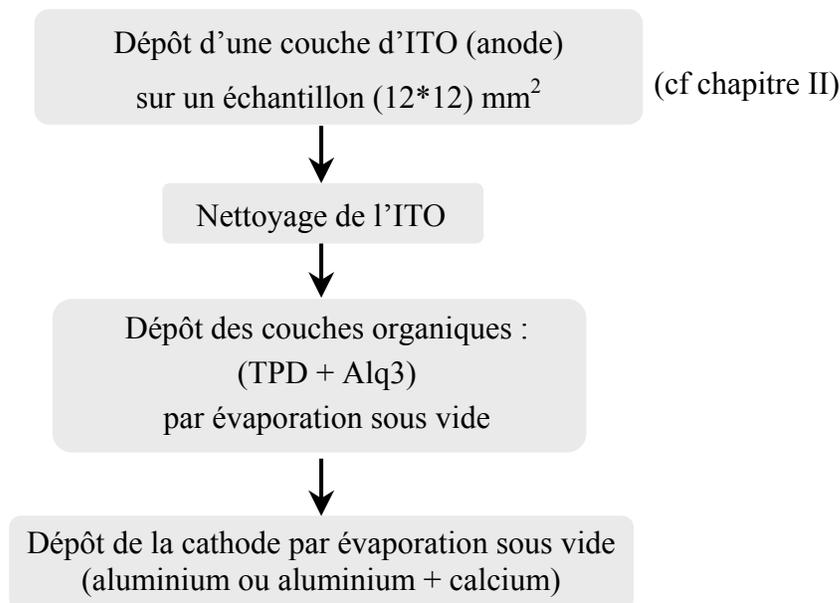
Le TPD peut être utilisé soit comme couche de transport de trous, soit comme couche émettrice (la lumière émise est de couleur bleue) ou les deux à la fois. En ce qui concerne cette étude, le TPD a servi à faciliter le passage des trous de l'anode (ITO) vers la couche émettrice (Alq3). Par ailleurs, ce matériau peut servir comme couche de protection contre la diffusion des impuretés provenant de l'anode.

La structure du TPD est présentée ci-dessous :



**II.2.2. Les différentes étapes de réalisation des OLEDs:**

L'enchaînement des différentes étapes de réalisation d'une diode qui ont été mises en œuvre est le suivant :



### ***II.2.2.1. Nettoyage de l'ITO:***

La qualité des composants de type OLED ou cellule photovoltaïque dépend fortement de l'état de surfaces des matériaux et de leurs interfaces qu'elles soient matériau organique-matériau organiques, ou métal-polymère [10]. Ainsi un traitement chimique de la surface de l'ITO est nécessaire pour éliminer les éléments contaminants. Cette étape est primordiale dans le vieillissement et les performances des dispositifs optoélectroniques.

Un procédé de nettoyage classique comprend plusieurs étapes où les échantillons passent successivement dans les bains suivants :

- acétone sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes
- éthanol sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes
- eau désionisée sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes
- étuvage à 60°C pendant 1h.

Dans le cas des substrats PET, il n'est pas possible de les nettoyer dans un bain d'acétone. Ainsi une étude comparative a été menée sur des substrats de verre nettoyés soit dans un bain d'acétone suivi d'un bain d'éthanol soit uniquement dans un bain d'éthanol afin de montrer l'effet de ces différents procédés de nettoyage sur les performances des OLEDs.

### ***II.2.2.2. Dépôt des couches organiques (ou métalliques de type Al ou Ca/Al) par évaporation sous vide :***

Les films d'Alq3 et de TPD ont été obtenus par évaporation sous vide. Pour cela, nous avons utilisé le banc d'évaporation (figure 3) dont le laboratoire est équipé [11]. Le matériau à déposer est chauffé sous vide (à une pression de l'ordre de  $2.10^{-6}$  mbar) dans une nacelle métallique soumise à un fort ampérage. Après évaporation ou sublimation, il va ensuite se condenser sur les parties les plus froides du bâti, et en particulier sur le substrat en formant un film homogène dont l'épaisseur est contrôlée grâce à une balance à quartz. Le principe de mesure de cette dernière est basé sur la variation de la fréquence d'un cristal piézoélectrique par une surcharge en masse du cristal.

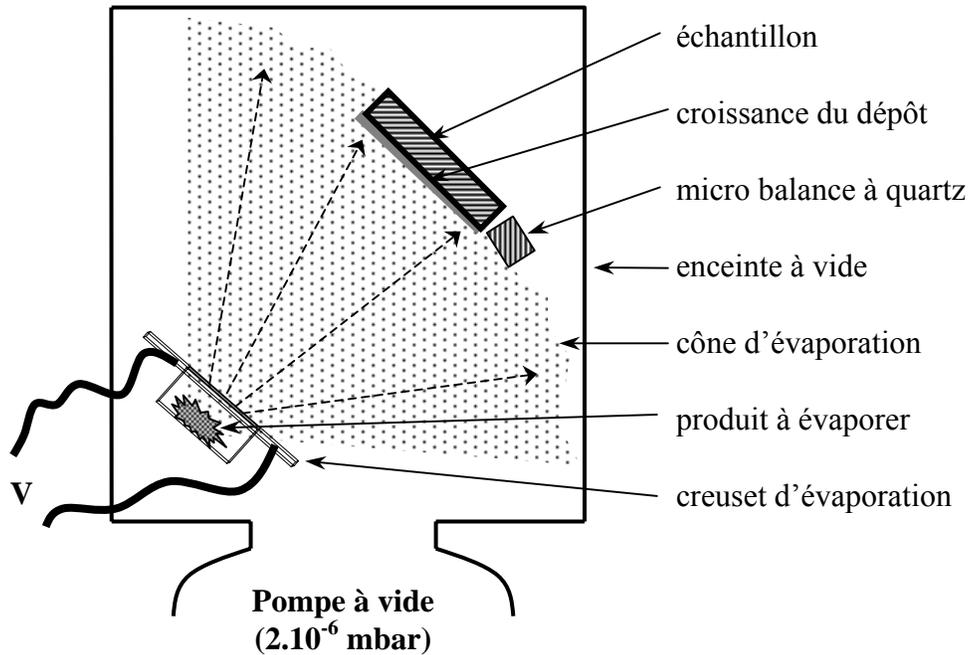


Figure 3 : Procédé de dépôt par évaporation

En ce qui concerne les dépôts des cathodes métalliques (Al ou Ca/Al), ils ont été réalisés par le même procédé que les couches organiques, le dépôt en phase vapeur. Le dépôt d'aluminium (ou celui du calcium suivi d'un dépôt d'aluminium pour protéger ce dernier) a été effectué à travers un masque (figure 4) qui détermine la surface d'émission des diodes. Sur un même substrat, nous avons réalisé 6 diodes (figure 5 : quatre diodes de surface  $7.1\text{mm}^2$  et deux de surface  $1.77\text{mm}^2$ ).

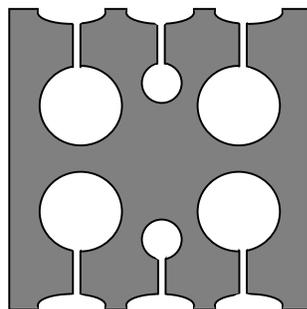


Figure 4 : Masque pour le dépôt de la cathode

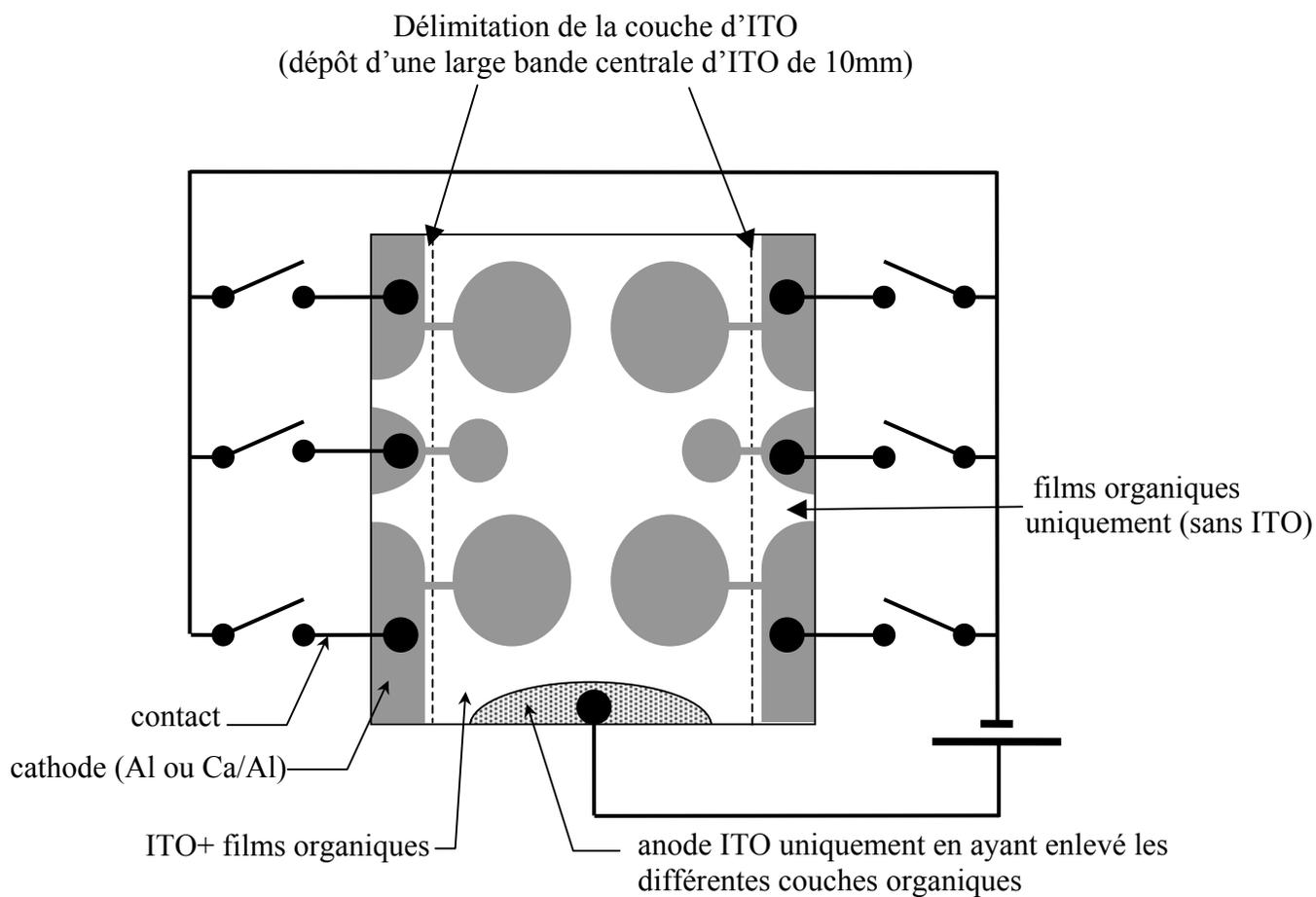


Figure 5 : Configuration de la prise de contact (anode et cathode) à la surface de l'échantillon

## II.3. Description du banc de caractérisation optoélectronique pour les OLEDs [11].

### II.3.1. La cellule de mesure (figure 6)

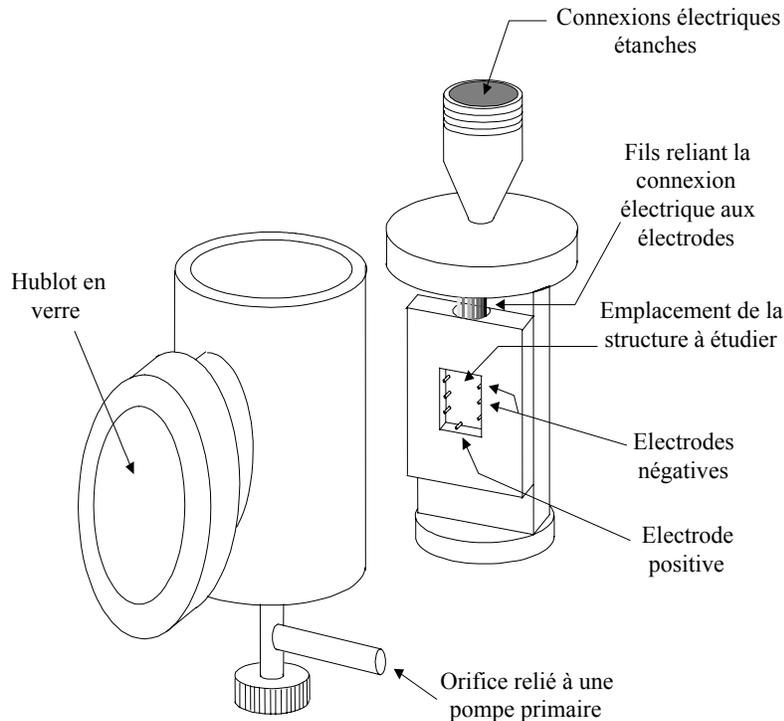


Figure 6 : La cellule de mesure et son étui étanche.

La cellule de mesure a été réalisée spécialement pour des substrats dont la surface est de  $12 \times 12 \text{ mm}^2$ . La structure électroluminescente (OLED) est plaquée sur les pointes qui font office de contacts ; cette manipulation est effectuée à l'intérieur d'une boîte à gants. Ensuite la cellule est placée dans son étui étanche sous atmosphère d'azote afin de limiter les risques d'oxydation de la cathode. Le rayonnement émis par les diodes lorsque l'on applique une tension continue (via les connexions électriques étanches reliées à des pointes métalliques par des fils de cuivre), est recueilli à travers un hublot en verre transparent dans le visible, par une photodiode.

### II.3.2. Le banc de caractérisation (figure 7)

Ce banc permet de contrôler l'évolution d'une part du courant, et d'autre part, de la luminance de la diode (intensité lumineuse par unité de surface apparente) en fonction de la tension appliquée.

Pour effectuer les mesures, on utilise les éléments suivants :

- un électromètre Keithley de type 2700 pour mesurer l'intensité  $I$  du courant dans la diode.
- un multimètre Keithley de type 175 pour mesurer la tension  $V_{ph}$  à la sortie de l'amplificateur.
- une source de tension Thurlby Thandar Instruments (TTI) de type PL330P pour alimenter la diode.
- Un amplificateur pour amplifier l'intensité  $I_{ph}$  à la sortie de la photodiode.
- Un ordinateur pour contrôler la source de tension et relever la tension  $V_{ph}$  et l'intensité  $I$  à la sortie du multimètre et de l'électromètre.

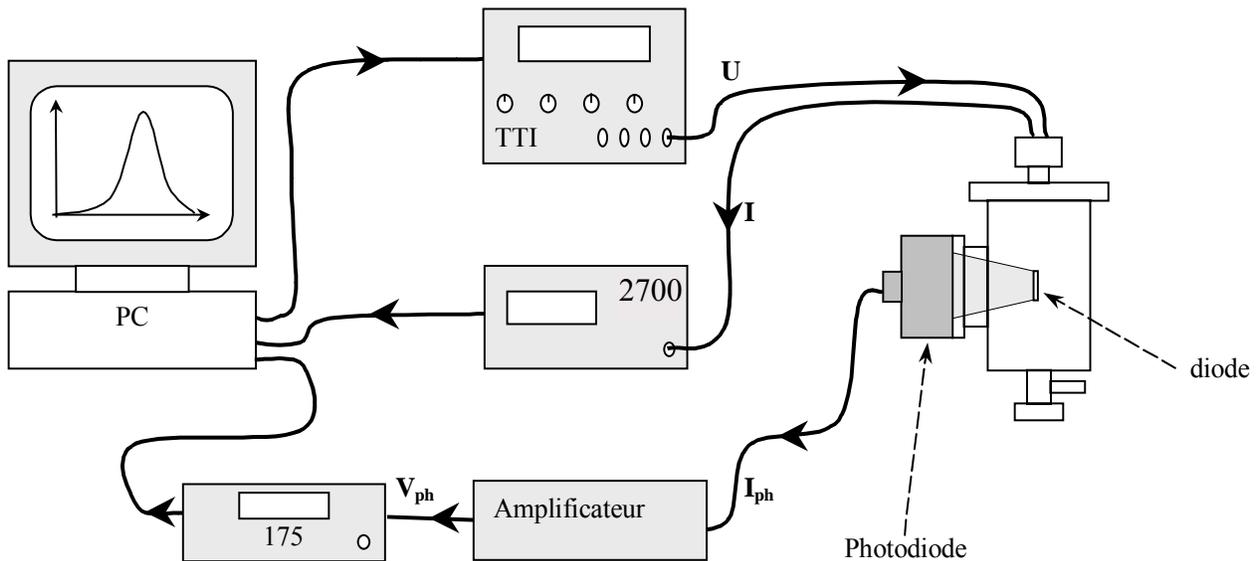


Figure 7 : Banc de caractérisations

Ce banc de mesures de luminance a été entièrement automatisé et mis en place au laboratoire. Un programme en Borland Pascal a été élaboré pour effectuer l'acquisition des données : mesures de la luminance et de l'intensité du courant dans la diode en fonction de la

tension (L(V) et I(V)) en temps réel. De plus, ce logiciel permet à partir des valeurs de chaque fichier de calculer les grandeurs de différents rendements (rendement quantique externe et interne, rendement quantique énergétique, rendement lumineux...) [11] et de tracer les courbes de variation correspondantes.

### III Effets de différents paramètres sur les performances des OLEDs réalisées sur substrat de verre.

Pour cette étude, nous avons comparé des diodes réalisées suivant le schéma de la figure 8. Tout au long de ce travail, le TPD sera utilisé comme couche de transport de trous et l'Alq3 comme couche émettrice et de transport d'électrons ; les épaisseurs ont été fixées respectivement à 40nm et 60nm. De plus, la cathode sera composée d'une seule couche métallique d'aluminium, seule l'anode (ITO) subira des modifications au niveau de ses propriétés électrique, optique et structurale.

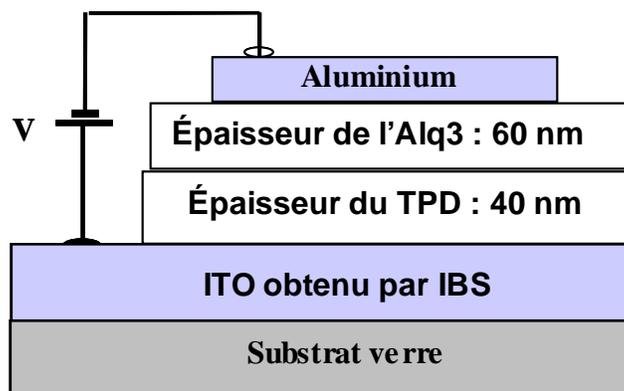


Figure 8 : Structure d'un composant OLED classique.

#### III.1. Rôle de l'épaisseur de l'ITO :

Tous les films d'ITO ont été nettoyés par un procédé identique (paragraphe II-2-2-1) et réalisés sur des substrats de verre en utilisant les conditions de travail optimales qui ont été précédemment définies au paragraphe IV-6 du chapitre II (à savoir des dépôts thermiquement activés (130°C) et assistés par un flux d'oxygène (1cm<sup>3</sup>/mn)).

Pour commencer, nous avons observé les comportements des caractéristiques densité de courant-tension ( $J(V)$ ) de diodes réalisées avec différentes épaisseurs d'ITO (de 100nm à 300nm). Sur la figure 9a, nous distinguons deux différences au niveau des courbes  $J(V)$  ( les pentes des courbes aux tensions élevées et les tensions de seuil) qui sont reliées aux propriétés de l'ITO. On note ainsi que plus l'ITO est épais, plus les pentes sont importantes et les tensions de fonctionnement sont faibles. On peut rattacher ces comportements à la décroissance de la résistance carrée  $\left( R_c = \frac{\rho}{e} \right)$  lorsque l'épaisseur augmente (comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre II). En effet une résistance carrée plus grande nécessite un champ électrique plus intense pour injecter un même nombre de porteurs dans la diode. Par contre, ces différences en fonction de l'épaisseur ne peuvent pas s'expliquer à elles seules par les faibles variations de la transmission des films, de la rugosité de surface et du travail de sortie en fonction de l'épaisseur de l'ITO. Ces données sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Epaisseur de l'ITO	Résistance carrée	Transmission optique à $\lambda=550\text{nm}$	Rugosité	Travail de sortie
100nm	$90\Omega/\square$	95%	0,9nm	4,82eV
200nm	$45\Omega/\square$	90%	1,4nm	4,89eV
300nm	$30\Omega/\square$	90%	1,5nm	4,91eV

Les travaux de sortie ont été mesurés à l'aide d'une sonde de Kelvin de type McAllister KP6500 ; les mesures ont été effectuées par I. Séguy du LGE de Toulouse. Les valeurs des travaux de sortie dépendent fortement des propriétés électrique, optique et de l'état de surface des couches d'ITO.

Maintenant, si l'on observe les caractéristiques de luminances en fonction de la tension (figure 9b), on remarque que les luminances crêtes sont d'autant plus élevées que l'épaisseur de l'ITO est faible. Par contre, pour une même tension appliquée (comprise entre 12V et 18V), on obtient plus de recombinaisons radiatives dans le cas d'une épaisseur d'ITO proche de 200nm : à 15,5V, la luminance est de l'ordre de  $2800\text{cd/m}^2$  pour une épaisseur d'ITO de 200nm alors qu'elle est 6 à 10 fois plus petite respectivement pour des épaisseurs d'ITO de 100nm

( $\approx 500\text{cd/m}^2$ ) et  $300\text{nm}$  ( $\approx 250\text{cd/m}^2$ ). Une épaisseur de  $200\text{nm}$  d'ITO apparaît ainsi comme l'épaisseur optimisée pour obtenir une luminance maximale.

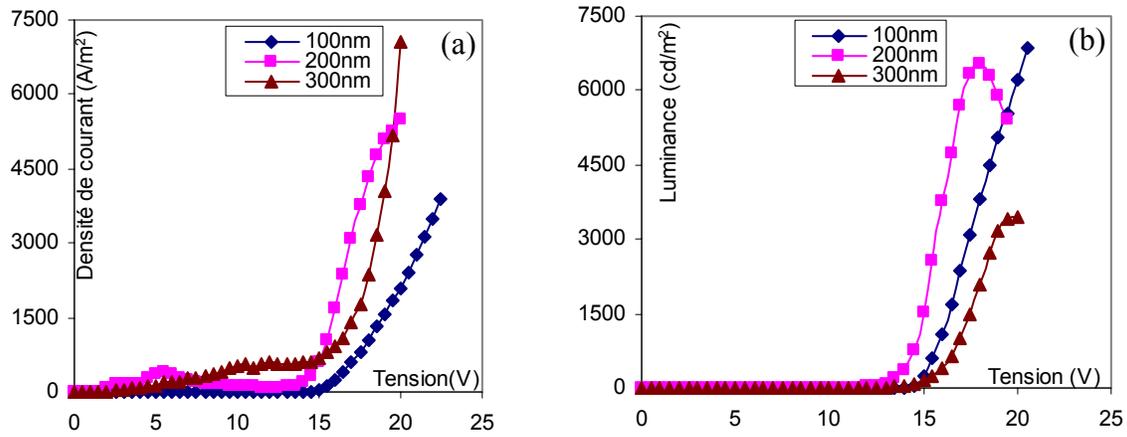


Figure 9: Caractéristiques  $J(V)$  (a) et  $L(V)$  (b) en fonction de l'épaisseur de l'ITO dans le cas de la structure ITO/TPD/Alq3/Al.

### III.2. Influence du flux d'oxygène et/ou de la température du substrat pendant la croissance du film d'ITO

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les propriétés électrique, optique et de surface de trois films d'ITO (d'une épaisseur de 200nm) obtenues pour différents flux d'oxygène et différentes températures de substrat :

	Débit du flux d'oxygène	Température du substrat pendant le dépôt	Résistance carrée	Transmission optique à $\lambda=550\text{nm}$	Rugosité	Travail de sortie
<b>Cas n°1</b> Dépôt thermiquement activé et assisté par un flux d'oxygène	1cm <sup>3</sup> /mn	130°C	45Ω/□	90%	1,4nm	4,89eV
<b>Cas n°2</b> Dépôt thermiquement activé et sans flux d'oxygène	0	130°C	16Ω/□	20%	38nm	4,71eV
<b>Cas n°3</b> Dépôt assisté par un flux d'oxygène et sans chauffer le substrat	1cm <sup>3</sup> /mn	20°C	65Ω/□	90%	1nm	4,76eV

Tout d'abord, il faut noter que dans le cas n°2 d'un dépôt thermiquement activé (à 130°C) et sans apport d'un flux d'oxygène dans la direction du film pendant sa croissance, on obtient des valeurs de transmission optique (20%), de rugosité (38nm) et de travail de sortie (4,71eV) très éloignées de celles que l'on s'est fixées pour répondre aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des OLEDs ; ceci conduit inévitablement à des paramètres de diodes très

mauvais : une tension de seuil importante (figure 10a) avec une luminance crête de l'ordre de  $200\text{cd/m}^2$  à  $25\text{V}$  (figure 10b).

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en œuvre une procédure de dépôt de couche minces d'ITO, dans des conditions douces de basses températures (à température ambiante) pour permettre aux substrats plastiques de conserver leurs propriétés de flexibilité. Ici, nous comparons des dispositifs OLED avec l'ITO obtenu dans le cas n°1 et le cas n°3, c'est-à-dire que nous allons observer les effets de la température (pendant la croissance du film) sur les performances des OLEDs. Là encore, à partir des courbes  $J(V)$  (figure 10a), nous notons une diminution des pentes aux tensions élevées, associée à une augmentation de la tension de seuil lorsque la température du substrat passe de  $130^\circ\text{C}$  à  $20^\circ\text{C}$  ; ces comportements sont encore liés aux valeurs de la résistance carrée et du travail de sortie qui sont respectivement plus élevée et plus faible pour une température de  $20^\circ\text{C}$ . Malgré ces différences, nous obtenons une luminance crête sensiblement identique dans les deux cas (de l'ordre de  $5000\text{cd/m}^2$  pour un dépôt d'ITO à  $20^\circ\text{C}$  et de  $6500\text{cd/m}^2$  pour un dépôt d'ITO à  $130^\circ\text{C}$ ). L'ensemble de ces résultats montre qu'il est possible de réaliser des OLEDs avec un ITO obtenu à température ambiante tout en conservant de bonnes caractéristiques d'électroluminescences. Finalement, un ITO réalisé par la technologie IBS sans chauffer le substrat pendant la croissance du film mais assisté par un flux d'oxygène, s'avère satisfaisant dans le procédé d'élaboration d'OLED sur substrat souple.

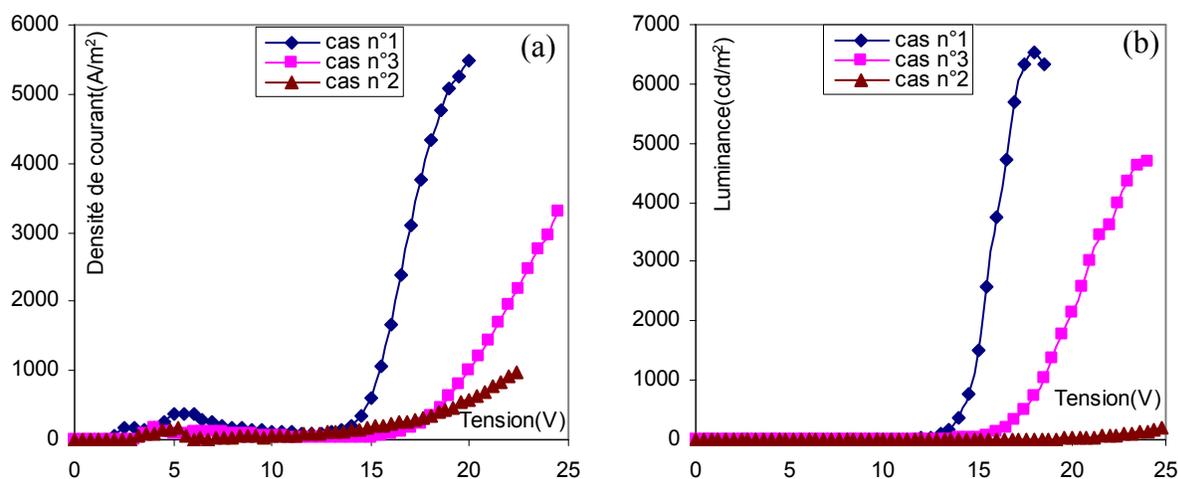


Figure 10: Caractéristiques  $J(V)$  (a) et  $L(V)$  (b) pour différentes paramètres de température et de flux gazeux dans le cas de la structure ITO(200nm)/TPD/Alq3/Al.

## IV Etat de l'art des OLEDs flexibles (FOLEDs) réalisées dans notre laboratoire :

Dans ce paragraphe toutes les structures OLED qui seront présentées, ont été élaborées à partir d'un film d'ITO (d'une épaisseur de 200nm) obtenu à température ambiante et assisté par un flux d'oxygène ( $1 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ) pendant sa croissance.

Jusqu'à présent, nous avons optimisé différents paramètres sur les performances de diodes réalisées avec une cathode aluminium ; ainsi, dans cette configuration, comme nous l'avons vu, on favorise l'injection des trous tout en limitant celle des électrons. Dans le but d'obtenir une meilleure balance entre les charges injectives avec plus de recombinaisons radiatives dans la couche émissive pour contribuer à l'amélioration des caractéristiques des diodes, nous proposons pour la suite de cette étude de remplacer l'électrode métallique d'aluminium par une électrode en calcium dont le travail de sortie est plus faible ( $\sim 2,9\text{eV}$ ). Cette nouvelle électrode présentant une hauteur de barrière de potentiel moins importante que dans le cas de l'aluminium, va permettre une meilleure circulation des électrons à l'interface Ca/Alq3.

Ainsi, en caractérisant une structure OLED de configuration ITO(200nm)/TPD/Alq3/Ca/Al (l'aluminium servant uniquement de couche de protection à l'électrode au calcium), nous avons obtenu sur les figures 11a et 11b les résultats suivants (que nous avons comparés au cas n°3 de la figure 10b qui correspond à la structure ITO (200nm)/TPD/Alq3/Al avec dans les deux cas l'ITO assisté par flux d'oxygène et non thermiquement activée):

- une luminance crête multipliée par un facteur 5,5 (on est passé de  $4400 \text{ cd/m}^2$  à  $25000 \text{ cd/m}^2$ ).
- une tension de seuil plus faible (on est passé de  $13,5\text{V}$  à  $10,5\text{V}$ ).
- des rendements quantique et lumineux externes plus importants. Par exemple si l'on observe uniquement sur la figure 11b le rendement lumineux externe (qui caractérise la puissance lumineuse émise dans le demi-espace extérieur à la diode par rapport à la puissance électrique consommée) en fonction de la tension appliquée, il a été multiplié par un facteur 5 (à une tension d'environ  $15\text{V}$ ).

Ces résultats montrent qu'un choix d'électrodes ayant des fonctions de travail adaptées aux positions des bandes de conduction et de valence du matériau est crucial sur les performances des diodes. Par conséquent, il est toujours important de minimiser la barrière de potentiel qui est

directement liée à la tension nécessaire qu'il faut appliquer aux bornes de la diode pour qu'elle fonctionne.

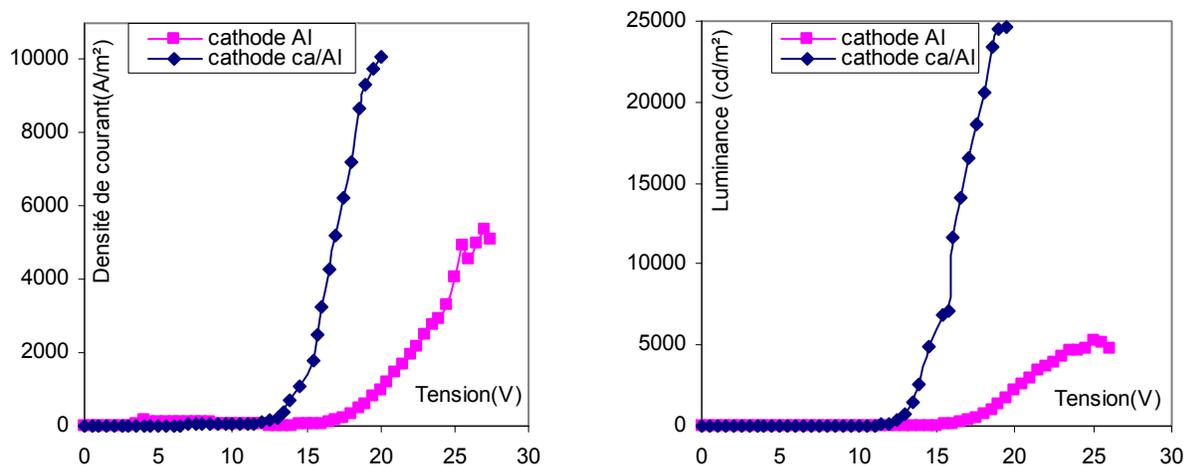


Figure 11a : Caractéristiques  $J(V)$  et  $L(V)$  en fonction de différentes cathodes dans le cas de la structure ITO(200nm)/TPD/Alq3/cathode.

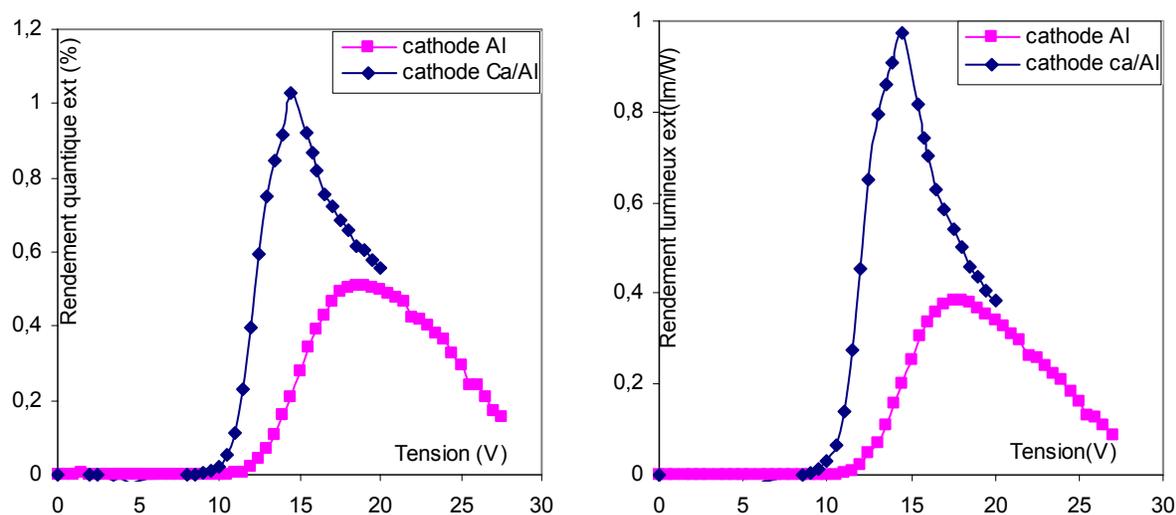


Figure 11b : Caractéristiques des rendements quantique et lumineux en fonction de la tension pour différentes cathodes dans le cas de la structure ITO (200nm)/TPD/Alq3/cathode.

#### IV.1. Effet du nettoyage sur les substrats plastiques de type PET :

La qualité des composants de type OLED dépend fortement de l'état des surfaces des matériaux et de leurs interfaces. Il est bien connu [12-13], que l'étape de nettoyage des substrats est primordiale sur l'optimisation des performances des composants. De façon classique, comme nous l'avons vu au paragraphe II, la surface de l'ITO est dégraissée de ses impuretés dans deux bains successifs (acétone puis éthanol). Ce traitement permet de diminuer la hauteur de la barrière de potentiel entre le travail de sortie de l'ITO et les niveaux HOMO des couches organiques; ainsi, on augmente le travail de sortie de l'ITO pour obtenir une meilleure injection des porteurs dans la diode. Pour notre part, nous avons pu vérifier ces changements d'état de surface en mesurant le travail de sortie de l'ITO avant et après nettoyage ; en moyenne, le travail de sortie de l'ITO augmente de 0,3 à 0,4eV par rapport à un ITO non nettoyé. Comme, ici, nous utilisons un substrat plastique, le PolyEthylène Téréphtalate (PET), il n'est plus possible de nettoyer le PET dans un bain d'acétone. C'est la raison pour laquelle nous avons regardé dans un premier temps l'influence de différents traitements de surface sur les performances d'OLEDs réalisées sur substrat de verre (dans la configuration de la figure 12).

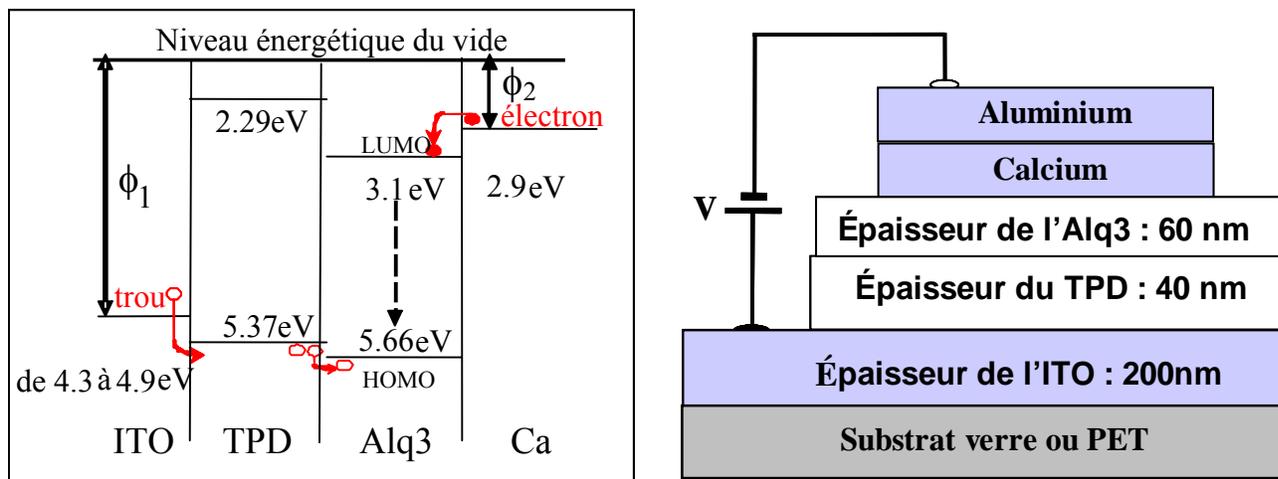


Figure 12: Schéma de bande et structure d'une OLED de configuration ITO(200nm)/TPD/Alq3/Ca

L'ensemble des résultats sur les différents traitements d'ITO qui ont été réalisés, est donné dans le tableau ci-dessous :

Traitement	Valeur moyenne du travail de sortie de l'ITO	Tension de seuil (V)	Luminance max (cd/m <sup>2</sup> )	Rendement quantique max (%)	Rendement lumineux max (lm/W)
<b>N°1</b> Eau désionisée sous ultrasons à 60°C pendant 5 mn	4,3eV à 4,5eV	9	3000	0,09	0,08
<b>N°2</b> Ethanol + eau désionisée sous ultrasons à 60°C pendant 5 mn chacun	4,7eV à 4,9eV	10,5	28000	1,45	1,34
<b>N°3</b> Acétone + éthanol + eau désionisée sous ultrasons à 60°C pendant 5 mn chacun	4,7eV à 4,9eV	10.5	25000	1,05	0,98

Comme le montrent les courbes de luminance et de rendement en fonction de la tension (figures 13a et 13b), le nettoyage de la surface de l'ITO représente une étape cruciale du procédé de fabrication des OLEDs. Il est connu [14] qu'un traitement efficace élimine une quantité non négligeable d'atomes de carbone présents à la surface de l'ITO et augmente ainsi le travail de sortie de ce dernier. Cette modification a une influence directe sur des paramètres comme par exemple la luminance : sur la figure 13a, il apparaît clairement qu'un simple nettoyage (traitement n°2) dans un bain d'éthanol sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau désionisée, s'avère satisfaisant pour augmenter la luminance d'un facteur 10 (comparé au traitement n°1) avec un rendement quantique (ou lumineux) nettement amélioré puisque l'on est passé de 0,09% à 1,45% (ou de 0,08lm/W à 1,34lm/W) au maximum (figure 13b).

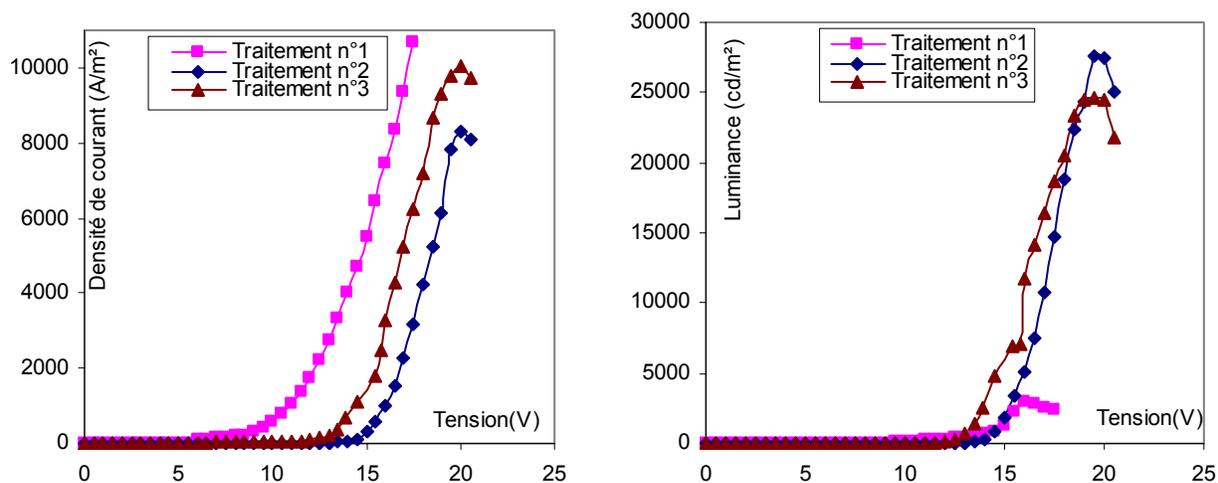


Figure 13a : Caractéristiques  $J(V)$  et  $L(V)$  pour différentes traitements de la couche d'ITO dans le cas de la structure ITO(200nm)/TPD/Alq3/Ca/Al.

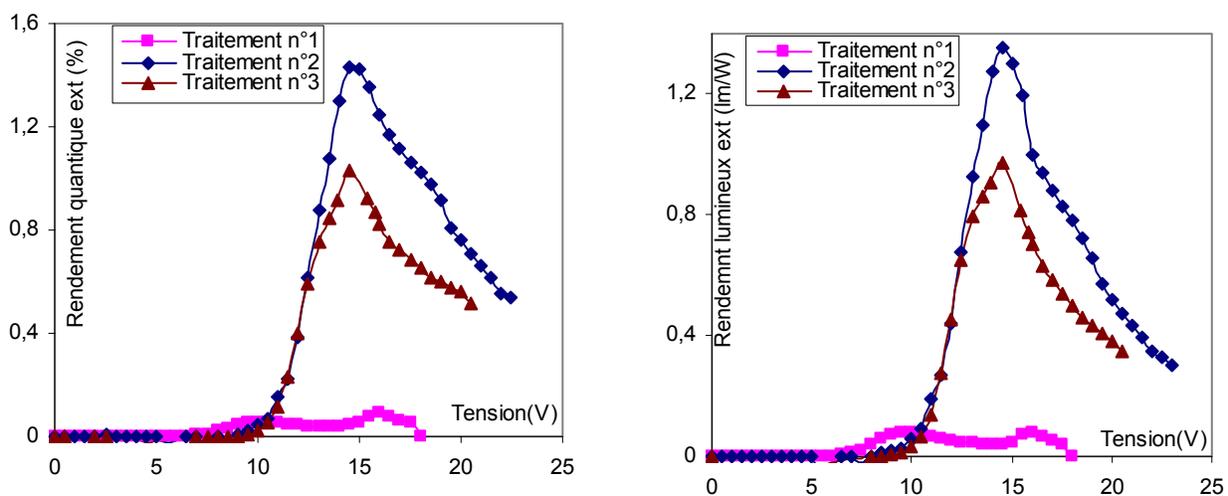


Figure 13b : Caractéristiques des rendements quantique et lumineux en fonction de la tension pour différentes traitements de la couche d'ITO dans le cas de la structure ITO(200nm)/TPD/Alq3/Ca/Al.

Par ailleurs, on a comparé des dispositifs OLED composés de couches organiques identiques mais à partir d'un ITO (déposé sur verre et nettoyé dans les mêmes conditions) de provenance différente, soit obtenu en laboratoire par notre technologie IBS, soit commercial (de chez Merck). Les performances en termes de tensions de seuil, de luminance crête et de rendement (le rendement lumineux maximum passe de 0,32lm/W à 1,34lm/W et le rendement

quantique maximum passe de 0,51% à 1,45%) sont bien meilleures lorsque l'on utilise l'ITO déposé par la technique IBS comme le montre la figure 14 (les courbes avec l'ITO commercial de chez Merck proviennent de la référence [9] issue du laboratoire).

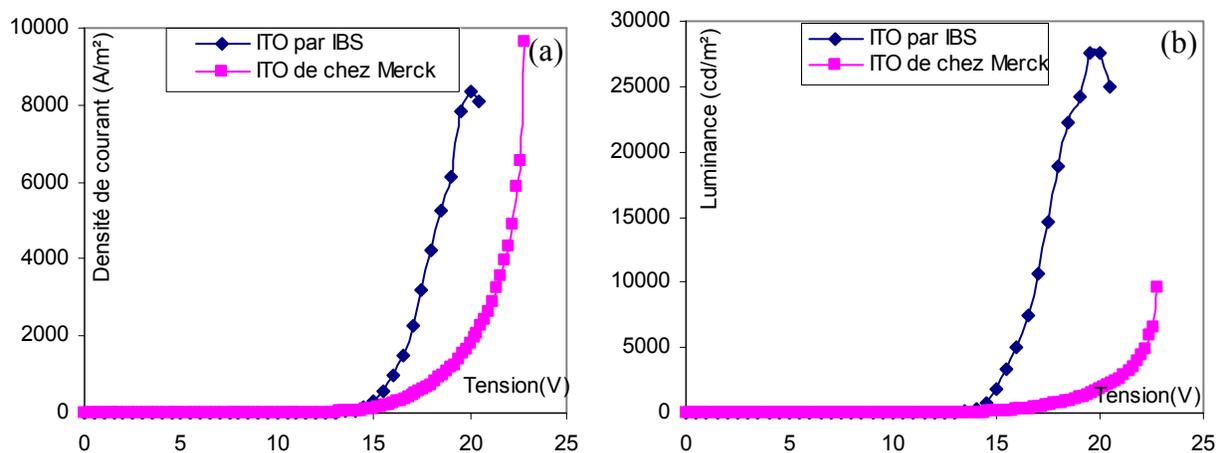


Figure 14: Caractéristiques  $J(V)$ (a) et  $L(V)$ (b) pour différentes ITO dans le cas de la structure ITO/TPD/Alq3/Ca/Al.

#### IV.2. Effet de l'Alq3 purifié sur les performances des OLEDs

Jusqu'à présent, tous les dispositifs OLED testés, ont été élaborés à base d'une couche émissive d'Alq3 non purifié dont la synthèse provient de la société Aldrich.

Dans un premier temps, nous avons étudié uniquement l'influence de la pureté du matériau émetteur (Alq3); pour cela, nous avons réalisé la structure la plus simple en configuration sandwich d'une seule couche organique d'Alq3 purifiée (ou non purifiée), insérée entre deux électrodes (ITO et Al). La purification de l'Alq3 a été effectuée à l'aide d'un four à gradient de température (modèle : Thermal Gradient Sublimer), jusqu'à 300°C sous vide secondaire. Sur la figure 15, nous avons représenté les caractéristiques  $J(V)$  et  $L(V)$  de l'Alq3 purifié et non purifié: on note que la tension de fonctionnement est sensiblement identique pour les deux diodes réalisées; par contre, le fait d'avoir purifié le matériau améliore la luminance d'un facteur 2; ceci peut être expliqué par la présence de moins d'impuretés dans l'Alq3, ce qui limite le nombre des recombinaisons non radiatives (et par conséquent augmente les recombinaisons radiatives).

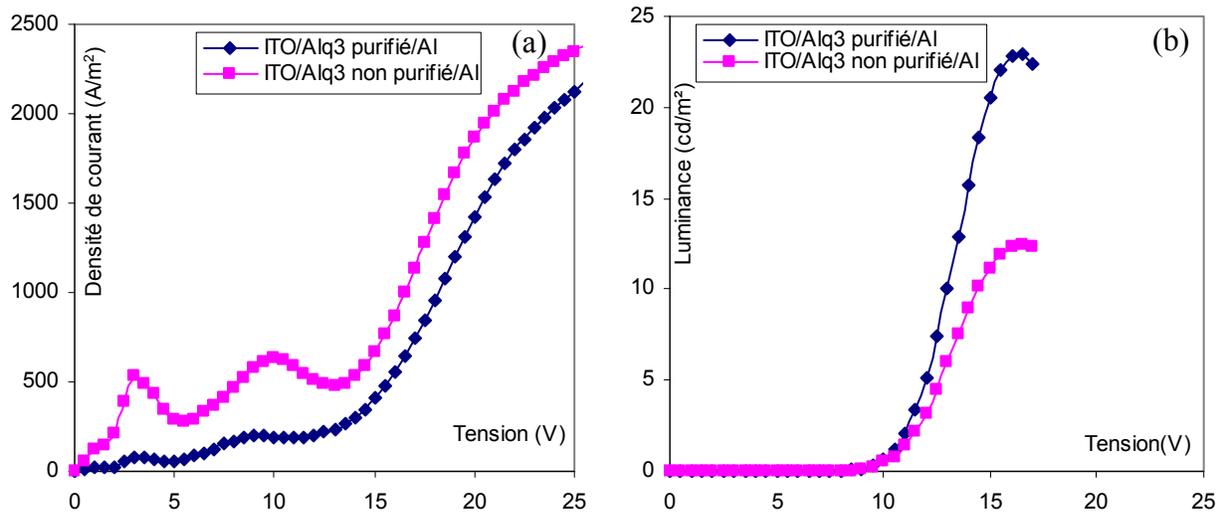


Figure 15: Caractéristiques  $J(V)$ (a) et  $L(V)$ (b) de l'Alq3 purifié et non purifié dans le cas d'une structure OLED sous sa forme la plus simple ITO/Alq3/Al.

Dans une deuxième temps, nous allons observer l'effet de l'Alq3 purifié dans le cas de la bicouche TPD/Alq3 (schéma de la figure 12) en utilisant le produit de synthèse de chez Aldrich soit sous sa forme non-purifiée, soit purifiée par sublimation en utilisant la méthode décrite précédemment. Sur la figure 16, nous présentons les caractéristiques  $J(V)$  et  $L(V)$  des deux diodes: la tension de seuil avec l'Alq3 purifié est plus faible et les luminances crêtes sont sensiblement du même ordre de grandeur (tout comme les rendements). Dans le cas de cette structure bicouche, nous n'observons plus une différence de luminance crête aussi nette que précédemment. Nous notons principalement un décalage en tension vers les potentiels croissants dans le cas de l'Alq3 non purifié, ce qui voudrait dire qu'il faut appliquer un champ électrique plus important pour obtenir un même nombre de recombinaisons radiatives. La décroissance rapide de la luminance à partir d'une tension  $V_{max}$  (où la luminance est maximale) relativement peu élevée explique la faible amélioration de la valeur de  $L_{max}$  (luminance maximale). Cette décroissance peut être corrélée à l'augmentation de la densité de courant qui générerait plus rapidement le claquage de la structure. Une étude plus approfondie en fonction de l'épaisseur des couches devra être menée par la suite.

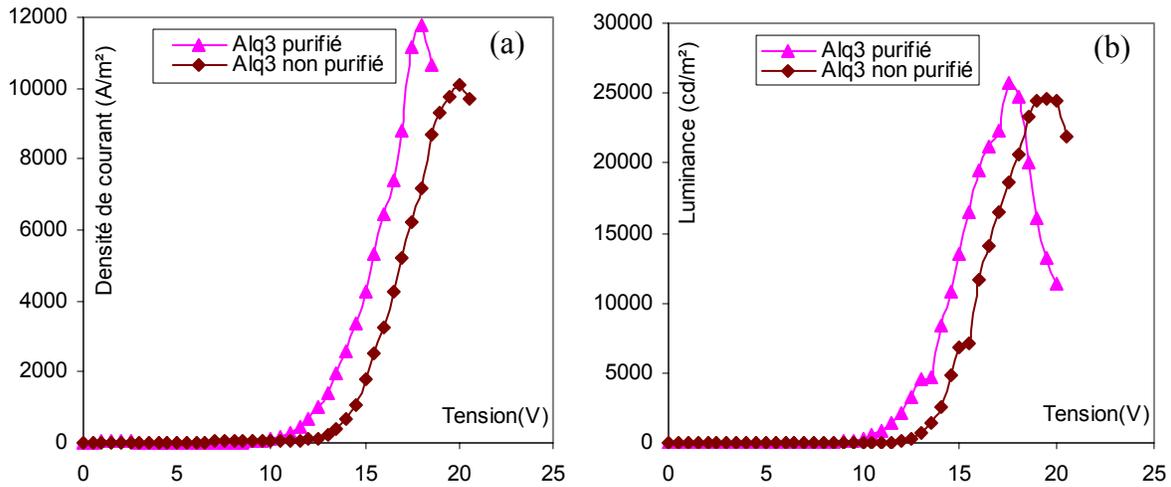


Figure 16: Caractéristiques  $J(V)$ (a) et  $L(V)$ (b) de l' Alq3 purifié et non purifié dans le cas de la structure ITO(200nm)/TPD/Alq3/Ca/Al.

#### IV .3. Les performances d'une OLED flexible (FOLED) réalisée dans notre laboratoire

Nous avons réalisé une OLED suivant la configuration de la figure 12 mais en remplaçant le substrat de verre par un substrat de PolyÉthylène Téréphtalate (PET) de 50 $\mu$ m d'épaisseur. Ce composant organique sur substrat souple a été élaboré en suivant les étapes qui ont été prédéfinies dans le cadre d'une technologie douce afin de conserver les propriétés intéressantes du PET, telles que la transparence et la flexibilité : l'ITO a été obtenu à température ambiante et nettoyé uniquement dans un bain d'éthanol. De plus, nous avons montré que dans ces conditions de dépôt et de traitement de l'ITO, les caractéristiques d'électroluminescence pouvaient être améliorées. Ainsi les valeurs de la luminance (figure 17a) et du rendement (figure 17b) obtenues à partir de la structure optimisée PET (50 $\mu$ m)/ITO (200nm)/TPD (40nm)/Alq3 (60nm)/Ca/Al constituent des résultats tout à fait satisfaisants et à l'état de l'art pour des structures flexibles [15-16-17-18-19-20-21] (se reporter à l'annexe A) : nous avons obtenu une luminance crête de 12000 cd/m<sup>2</sup> à une tension de 19V (6000 cd/m<sup>2</sup> à 16V et encore 200 cd/m<sup>2</sup> à 10V) et un rendement lumineux maximum de l'ordre de 1 lm/W à une tension de 10V (ou un rendement en courant maximum de 4 cd/A à 14V). Ces bonnes performances sont une preuve supplémentaire de la qualité des interfaces et en particulier celles PET/ITO et ITO/TPD visées par cette étude.

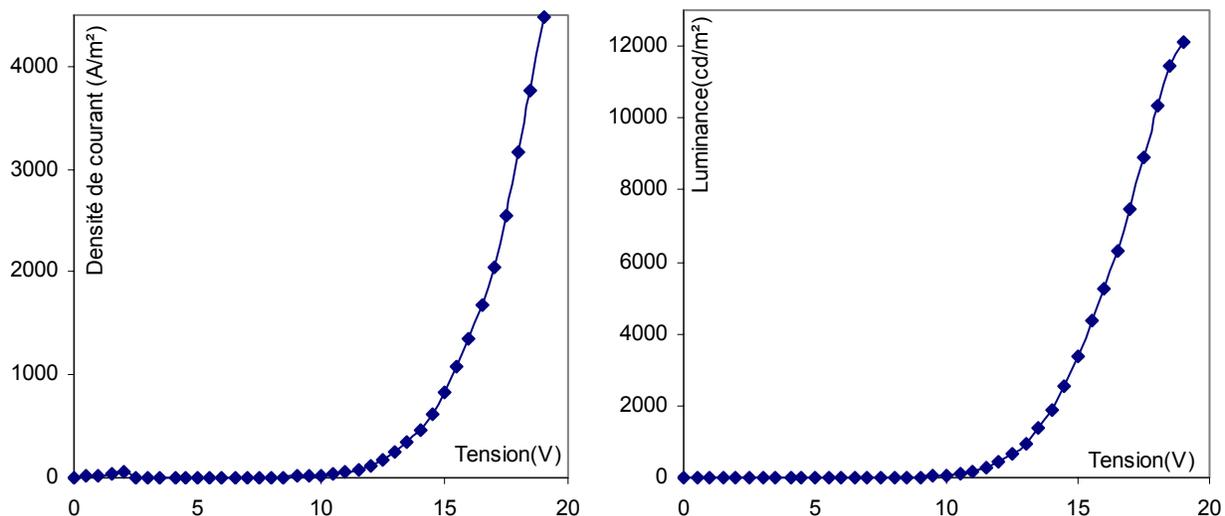


Figure 17a: Caractéristiques  $J(V)$  et  $L(V)$  dans le cas de la structure PET ( $50\mu\text{m}$ )/ITO (200nm)/TPD (40nm)/Alq3 (60nm)/Ca/Al.

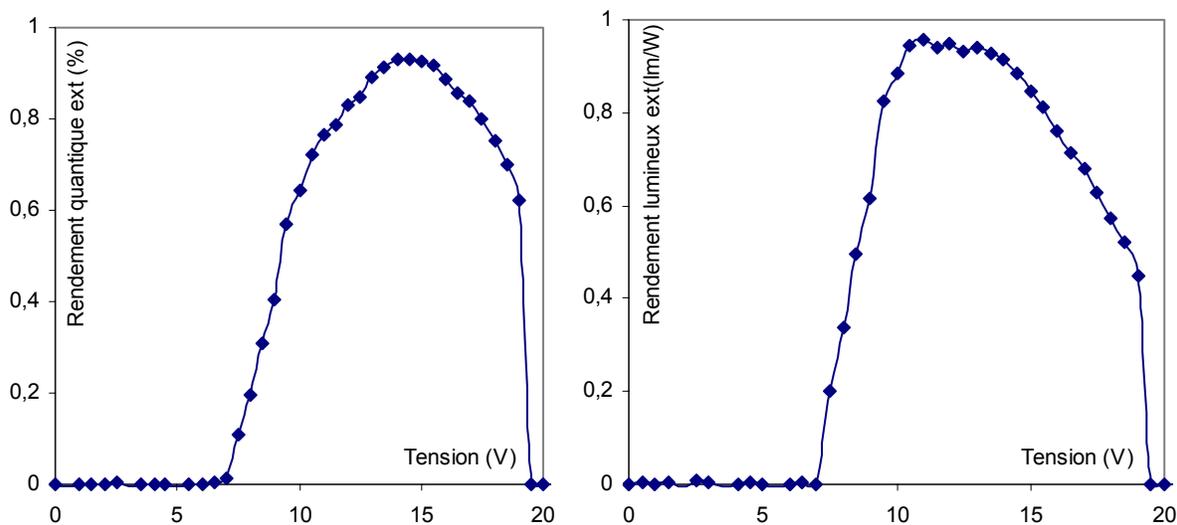


Figure 17b : Caractéristiques des rendements quantique et lumineux en fonction de la tension dans le cas de la structure PET ( $50\mu\text{m}$ )/ITO (200nm)/TPD (40nm)/Alq3 (60nm)/Ca/Al.

Par ailleurs, si l'on compare ces performances à celles obtenues à partir d'une structure identique mais réalisée sur un substrat de verre (figure 13a et 13b: traitement n°2), on obtient d'une part des tensions de fonctionnement moins importantes (on est passé de 7V à 10V), et d'autre part, des rendements maximums légèrement plus faibles dans le cas d'une structure réalisée sur un substrat plastique de type PET. Par contre pour une tension de 10V, les rendements (quantique et lumineux) sont respectivement 12 fois et 16 fois plus élevés (figure 18) pour les diodes réalisées sur PET. Là encore nous pouvons être satisfaits de ce résultat car le substrat PET (comparé au substrat de verre) est, d'une part plus rugueux et, d'autre part, perméable à l'eau et autres contaminants ; cela pourrait éventuellement modifier les propriétés de surface de l'ITO et altérer plus rapidement les diodes.

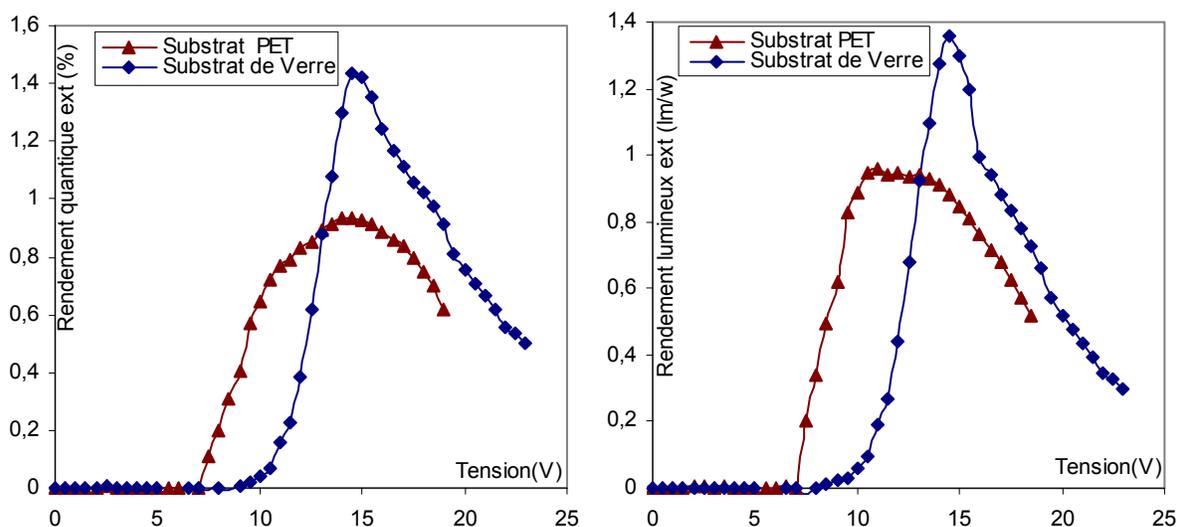
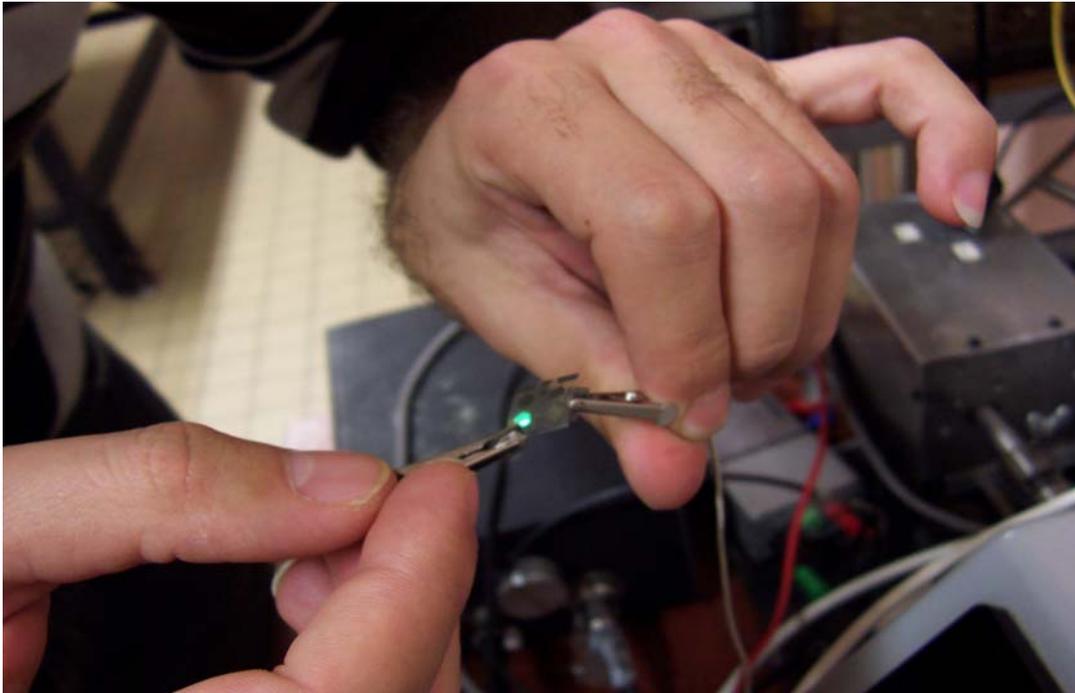


Figure 18 : Caractéristiques des rendements quantique et lumineux en fonction de la tension, pour différents types de substrat dans le cas de la structure ITO (200nm)/TPD (40nm)/Alq3 (60nm)/Ca/Al.

Pour finaliser cette étude, nous avons photographié une FOLED (figure 19) à l'air ambiant: cela valide tout un ensemble de procédés technologiques dans l'élaboration d'une OLED sur un substrat souple.



*Figure 19 : Travail d'équipe : Wassim aux manettes, Mahmoud derrière l'objectif sans oublier l'homme qui gère la tension...*

### **Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] P.E. Burrows, S.R. Forrest and M.E. Thompson  
Prospects and applications for organic light-emitting devices  
Current Opinion in Solid State & Materials Science 2 (1997) 236-243
- [2] J.Zhao, S. Xie, S. Han, Z. Yang, L. Ye and T. Yang  
A bilayer organic light-emitting diode using flexible ITO anode  
Phys. Stat. Sol. 184 (2001) 233-238
- [3] J.S. Lewis and M.S. Weaver  
Thin film permeation barrier technology for flexible organic light-emitting devices  
Topics in Quantum Electronics 7 (2003) 1-13.
- [4] Y. Yank, Q. Huang, A.W. Metz, J. Ni, S. Jin, T.J. Marks and M.E. Madsen  
High-performance organic light-emitting diodes using ITO anodes grown on plastic by room-temperature ion-assisted deposition  
Adv. Mater. 16 (2004) 321-324.
- [5] Z.Y. Xie, Y.Q. Li, F.L. Wong and L.S. Hung  
Fabrication of flexible organic top-emitting devices on steel foil substrates  
Materials Science and Engineering B 106 (2004) 219-223.
- [6] P.E. Burrows, G.L. Graff, M.E. Gross, P.M. Martin, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett, J.J. Brown, D. Fogarty and L.S. Sapochak  
Gas permeation and lifetime tests on polymer-based barrier coatings  
Proceedings of the SPIE Annual Meeting 8 (2000) 1-9.
- [7] C. M. Bouche-Wietzke,  
Synthèse et caractérisation de polymères électroluminescents,  
Thèse d'Université, Université PARIS VII, (1999).
- [8] I. D. Parken,  
Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes,  
J. Appl. Phys. 75 (1994), 1656.
- [9] D. Troadec,  
Conduction à l'élaboration et à la caractérisation de diodes électroluminescentes organiques,  
Thèse de l'Université de Limoges n°59 (2001).
- [10] T. P. Nguyen,  
Interfaces in organic and polymer light emitting diodes,  
Recent Res. Devel. Polymer Science, 6, 43, (2002).

- [11] R. Antony,  
Réalisation et Caractérisation Optoélectroniques de Diodes Electroluminescentes à base de Polymères Electroactifs et de Matériaux Moléculaires déposés avec l'Assistance d'un faisceau d'ion,  
Thèse de l'Université de Limoges n°22 (1998).
- [12] T. P. Nguyen and P. Destruel,  
Electroluminescent devices based on organic and conjugated polymers, in organic and polymeric light Emitting diodes,  
American Scientific Publishers (01-2003).
- [13] J. S. Kim, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, F. Cacially,  
Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical and morphological properties and the device performance,  
J. Appl. Phys. 84, (1998) 12.
- [14] K. Sugiyama, H. Ishü, H. Ouchi, K. Seki,  
J. Appl. Phys. 87, 295 (2000).
- [15] H. Kim, J. S. Horwitz, G. P. Kushto, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey,  
Indium tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition for organic light-emitting diodes,  
App. Phys. Lett. 79 (2000) 284-286
- [16] Furong Zhu , Keran Zhang, Bee Ling Low, Shuang Fang Lim, Soo Jin Chua,  
Morphological and electrical properties of indium tin oxide films prepared at a low processing temperature for flexible organic light-emitting devices,  
Materials Science and Engineering B85 (2001) 114–117
- [17] Huyntaek Lim, Won-Jei Cho, Chang-Sik Ha, Shinji Ando, Young-Kee Kim, Chung-Hoo Park and Kwanghee Lee,  
Flexible Organic Electroluminescent Devices Based on Fluorine-Containing Colorless Polyimide Substrates,  
Adv. Mater. 14 (2002) 1275-1279
- [18] Chang Chun, Wang Li-Duo, LI Yang, Duan Lian, Qiu Yong,  
Flexible Substrates with Polyimide Buffer Layers for Organic Light-Emitting Diodes,  
Chin. Phys. Lett. Vol. 21, No. 4 (2004) 744
- [19] F.L. Wong, M.K. Fung, S.W. Tong, C.S. Lee, S.T. Lee,  
Flexible organic light-emitting device based on magnetron sputtered indium-tin-oxide on plastic substrate,  
Thin Solid Films 466 (2004) 225– 230

[20] Yu Yang, Qinglan Huang, Andrew W. Metz, Jun Ni, Shu Jin, Tobin J. Mark E. Madsen, Antonio DiVenere, and Seng-Tiong Ho, High-Performance Organic Light-Emitting Diodes Using ITO Anodes Grown on Plastic by Room-Temperature Ion-Assisted Deposition, *Adv. Mater.* 16 (2004) 321-324

[21] Shih-Nan Lee, Shih Feng Hsu, Shiao Wen Hwang, Chin H. Chen, Effects of substrate treatment on the electroluminescence performance of flexible OLEDs, *Current Applied Physics* 4 (2004) 651–654



## ***CHAPITRE IV***

*Méthodes de caractérisations diélectriques des interfaces dans des dispositifs OLEDs et de la mobilité dans le cas de l'Alq3*

## ***I Introduction***

L'amélioration des performances des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) passe par une meilleure compréhension des mécanismes de transport et d'injection des charges au niveau des interfaces électrodes / films organiques. Plusieurs analyses (propriétés électriques, optiques, de surfaces) peuvent être utilisées pour caractériser les OLEDs ; la technique d'impédance spectroscopique employée par certains auteurs [1-4] semble bien adaptée pour décrire la structure interne de ces composants et rendre compte du comportement des interfaces. Par exemple, elle permet d'évaluer les résistances de contact, côtés anode et cathode, qui jouent un rôle prépondérant sur les performances des OLEDs.

Dans un premier temps, nous nous proposons de passer en revue des résultats expérimentaux obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance appliquée à des OLEDs, avec l'un des matériaux les plus utilisés comme couche émettrice : Alq3 (tri(8 – hydroxyquinoline) aluminium), inséré entre deux électrodes métalliques (ITO et Al). Puis dans un second temps, à partir des mesures de permittivité diélectrique, nous avons tenté de séparer la contribution de la composante continue due à l'existence de quelques charges libres résiduelles du comportement purement diélectrique dû aux charges liées. Ainsi, nous avons extrait la composante de la conductivité à l'aide de la représentation de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence pour estimer la mobilité des porteurs libres au sein du matériau; ce paramètre mobilité représente une des caractéristiques les plus pertinentes pour choisir les matériaux entrant dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques ; en effet, c'est la mobilité qui conditionne, en grande partie, le transport des charges.

## II Description des dispositifs utilisés pour la technique de spectroscopie d'impédance complexe et les mesures diélectriques

### II.1 Description du banc expérimental de mesures diélectriques

Le banc de mesure (figure 1) pour les caractérisations diélectriques est composé principalement de:

- un analyseur d'impédance HP 4284A (pont RLC) fonctionnant dans la gamme de fréquences de 20 Hz à 1 MHz, relié aux deux électrodes de l'échantillon. Le niveau de l'oscillateur en tension est réglable entre 1mV et 2V et il est possible de superposer une tension continue.
- un multimètre Keithley MX 579 relié à un thermocouple (de type Chromel / Alumel) dont l'extrémité est en contact avec le support de l'échantillon.
- un ordinateur équipé d'une interface de type IEEE 488 permettant de piloter les appareils de mesure (analyseur d'impédance et multimètre).
- une cellule de mesure dans laquelle est inséré l'échantillon (figure 2a) ; ce dernier est pris en sandwich entre deux électrodes (Al et ITO) afin de former un condensateur plan (figure 2b). Le procédé de fabrication des échantillons est identique à celui décrit dans le chapitre III pour les OLEDs.

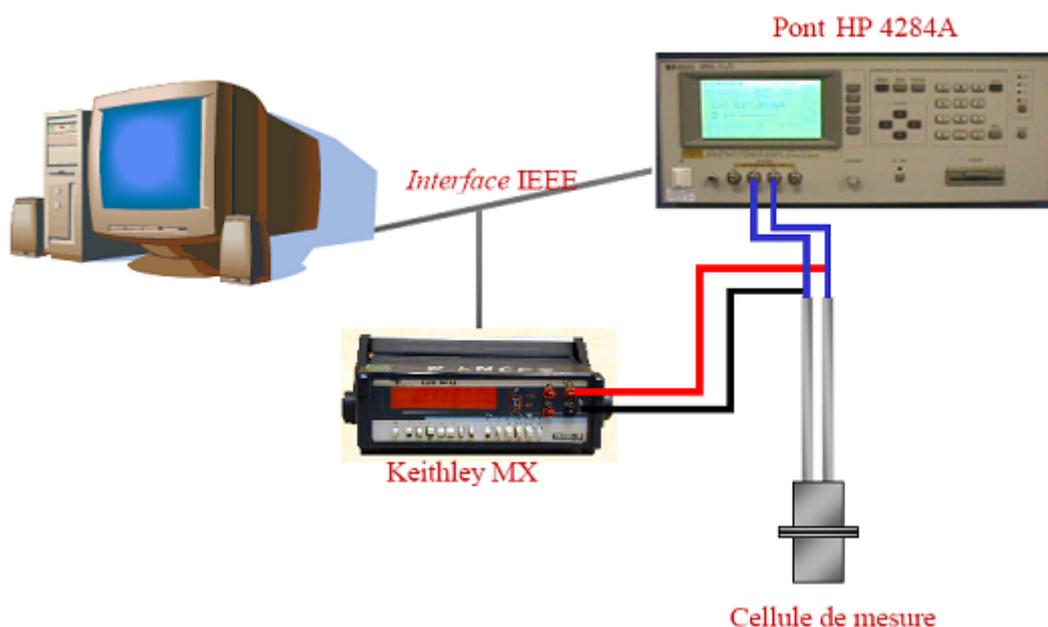


Figure 1 : Banc de caractérisation diélectrique

Les deux électrodes de test du pont HP qui vont servir simultanément à appliquer un champ électrique alternatif et continu, sont directement reliées à la cellule de mesure (par câble avec fiches BNC) et un pontage avec un fil d'argent est réalisé entre la cellule et chacune des deux électrodes (inférieure et supérieure) de l'échantillon. Le contact ponctuel sur l'échantillon est obtenu par collage à l'aide d'une résine époxy chargée à l'argent ; ce procédé est très utilisé en microélectronique.

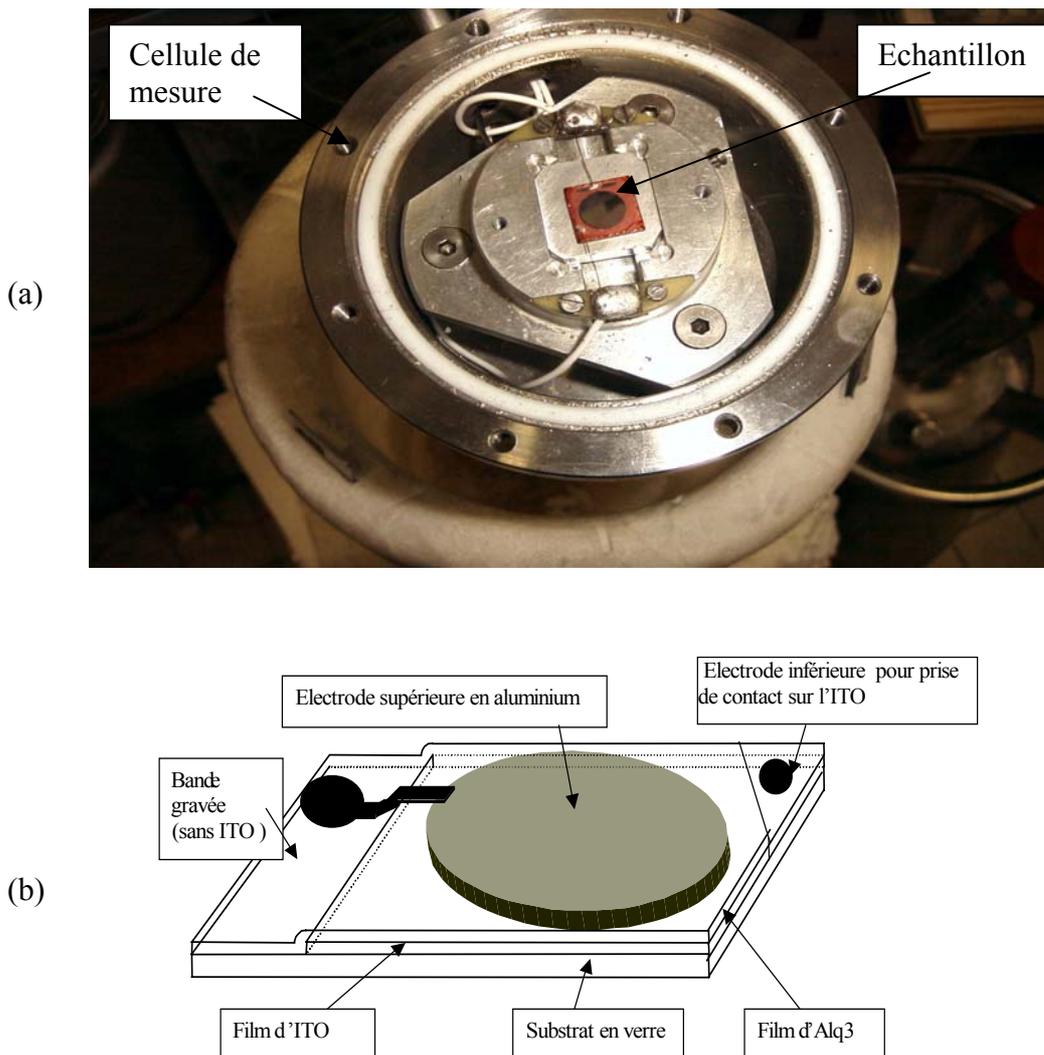


Figure 2 : (a) Position de l'échantillon à l'intérieur de la cellule de mesure.  
(b) Vue en perspective de la structure de l'échantillon.

Dans le cas où l'on effectue des mesures en fonction de la température (entre 90K et 300K), l'échantillon est enfermé à l'intérieur d'une enceinte étanche en acier inoxydable ; celle-ci est plongée dans un réservoir d'azote liquide. Pendant la descente et la remontée en température, une circulation d'azote gazeux est nécessaire à l'intérieur de la cellule pour

éviter tout risque d'oxydation ou de condensation de la vapeur d'eau. La mesure de la température de l'échantillon est assurée par un thermocouple Chromel-Alumel placé le plus près possible de l'échantillon et relié à l'autre extrémité à un multimètre ; la valeur de la différence de potentiel du thermocouple est convertie en température à l'aide d'un programme qui utilise des approximations polynomiales. L'ensemble de ce dispositif est entièrement piloté par un ordinateur via une carte GP-IB ; un programme d'acquisition développé dans le laboratoire permet de sauvegarder les valeurs sur l'ensemble des fréquences balayées pour chaque température et chaque tension de polarisation fixées. Ainsi l'acquisition des données nous permettra de représenter par exemple la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, paramétrée en température (entre 90K et 300K) et pour une tension de polarisation donnée (entre 0V et 7V).

## II.2 Principe de la mesure de spectroscopie d'impédance et interprétation du diagramme d'Argand

Comme nous l'avons déjà vu les mesures d'impédance ont été effectuées avec le pont RLC (HP4284A); cet analyseur d'impédance dispose de deux schémas électriques équivalents correspondant à un mode parallèle (une résistance  $R_p$  en parallèle avec une capacité  $C_p$ ) et à un mode série (une résistance  $R_s$  en série avec une capacité  $C_s$ ). Nous avons choisi la représentation parallèle qui est la mieux adaptée pour la mesure de nos échantillons (faibles capacités). Ainsi, en mesurant une capacité ( $C_p$ ) en parallèle avec une résistance ( $R_p$ ), on accède facilement aux parties réelle et imaginaire de l'impédance par les relations suivantes :

$$\operatorname{Re}(Z) = \frac{R_p}{(1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2)} \quad \text{et} \quad \operatorname{Im}(Z) = \frac{-\omega R_p^2 C_p}{(1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2)}$$

Toutefois, il est trop élémentaire de représenter un diélectrique réel par un circuit parallèle ( $R_p//C_p$ ) dans lequel  $R_p$  serait une simple résistance. Comme nous le verrons ultérieurement, il existe d'autres types de représentation par un circuit équivalent [5] pour rendre compte du comportement d'un diélectrique.

L'impédance électrique  $Z(\omega)$  d'un échantillon pris en sandwich entre deux électrodes métalliques est donnée par le rapport de la tension sinusoïdale appliquée ( $U=U_0 \exp(j\omega t)$ ) sur

le courant sinusoïdal résultant ( $I = I_0 \exp(j(\omega t + \Phi))$ ). On désigne par  $Z(\omega) = Z' - jZ''$ , l'impédance électrique à une fréquence déterminée: c'est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe (figure 3) par sa partie imaginaire ( $\text{Im}(Z) = -Z''$ ) en fonction de sa partie réelle ( $\text{Re}(Z) = Z'$ ).

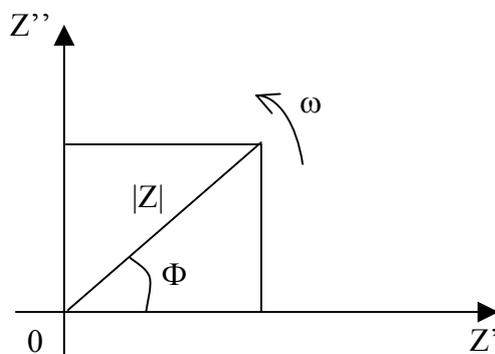


Figure 3 : Lorsque la fréquence  $\omega$  varie, l'extrémité du vecteur impédance  $Z$  écrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié.

Par ailleurs, l'impédance n'est pas la seule représentation possible de la réponse d'un matériau à un courant alternatif; d'autres grandeurs peuvent être utilisées comme l'admittance ( $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$ ), la permittivité ( $\epsilon(\omega) = 1/j\omega C_0 Z(\omega)$  où  $C_0$  est la capacité de la cellule à vide), le modulus ( $M(\omega) = j\omega C_0 Z(\omega)$ ).

Dans le formalisme de spectroscopie d'impédance, il est coutumier de représenter non seulement les mesures d'impédance par le diagramme d'Argand (ou la représentation de Cole et Cole :  $Z'' = f(Z')$ ), mais aussi, par  $Z' = f(\omega)$  et  $Z'' = f(\omega)$ .

Sur la figure 4, nous donnons le schéma électrique qui est généralement retenu pour représenter le système électrodes – matériau. Le comportement caractéristique de ce schéma électrique équivalent est décrit par un demi-cercle parfait dans le diagramme d'Argand : la valeur minimale de  $\text{Re}(Z)$  (à haute fréquence) correspond à la résistance  $R_s$  et la valeur maximale de  $\text{Re}(Z)$  (à basse fréquence) représente la somme de la résistance  $R_p$  avec la résistance  $R_s$ . On définit aussi un temps de relaxation  $\tau$  qui est égal au produit  $R_p C_p$  ( $\tau = R_p C_p$ ); ainsi, en utilisant le diagramme d'Argand et la relation  $\omega_{\max} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{R_p C_p}$  (pulsation pour laquelle la partie imaginaire de  $Z$  est maximale), on peut déterminer les valeurs numériques des résistances et des capacités introduites dans le schéma électrique équivalent.

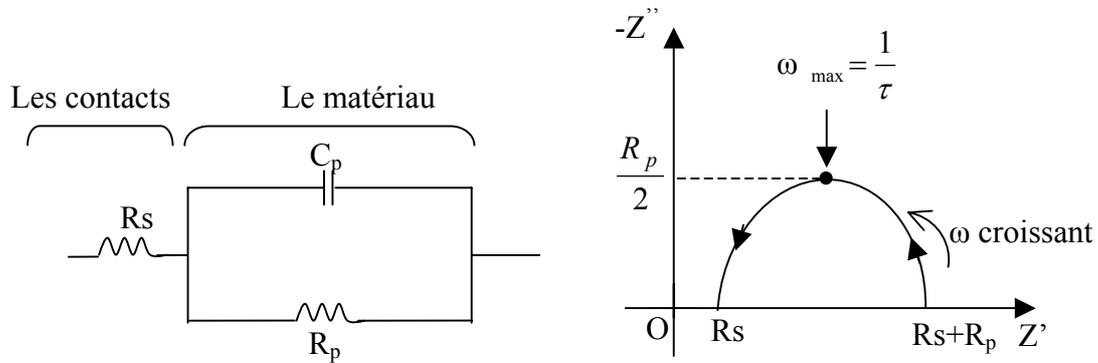


Figure 4 : Représentation du comportement caractéristique du schéma électrique composé d'une résistance  $R_s$  en série avec une résistance  $R_p$  qui est en parallèle avec une capacité  $C_p$ .

### III Caractérisation de dispositifs électroluminescents par la technique de spectroscopie d'impédance

Lors de cette étude, nous nous proposons, d'une part, de caractériser par la technique de spectroscopie d'impédance des structures à base d'Alq3 (insérées entre deux électrodes métalliques : Al et ITO) en fonction de la tension de polarisation et de la température, et d'autre part, de déterminer la résistance de contact pour chaque interface électrode/couche active de la structure proposée.

#### III.1 Analyse par spectroscopie d'impédance de la structure ITO / Alq3(100nm) / Al

##### III.1.1 Etude en fonction du champ électrique

Sur la figure 5, nous avons représenté la courbe  $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ , paramétrée en fréquence et ce pour différentes tensions. On note que l'on obtient pour chaque valeur de la tension, un arc de cercle unique; la valeur minimale de  $\text{Re}(Z)$  (à haute fréquence) est sensiblement égale à  $40\Omega$  et correspond à la résistance de contact  $R_s$  due aux interfaces ITO/Alq3 et Al/Alq3. La valeur maximale de  $\text{Re}(Z)$  (à basse fréquence) représente la somme de la résistance à travers la couche active ( $R_p$ ) avec la résistance de contact ( $R_s$ ) ; connaissant la valeur de  $R_s$ , on peut en déduire la valeur de  $R_p$ . Ainsi, on constate sur ces courbes que la résistance  $R_p$  diminue rapidement avec l'augmentation de la tension de polarisation, ce qui signifie que l'application d'une tension élevée (supérieure ou égale à 7V) permet au mieux le transport des charges dans le volume de la couche émissive. De plus, la valeur de la capacité de la structure demeure sensiblement constante sous champ électrique, ce qui permet de négliger la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'Alq3 et conduit à un modèle électrique à une seule couche. On peut ainsi modéliser la structure ITO/Alq3/Al par un circuit électrique équivalent (figure 5) qui est défini par une résistance ( $R_s$ ) en série avec un circuit RC parallèle (une résistance  $R_p$  en parallèle avec la capacité de la couche  $C_p$ ). Cette représentation électrique ne présentant pas d'effet capacitif en série avec le circuit proposé, enlève tout doute sur l'existence d'une lame d'air entre l'Alq3 et une des deux électrodes.

Maintenant, si nous représentons (figure 6) les variations de la résistance  $R_p$  en fonction de la tension  $V$  en échelles logarithmiques, nous obtenons en première approximation une loi linéaire du type  $R_p \propto V^{-m}$  avec  $m$  correspondant à la pente de la droite (et aussi  $R_p \propto V/J$ ). Ce comportement peut ainsi être rattaché à la forme d'un courant qui suit

une loi du type TCL (« Trapped Charge Limited Current », pour courant limité par les pièges)

[6] [7] de la forme  $J \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}$  (où  $d$  est l'épaisseur du film) avec  $m \geq 1$  selon que tous les

pièges du matériau (distribués suivant une loi exponentielle) sont plus ou moins remplis : lorsque la couche active contient des pièges dus à des défauts de structures, une grande partie des porteurs injectés sont piégés et le nombre de porteurs libres diminue, ce qui limite le courant.

Néanmoins, si l'on regarde d'un peu plus près la caractéristique de la figure 6, on constate que le tracé n'est pas rigoureusement une droite. En effet, le déplacement des porteurs est en réalité limité par différents phénomènes [8] ce qui conduit à faire intervenir à la fois l'effet de la charge d'espace et la dépendance de la mobilité avec des paramètres comme le champ électrique (ou la température)[9] ; par conséquent des améliorations peuvent être proposées pour la loi TCL. En effet si on reprend l'expression générale de la densité de courant en négligeant le terme de diffusion, on a :  $J = qn\mu E$  (où  $n$  représente la concentration des porteurs,  $\mu$  la mobilité et  $E = V/d$  le champ électrique) ; de plus, si on suppose que la mobilité n'est pas constante par rapport au champ électrique, la densité de courant ne suivra plus une loi en  $V^{m+1}$  comme nous l'avons établi précédemment mais dépendra des variations de  $\mu$  avec la tension électrique.

La mobilité dans les matériaux organiques est généralement faible; cela est dû principalement aux distances de sauts qui sont importantes ainsi qu'à un effet de piégeage des porteurs dans le matériau. Ainsi dans le paragraphe IV de ce chapitre nous étudierons les effets de la température et du champ électrique sur la mobilité.

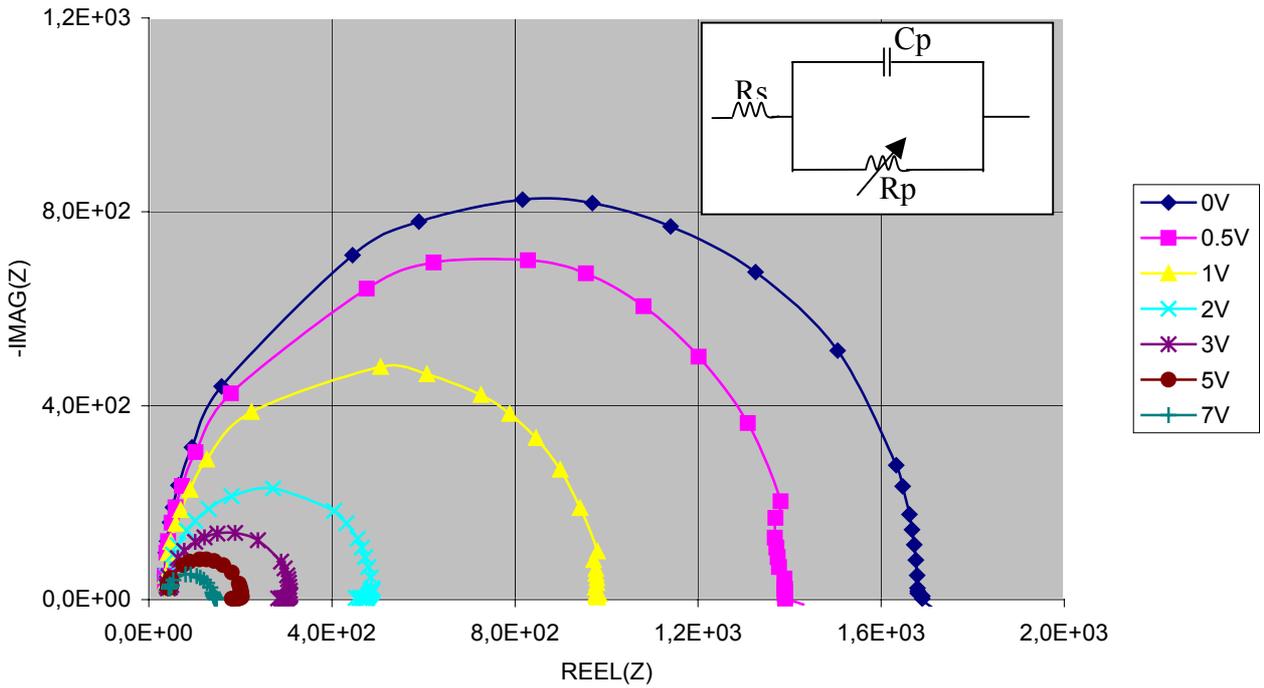


Figure 5 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de sa partie réelle pour la structure ITO/Alq3/Al, paramétrée en tension.

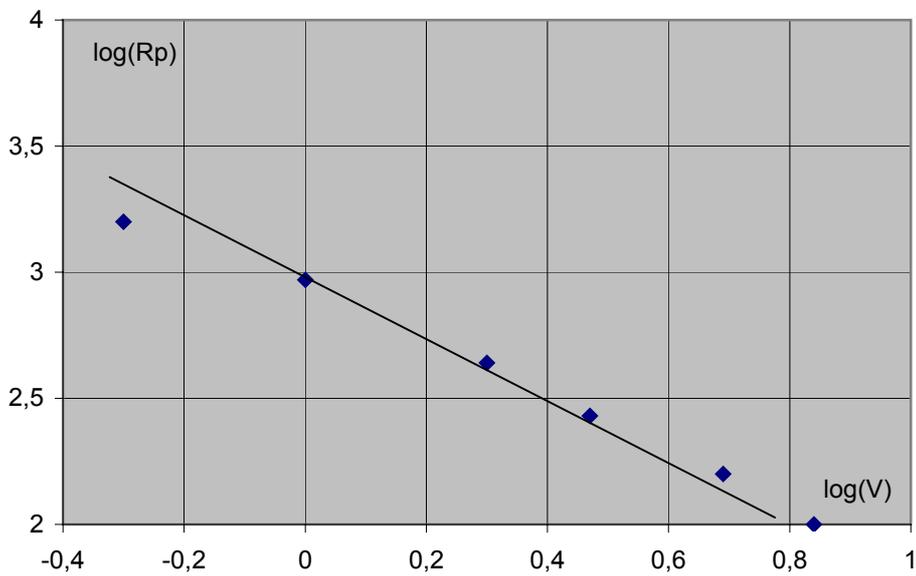


Figure 6 : Evolution de la résistance  $R_p$  en fonction de la tension de polarisation en échelles logarithmiques.

### III.1.2 Etude en fonction de la température

Sur la figure 7, nous avons représenté de façon similaire à l'étude précédente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle pour différentes températures et sans polarisation continue superposée. Sur tout le domaine de températures étudié ( $100\text{K} < T < 293\text{K}$ ), nous obtenons un seul demi-cercle pour chaque température ; lorsque la température augmente, chaque demi-cercle voit son diamètre diminuer, ce qui fait penser à un processus thermiquement activé. Pour confirmer ce résultat nous avons représenté pour six températures, les variations de la partie réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (figure 8 et 9) ; ces courbes font apparaître une fréquence de relaxation (fréquence qui correspond au maximum du pic de relaxation) différente pour chaque température, de plus chaque fréquence doit vérifier la relation  $f_r = \frac{1}{2\pi R_p C_p}$  déduite de l'équation  $\omega_{\max} \tau = \omega_{\max} RC = 1$  que nous avons vue précédemment, avec  $\omega_{\max} = 2\pi f_r$ . La variation thermique de la fréquence de relaxation peut présenter un comportement de type Arrhénius ( $f_r = f_0 \exp(-E_a/kT)$  où  $E_a$  correspond à l'énergie d'activation du phénomène responsable de la relaxation) puisque la fréquence de relaxation augmente avec la température comme le montre la figure 9.

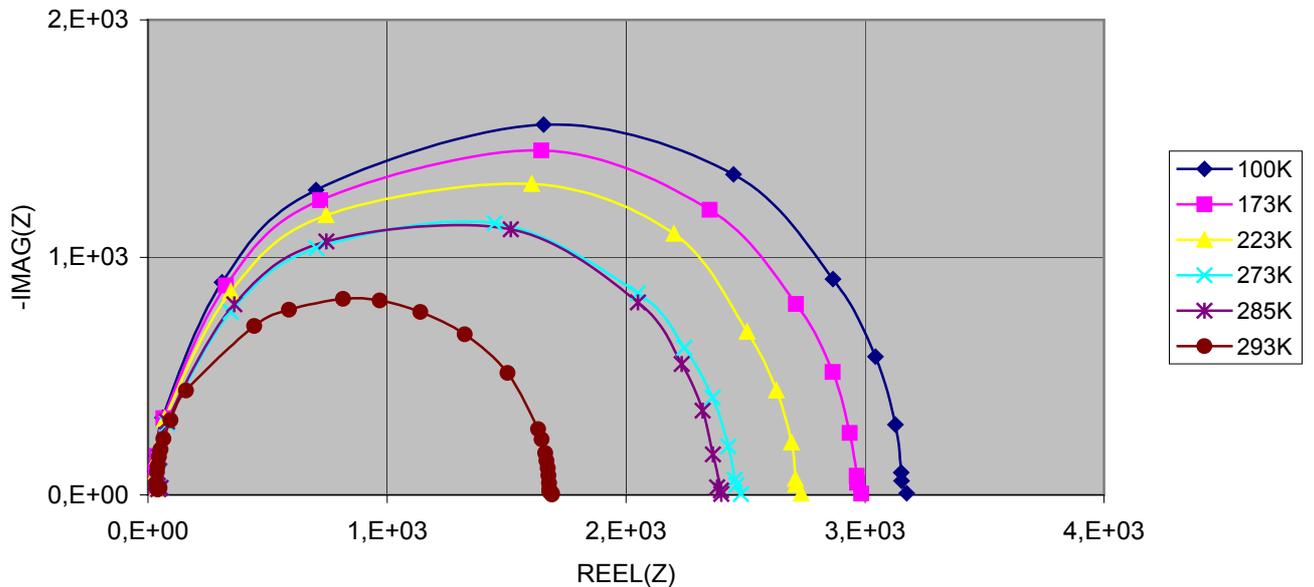


Figure 7 : Diagramme d'Argand pour la structure ITO/Alq3/Al, paramétré en température.

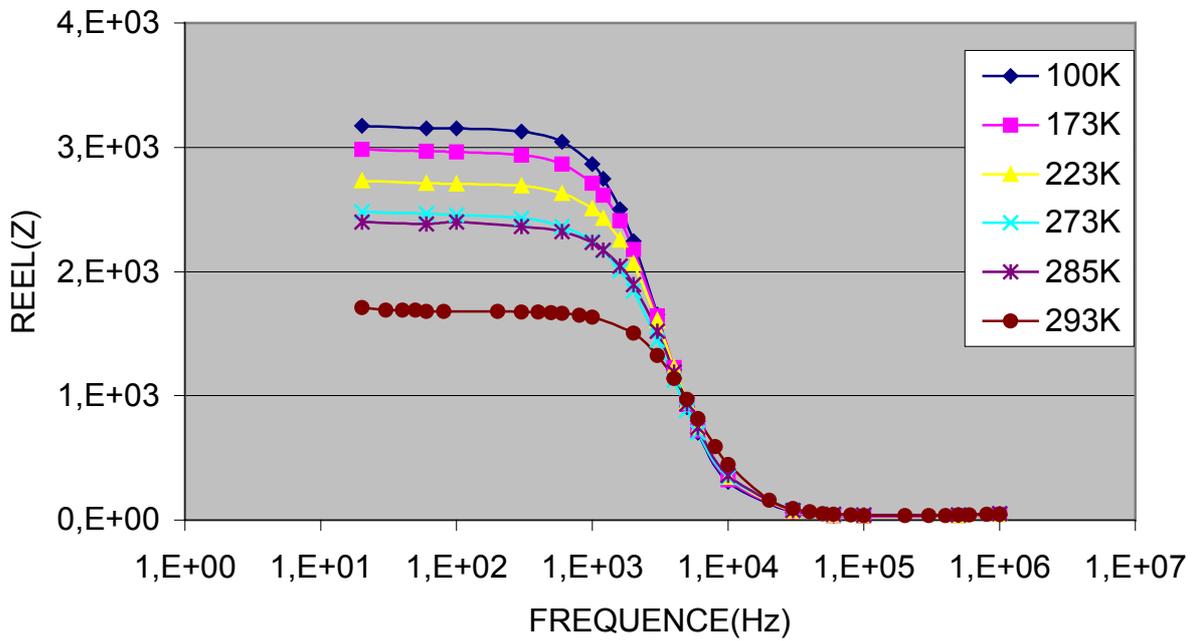


Figure 8 : Evolution de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures et sans polarisation de la structure ITO/Alq3/Al.

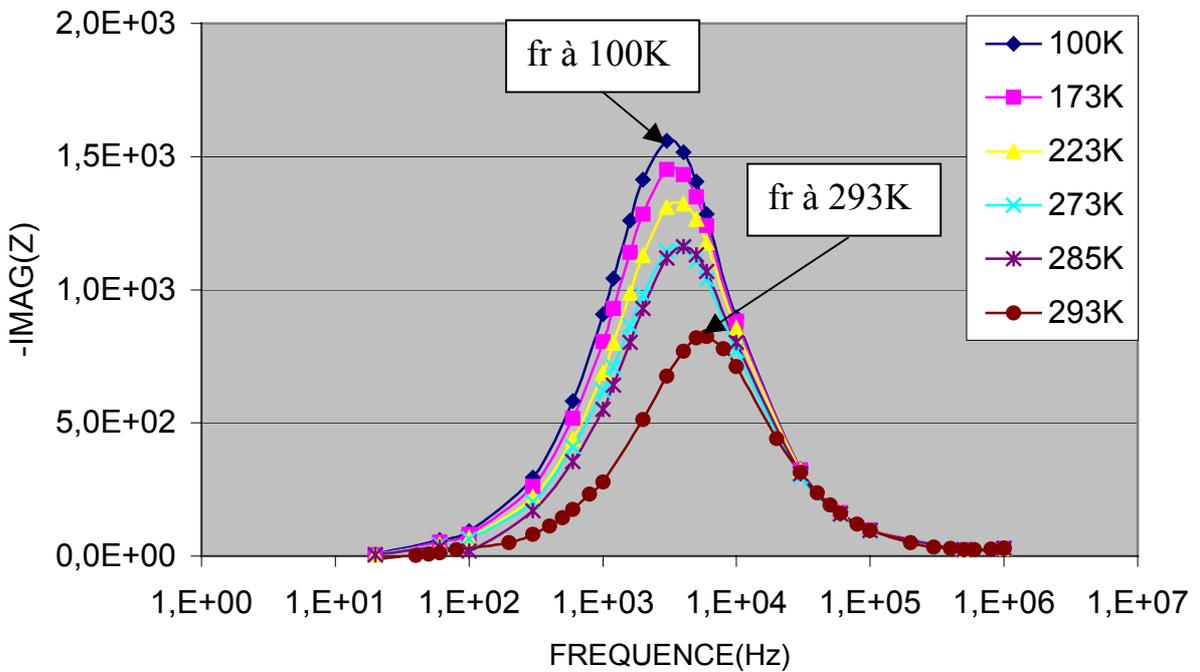


Figure 9 : Evolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures et sans polarisation de la structure ITO/Alq3/Al.

### III.2 Détermination de la résistance de contact de la structure ITO/ Alq3(100nm) /Al

Nous avons remarqué, à hautes fréquences, l'existence d'une valeur minimale de la partie réelle de l'impédance ; cette valeur de l'ordre de  $40\Omega$  correspond à la résistance de contact pour l'ensemble de la structure (et impliquant par conséquent les deux interfaces). De nombreux auteurs [1-3] ont observé cette résistance de contact et l'ont attribuée au contact côté anode (côté de l'injection des trous : ITO / couche émissive). Pour notre part, nous avons essayé de séparer la contribution de cette résistance du côté de l'anode de celle du côté de la cathode. Nous avons ainsi comparé les structures ITO/Alq3/ITO et Al/Alq3/Al ; cette comparaison laisse apparaître (figure 10) une résistance de contact de l'ordre de  $60\Omega$  pour la structure ITO/Alq3/ITO, alors que pour la structure Al/Alq3/Al elle est de l'ordre de  $20\Omega$  ; cela tend à indiquer que la résistance de contact de la structure ITO/Alq3/Al est due en grande partie à la résistance d'interface côté anode (ITO), mais qu'elle demeure relativement faible ce qui permet de ne pas altérer drastiquement les performances des diodes.

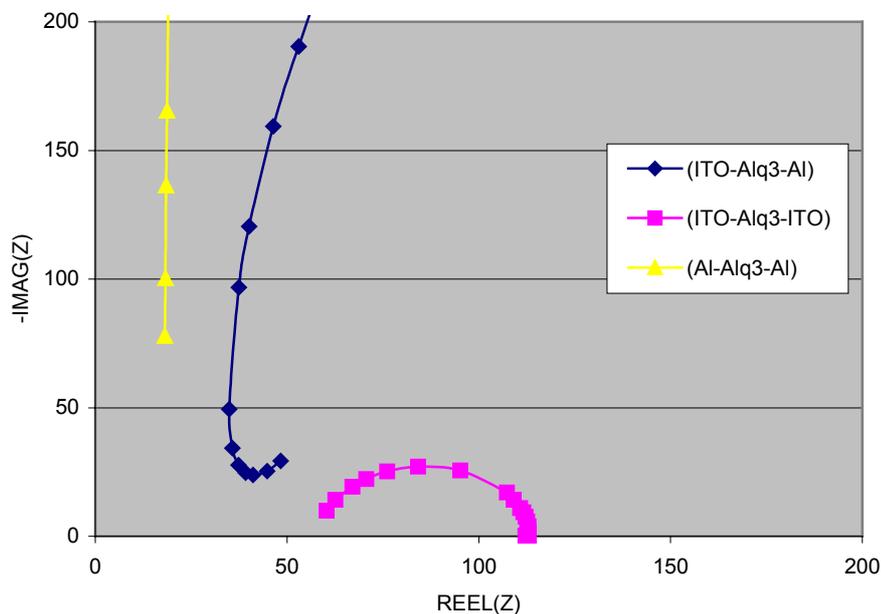


Figure 10: Représentation de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de sa partie réelle pour trois configurations différentes à une tension de polarisation de 0V.

### III.3 Analyse par spectroscopie d'impédance de la structure ITO/ PEDOT(80nm) / Alq3(100nm) /Al

Nous avons inséré dans la structure précédente une couche de PEDOT / PSS (poly (3,4 – éthylénedioxythiophène) dopée au poly (styrene sulfonate)) entre l'anode (ITO) et le film d'Alq3 ; cette couche a pour effet d'obtenir une meilleure injection des trous dans les couches organiques. Sur la figure 11, nous avons représenté la partie  $\text{Im}(Z)$  en fonction de la partie  $\text{Re}(Z)$ . Cette représentation ne fait plus apparaître un demi-cercle exact mais par contre un demi-cercle aplati, pour lequel on ne peut plus proposer le schéma électrique vu précédemment pour la structure ITO/Alq3/Al. Dans ce cas, on peut admettre qu'il existe plusieurs mécanismes de relaxation associés à plusieurs de temps de relaxation [10] (se reporter à l'annexe B sur l'étude du comportement d'un diélectrique réel). De plus si l'on compare l'évolution de la valeur de la résistance de volume  $R_p$  (obtenue du côté des basses fréquences en ayant retranché la résistance de contact  $R_s$ ) à celle de la structure précédente (sans PEDOT), on constate qu'elle a bien diminué quelle que soit la tension de polarisation (par exemple, à 0V, on est passé de 1,7k $\Omega$  à 200 $\Omega$ ), alors que la résistance  $R_s$  de contact (obtenue du côté des hautes fréquences) reste inchangée (de l'ordre de 40 $\Omega$ ); cela signifie sans doute que la couche de PEDOT / PSS facilite l'injection des trous de l'ITO vers la couche d'Alq3.

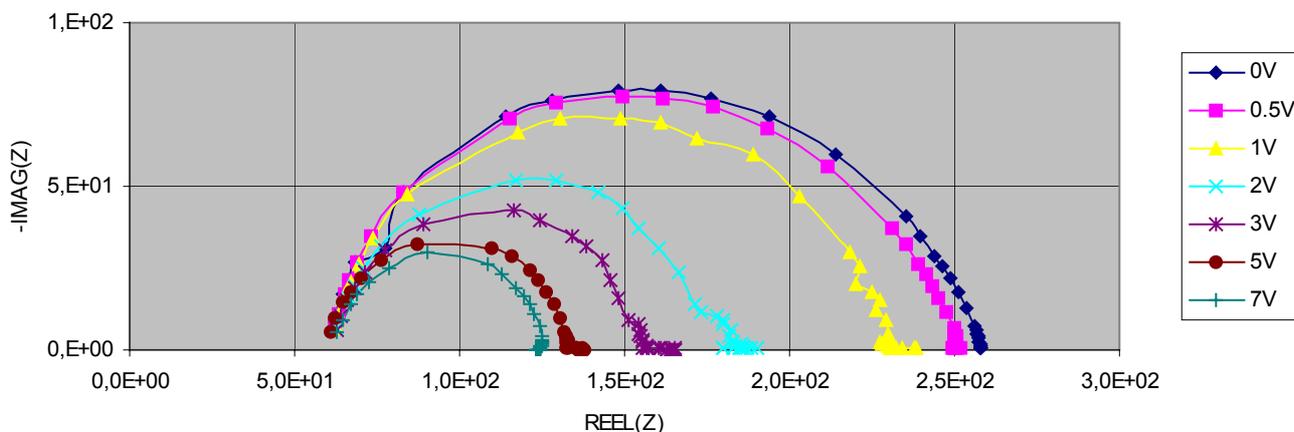


Figure 11 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de sa partie réelle pour la structure ITO/PEDOT/Alq3/Al, paramétrée en tension.

### III.4 Analyse par spectroscopie d'impédance de la structure

#### ITO/TPD (40nm)/Alq3(100nm) /Al

Maintenant si l'on remplace la couche de PEDOT / PSS dans la structure précédente par une couche de transport de trous (TPD : N, N'-diphényl – N, N' – (3 – méthylphényl) – 1, 1' – biphényl – 4, 4' – diamine), dans ce cas (figure 12), la valeur de la résistance  $R_p$  devient très élevée (de l'ordre de  $120\text{k}\Omega$ ) et demeure relativement constante sur tout le domaine de tensions de polarisation étudié (0V à 7V) : on peut alors considérer que la couche de TPD très résistive peut confiner les porteurs à l'interface TPD/Alq3 pour donner lieu à une augmentation des recombinaisons radiatives et par conséquent, de la luminance.

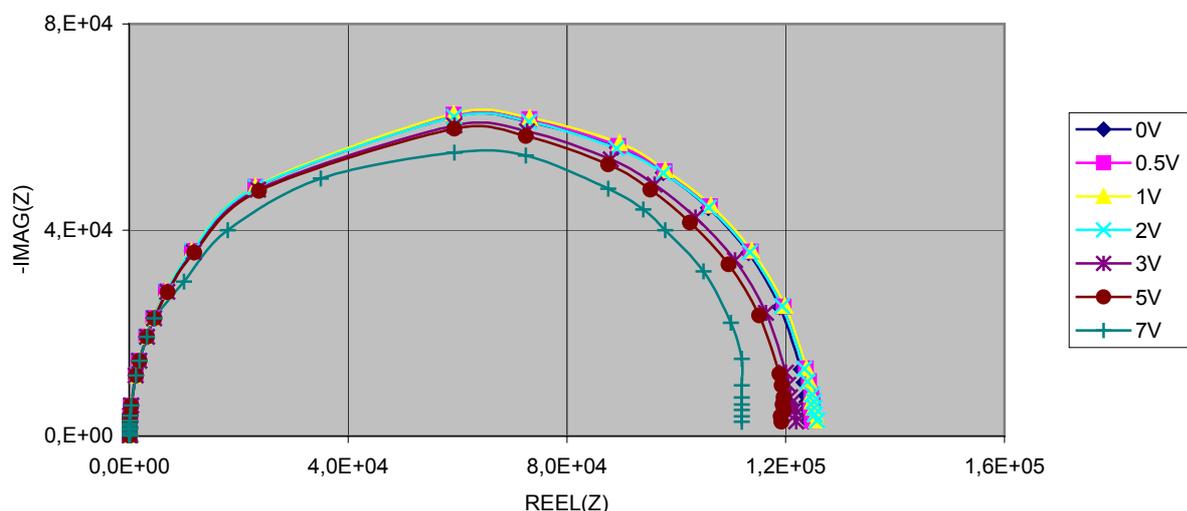


Figure 12 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de sa partie réelle pour la structure ITO/TPD /Alq3/Al, paramétrée en tension.

L'ensemble de ces résultats est en parfait accord avec ceux qui ont été obtenus dans le cas de mesures de courant et de luminance en fonction de la tension pour des structures électroluminescentes identiques [13]: la couche de PEDOT permet de diminuer les tensions de fonctionnement et la couche de TPD permet d'augmenter la luminance.

## IV Détermination de la mobilité dans l'Alq3 [12]

Généralement, la mobilité est obtenue par des méthodes soit de temps de vol [13], soit par effet de champ [14] ; dans le premier cas, le procédé consiste à éclairer un échantillon inséré entre deux électrodes (dont une est transparente) pendant un court laps de temps et à créer un paquet de porteurs en excès que l'on fait dériver dans un champ électrique pour mesurer le temps mis par les porteurs pour transiter d'une électrode vers l'autre. Cette expérience nécessite un appareillage sophistiqué; de plus le temps que l'on mesure doit être inférieur à la durée de vie des porteurs créés. Dans le deuxième cas, la mobilité est déduite des caractéristiques  $I(V)$  d'un transistor à effet champ (TEC). On mesure la mobilité soit dans le régime linéaire soit dans le régime de saturation du TEC. La mobilité est obtenue à partir du calcul de la pente de la caractéristique  $I(V)$  dans chacun des deux régimes (la pente étant proportionnelle à la valeur de la mobilité). Cette méthode exige un procédé de photolithographie pour réaliser le canal du transistor à l'échelle micrométrique.

Ici nous nous proposons de déterminer la mobilité par une méthode plus simple basée sur une analyse diélectrique. Ainsi, à partir des données précédentes (paragraphe III-1) exprimées dans le formalisme d'impédance, nous avons représenté ces mêmes données par une autre grandeur qui est la permittivité et elle est liée à l'impédance par la relation  $Z(\omega) \propto 1/i\omega\epsilon(\omega)$ . Ce nouveau formalisme permet de tracer par exemple la partie imaginaire ( $\epsilon''$ ) et la partie réelle ( $\epsilon'$ ) de la constante diélectrique en fonction de  $\omega$  (qui correspond à la pulsation ou à la fréquence par abus de langage) ou bien la représentation  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  paramétrée en fréquence.

Cette dernière représentation conduit à un demi-cercle parfait dans le modèle classique de l'absorption dipolaire de Debye (DDA) [15] ; cette étude correspond aux phénomènes de relaxation diélectrique liés à l'orientation des dipôles soumis à l'excitation produite par un champ électrique alternatif. En fait, les résultats expérimentaux (figure 13) ne montrent pas un demi-cercle exact [16] (mais modifié du côté des basses fréquences) pour chaque tension de polarisation (ou chaque température). Ainsi nous avons montré que les courbes  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  révélaient l'existence de plusieurs phénomènes qui sont responsables de l'absorption diélectrique. On peut alors envisager le cas d'un diélectrique avec des charges libres résiduelles et des charges liées ; la conductivité résultante fait alors intervenir deux composantes, l'une associée à des porteurs libres (par exemple quelques électrons de la bande

de conduction), et l'autre associée aux pertes diélectriques d'origine dipolaire (l'origine des dipôles est due à des électrons piégés [6]).

Par ailleurs, à l'aide de diverses représentations ( $J=f(V)$  et  $\varepsilon''=f(\omega)$ ), nous discuterons du comportement de la mobilité en fonction du champ électrique et de la température, puis nous évaluerons la valeur de la mobilité des porteurs impliqués dans les mécanismes de transport au sein de l'Alq3.

#### IV.1 Analyse d'un diélectrique avec des charges libres résiduelles et des charges liées :

Nous avons représenté (figure 13) la partie imaginaire de la permittivité ( $\varepsilon''$ ) en fonction de sa partie réelle ( $\varepsilon'$ ) dans le cas de la structure ITO/Alq3/Al. Les courbes ( $\varepsilon''$ ) = f( $\varepsilon'$ ) paramétrées en tension ne font pas apparaître un demi-cercle comme observé dans la théorie de Debye mais présentent la forme tracée sur la figure 13; pour interpréter ces caractéristiques, il faut donc considérer au sein de l'Alq3 des charges libres résiduelles et des charges liées. Dans ce cas, les charges libres vont générer une conductivité  $\gamma_0$ , et la partie imaginaire de la permittivité aura une composante supplémentaire [10] liée à ces charges telle que  $\varepsilon''_{libres} = \gamma_0 / \omega$ , avec  $\gamma_0$  indépendant de la fréquence.

On peut noter que  $\varepsilon''_{libres}$  croît vers les très basses fréquences, ce qui se traduit par un terme perturbateur dans la valeur de la résultante mesurée  $\varepsilon''$  et à condition que  $\gamma_0$  ne soit pas infiniment petit.

L'autre composante de la partie imaginaire de la permittivité, liée aux pertes diélectriques qui sont associées au déplacement des porteurs liés (principalement d'origine dipolaire) est donnée par le modèle de Debye décrit en annexe B :  $\varepsilon''_{dipolaire} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$  où  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\infty$  sont respectivement les permittivités absolues limites à très basses fréquences et à très hautes fréquences.

Finalement, la permittivité diélectrique peut alors s'écrire :

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon' - i(\varepsilon''_{dipolaire} + \varepsilon''_{libres})$$

Et, en utilisant les équations de la théorie de Debye (équations déterminées dans l'annexe B), la permittivité est donnée par la relation suivante:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= (\varepsilon' - i\varepsilon'')_{\text{dipolaire}} - i\varepsilon''_{\text{libres}} \\ &= \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} - i \frac{\gamma_0}{\omega} \\ \varepsilon &= \left[ \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \right] - i \left[ \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\gamma_0}{\omega} \right]\end{aligned}$$

où la partie imaginaire de la permittivité est:

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\gamma_0}{\omega} \quad (1)$$

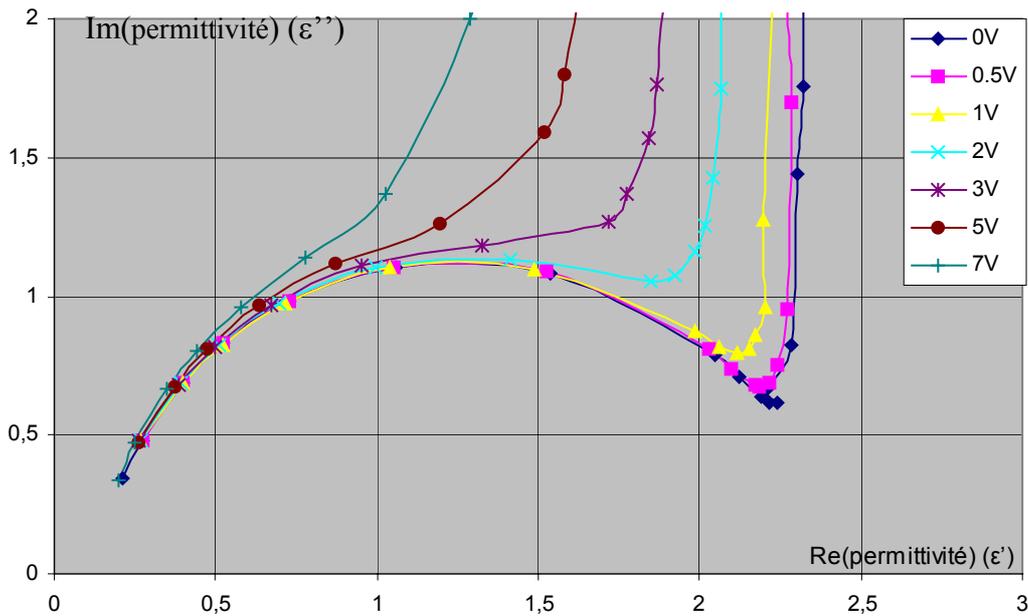


Figure 13 : Représentation de la partie imaginaire de la permittivité complexe en fonction de sa partie réelle pour la structure ITO/Alq3/Al, paramétrée en tension.

Pour séparer les pertes dues aux charges libres des pertes diélectriques d'origine dipolaire, nous avons représenté schématiquement, sur les figures 14a, le tracé de  $\log \varepsilon''$  en fonction du logarithme de la fréquence. Cette représentation permet de distinguer facilement la conductivité alternative associée à la relaxation dipolaire de la conductivité continue  $\gamma_0$ .

En effet, de la relation (1), on peut déduire :

- pour  $\omega\tau \ll 1$  :  $\varepsilon'' = \varepsilon_I'' \approx \frac{\gamma_0}{\omega}$  (région I de la figure ci-dessous)

$$\Rightarrow \log \varepsilon_I'' = \log \gamma_0 - \log \omega \quad (2)$$

- pour  $\omega\tau \gg 1$  :  $\varepsilon'' = \varepsilon_{II}'' \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\omega\tau}$  (région II de la figure ci-dessous)

$$\Rightarrow \log \varepsilon_{II}'' = \log \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\tau} - \log \omega \quad (3)$$

- pour  $\omega\tau = 1$  :  $\varepsilon'' \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} + \gamma_0\tau \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2}$ , car de façon pratique on a :

$$\gamma_0\tau \approx 10^{-18} \ll \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \approx 10^{-11}.$$

De plus, des relations (2) et (3) on peut en déduire d'une part, une pente S égale à -1 dans la représentation  $\log(\varepsilon'') = f(\log\omega)$  et d'autre part, un écart z (défini par la relation :  $z = \log \varepsilon_{II}'' - \log \varepsilon_I''$ ) égal à  $\log \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\gamma_0\tau}$ ; l'extrapolation de  $\log \varepsilon''$  à  $\log\omega = 0$  permet d'obtenir directement  $\gamma_0$ .

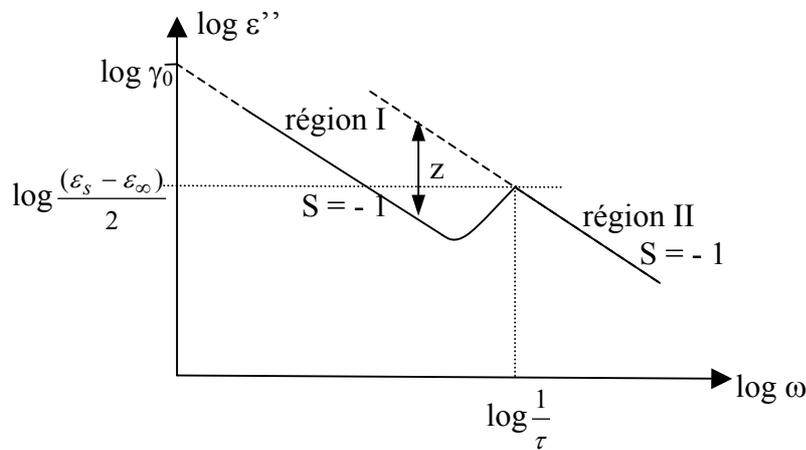


Figure 14a : Schématisation de la représentation  $\log \varepsilon''$  en fonction du  $\log \omega$ .

Ainsi à partir des courbes expérimentales qui sont représentées sur la figure 14b, on observe de façon très distincte deux régions (I et II), pour tout le domaine de polarisation étudié (de 0V à 7V). Dans la région I (régime des basses fréquences), la pente du tracé  $\log \varepsilon'' = f(\log \omega)$  est égale à -1 et ceci est en parfait accord avec l'équation (2) qui isole une seule composante au niveau de la partie imaginaire de la permittivité correspondant au

mécanisme de conduction par porteurs libres ( $\gamma_0 = \omega \varepsilon''_{libres}$ ) et dans le même temps, la partie réelle de la permittivité reste constante pour le domaine des basses fréquences : le comportement de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  en fonction de la fréquence ( pour des fréquences  $<10^4$  Hz) est bien caractéristique d'une réponse électrique liée aux porteurs libres et indépendant d'une réponse purement diélectrique. De plus, lorsque la tension de polarisation V augmente, la partie imaginaire de la permittivité augmente, ce qui signifie que la composante continue  $\gamma_0$  augmente (en accord avec les résultats obtenus au paragraphe III-1-1 (figure 6) : Rp diminue quand V augmente). Ainsi, on peut déterminer  $\gamma_0$  à partir de ces courbes par extrapolation à basses fréquences ( $\log\omega=0$ ) : pour chaque tension V, on obtient une valeur de  $\gamma_0$  différente qui augmente avec V. Dans la région II (régime des hautes fréquences), on obtient un seul pic pour l'ensemble du domaine de polarisations qui correspond aux pertes diélectriques dans l'Alq3. Ce mécanisme peut être relié au modèle du double puits de potentiel ; lorsqu'un électron saute d'un site vers un autre site, le déplacement de la charge est similaire à la réorientation d'un dipôle électrique qui, dans la théorie de Debye, donne lieu à une relaxation diélectrique. Ce comportement peut donc être traité par les équations de Debye et conduit à la relaxation des porteurs de charges avec un temps de relaxation égal au temps du saut de l'électron. De plus, on peut noter que la profondeur des pièges est indépendante de la tension de polarisation V puisque le pic qui apparaît au niveau de la région II reste dans une position identique ( $\frac{1}{\tau}$  constant) lorsque l'on augmente V.

Cette analyse diélectrique va nous permettre par la suite de déterminer la valeur de la mobilité des électrons dans l'Alq3.

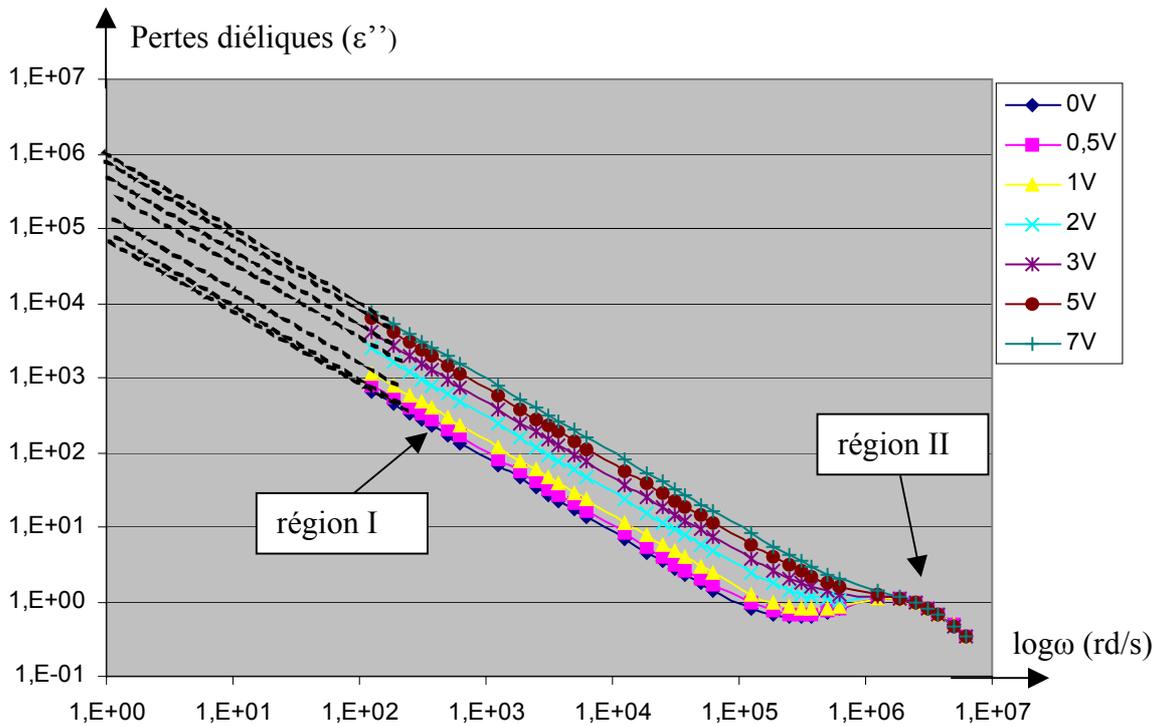


Figure 14b : Représentation des pertes diélectriques en fonction du  $\log\omega$  pour la structure ITO/Alq3/Al, paramétrée en tension.

#### IV.2 Détermination du nombre de porteur $n_0$ à partir de la caractéristique J(V)

Dans les matériaux organiques (ou isolant avec pièges), il est possible d'identifier trois régions au niveau des caractéristiques densité de courant en fonction de la tension [8] ; ces trois zones sont montrées sur la figure 15 dans le cas de la structure ITO/Alq3/Al. De façon pratique la 3<sup>ème</sup> région n'apparaît pratiquement pas car pour des tensions élevées, il se produit une dégradation de la structure: on peut simplement observer la transition du régime TCL (Trapped Charge Limited) vers le régime SCL (Space Charge Limited). Ces trois zones se décomposent de la façon suivante :

- Pour les basses tensions (zone 1), on associe la région linéaire à une loi ohmique de la

forme  $J_{\Omega} = qn_0\mu E = qn_0\mu \frac{V}{d}$ , présentant une pente égale à 1 dans la représentation

$\log J = f(\log V)$ . Dans cette relation, on a deux grandeurs inconnues qui sont  $n_0$  la densité des porteurs impliqués dans ce mécanisme de conduction ( $\gamma_0 = qn_0\mu$ ) et  $\mu$  la mobilité de ces porteurs. Cette conduction dite "ohmique" intrinsèque est générée thermiquement par les charges libres résiduelles (qui n'impliquent pas a priori les niveaux pièges) et dont la concentration reste supérieure à celle des charges injectées (V très petit : pas d'injection).

- Pour des tensions intermédiaires (zone 2), lorsque le régime ohmique est "dépassée", on a une augmentation rapide de J avec V. Cette variation est décrite par une loi en courant limité par les pièges (loi TCL) sous la forme  $J_{TCL} \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}$  : les électrons vont remplir prioritairement les pièges du matériau.

- Pour des tensions plus élevées, tous les pièges sont pleins et la densité de courant suit une loi SCL qui correspond au courant limité par la charge d'espace dans un matériau sans pièges.

Dans ce cas, la densité de courant est donnée par la relation  $J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$  ; cette loi conduit à une pente égale à 2 dans la représentation  $\log J = f(\log V)$  et doit permettre de déterminer la mobilité si la zone correspondante est bien définie du point de vue expérimental.

Pour déterminer la densité de charge  $n_0$ , on considère que le terme de mobilité qui intervient dans les lois  $J_{\Omega}$  et  $J_{SCL}$  est le même car ces valeurs de densité de courant correspondent toutes les deux à un transport sans pièges : aucun piège rempli pour  $J_{\Omega}$  et tous les pièges pleins pour  $J_{SCL}$ . Ainsi on définit la valeur  $V_{\Omega}$  qui correspond à l'intersection (point P sur la figure 15) de la loi ohmique avec la loi SCL (prolongée vers les plus basses tensions).

Finalement, la condition  $(J_{\Omega})_{V=V_{\Omega}} = (J_{SCL})_{V=V_{\Omega}}$  mène à  $V_{\Omega} = \frac{8}{9} \frac{q n_0 d^2}{\epsilon}$  et on en déduit le

nombre de porteurs  $n_0$  par la relation  $n_0 = \frac{9}{8} \frac{\epsilon}{q d^2} V_{\Omega}$

Avec  $V_{\Omega} = 1V$  (figure 15),  $\epsilon = 3,5$  et  $d = 100nm = 10^{-7}m$ , nous obtenons ainsi  $n_0$  de l'ordre de  $2.10^{22} m^{-3}$ .

Cette valeur est plus importante que celle qui a été obtenue par Burrows [17] qui en fait utilise une valeur surestimée de la mobilité (déterminée par effet de champ) pour déterminer  $n_0$  dans le régime ohmique.

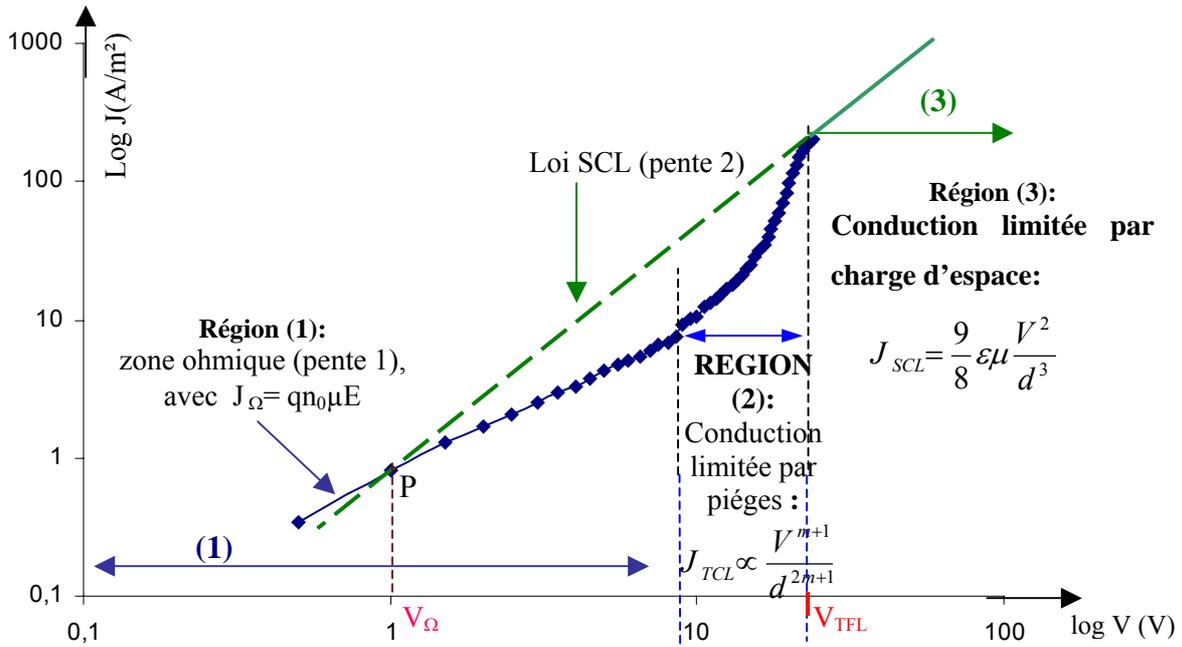


Figure 15 : Courbes de  $\log(J)$  en fonction du  $\log V$  dans le cas de pièges peu profonds et profonds.

### IV.3 Détermination de la mobilité dans l'Alq3

La mobilité est l'un des paramètres les plus pertinents pour choisir les matériaux entrant dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques. En effet, les performances de ces dispositifs dépendent des temps de réponse, et c'est la mobilité qui conditionne d'une part les recombinaisons entre les trous et les électrons (injectés respectivement à l'anode et à la cathode) dans les diodes électroluminescentes organiques et, d'autre part, l'optimisation du transport et de la collection des charges dans un dispositif photovoltaïque organique [8].

#### IV.3.1 Etude de la mobilité en fonction du champ électrique à température ambiante :

Comme nous l'avons signalé précédemment, il est possible de déterminer la conductivité continue  $\gamma_0$  à partir de la représentation des courbes  $\log \varepsilon'' = f(\log \omega)$  (figure 14) par extrapolation à basses fréquences ( $\log \omega = 0$ ). Ainsi, pour chaque tension de polarisation  $V$ , on obtient une valeur de  $\gamma_0$  qui augmente avec  $V$ ; en conséquence la mobilité augmente avec  $V$  puisqu'elle est proportionnelle à  $\gamma_0$  (la mobilité est donnée par la relation  $\mu = \frac{\gamma_0}{qn_0}$ ).

La superposition d'une tension de polarisation V aux mesures diélectriques permet alors d'étudier la variation de la mobilité avec V (ou le champ électrique):

- Pour V = 0V, l'extrapolation à  $\log\omega=0$  conduit à des pertes diélectriques de l'ordre de  $\varepsilon_r'' \approx 8.10^4$  et  $\varepsilon'' = \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \approx 7.10^{-7} F/m$  (pour simplification d'écriture, les indices r sont souvent omis, on travaille soit en permittivité relative soit absolue), et par conséquent,

$$\gamma_0 \approx 7.10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (\gamma_0 = \omega \varepsilon'')$$

La mobilité est donnée par :

$$\mu = \frac{\gamma_0}{qn_0} = \frac{7.10^{-7}}{1,6.10^{-19} \times 2.10^{22}} \approx 2.10^{-10} \text{ m}^2 / \text{V.s} = 2.10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V.s} .$$

Cette valeur de mobilité dans l'Alq3 est du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature: Zhenbo et al [18], Schigeki et al [19] ont obtenu des valeurs variant entre  $10^{-6}$  et  $5.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  en utilisant la technique de temps de vol (TFO).

- Pour V = 7V, la conductivité  $\gamma_0$  a augmenté d'un ordre de grandeur ( $\gamma_0 \approx 7.10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ). Par conséquent, la mobilité a également augmenté d'un ordre de grandeur pour passer à  $2.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

Ces résultats montrent que les charges libres présentent une mobilité qui dépend précisément du champ électrique appliqué. Ainsi, nous avons mis en évidence que la mobilité  $\mu$  augmentait avec le champ électrique et nous pouvons admettre que  $\mu$  suit une loi du type

Poole-Frenkel  $\left( \mu = \mu_0 \exp\left( \alpha E^{\frac{1}{2}} \right) \right)$  excepté dans le domaine des basses tensions comme le

montre la figure 16. Nous pouvons conclure qu'une mobilité déterminée par une technique d'effet de champ est toujours surestimée: on atteint un ordre de grandeur pour un champ électrique d'environ 1MV/cm. Un tel comportement sur la mobilité des électrons dans l'Alq3 en fonction du champ électrique a déjà été observé par W. Brütting et al [20].

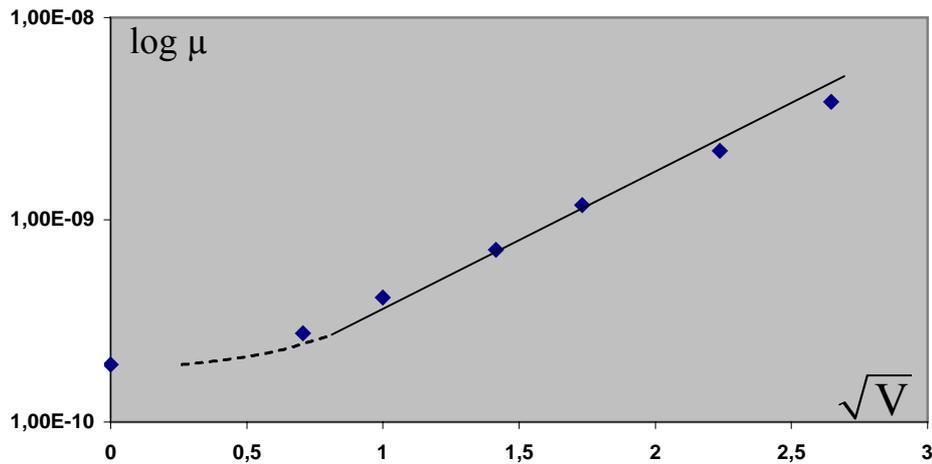


Figure 16 : Représentation du  $\log \mu$  en fonction de  $\sqrt{V}$

#### IV.3.2 Etude de la mobilité en fonction de la température et sans tension de polarisation

Sur la figure 17, nous présentons les courbes  $\log \varepsilon'' = f(\log \omega)$  paramétrées en température. Comme nous pouvons le constater sur cette figure, les pertes diélectriques  $\varepsilon''$  augmentent faiblement lorsque la température croît (de 100K à 293K) et, par conséquent, la conductivité continue  $\gamma_0$  suit la même variation que  $\varepsilon''$  avec la température. Alors nous pouvons supposer en première approximation que la conductivité  $\gamma_0$  suit une loi thermiquement activée de la forme  $\gamma_0 = \Gamma \exp\left(-\frac{U}{KT}\right)$  :  $\gamma_0$  est passé d'environ  $4.10^{-7} \Omega^{-1}m^{-1}$  (à 100K) à  $7.10^{-7} \Omega^{-1}m^{-1}$  (à 293K), ce qui correspond à une énergie d'activation  $U$  de l'ordre de 10meV; cette valeur est très faible si on doit la comparer à la profondeur des pièges (de l'ordre de 0.2eV, valeur déterminée dans la référence [6]). Ce résultat peut être expliqué de la façon suivante: lorsque les pièges dans Alq3 ne sont pas impliqués dans les mécanismes de transport comme à basse tension (zone ohmique de la caractéristique  $J(V)$ ) ou pour des tensions suffisamment élevées (zone où tous les pièges sont remplis et la densité de courant suit une loi SCL), le mécanisme de transport n'est que très faiblement activé. Il en résulte que l'on peut considérer la mobilité comme sensiblement dépendante de la température sur le domaine considéré (100K-293K).

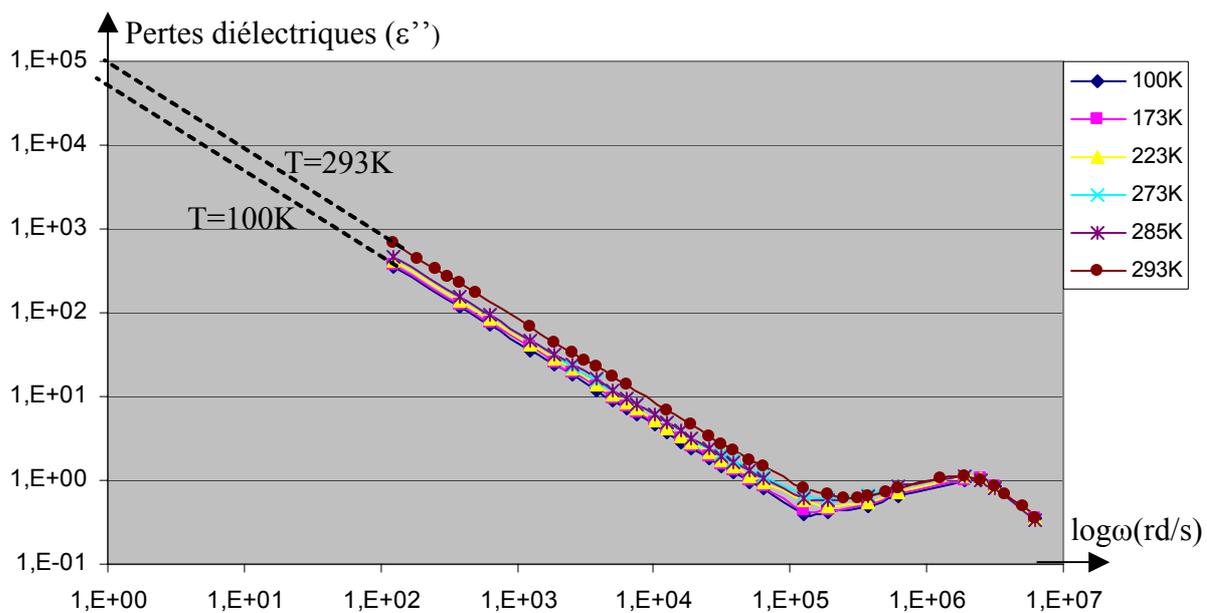


Figure 17: Représentation des pertes diélectriques en fonction de  $\log \omega$  pour la structure ITO/Alq3/Al, paramétrée en températures.

### **Références bibliographiques du chapitre IV**

- [1] H.W. Rhee, K.S. Chin, S.Y. Oh and J.W. Choi,  
Application of impedance technique to OLED,  
Thin Solid films, 363, (2000), 236-239.
- [2] M. Meier, S. Karg and W. Riess,  
Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene,  
J. Appl. Physics, 82, (1997), 1961-1966.
- [3] M.G. Harrison, J. Grüner and G.C.W. Spencer,  
Investigations of organic electroluminescent diodes by impedance spectroscopy photo-impedance spectroscopy and modulated photovoltage spectroscopy,  
Synthetic metals, 76, (1996) , 71-75.
- [4] S.H. Kim, J.W. Jang, K.W. Lee, C.E. Lee and S.W. Kim,  
Impedance spectroscopy of a poly(p-phenylene-vinylene)- based light emitting diode device,  
Solid state communications, 128, (2003) , 143-146.
- [5] A.K. Jonscher,  
Dielectric relaxation in solids,  
Chelsea Dielectric Press, London, (1983).
- [6] A. Moliton, W. Rammal, B. Lucas,  
Study of trap levels in Alq3 layers by photodipolar absorption,  
EPJ Applied Physics, (Juin 2005).
- [7] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin, M.E. Thompson,  
J.Appl.Phys., 79, (1996), 7991.
- [8] A. Moliton,  
Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants,  
Collection technique et scientifique des télécommunications,  
Springer, Paris, (2003).
- [9] J. Shen, F. So, J. Yang, J.H. Xu, V.E. Choong, H.C. Lee,  
Carrier transport in light emitting diodes  
Proceeding conf. SPIE, San Diego, 3476, (1998), 196-201.
- [10] A. Moliton,  
Applications de l'électromagnétisme dans les milieux matériels,  
Hermès, London-Paris, (2004).
- [11] D. Troadec,  
Conduction à l'élaboration et à la caractérisation de diodes électroluminescentes organiques,  
Thèse de l'Université de Limoges n°59 (2001).

- [12] A. Moliton, W. Rammal, B. Lucas,  
New method for the determination of the electronic mobility in organic materials used in optoelectronic devices,  
Europhysics letters, 72(5), P. 1-6, (2005).
- [13] Nagels P.,  
Electronic transport in amorphous semiconductors. In M.H. Brodsky, editor, Amorphous semiconductors,  
Springer, Berlin, (1985).
- [14] Sze S.M.,  
Semiconductor devices,  
J. Wiley, (1985).
- [15] Anderson J.C.,  
Diélectriques,  
Dunod, Paris, (1966).
- [16] Coelho R.,  
Physics of dielectrics,  
Elsevier, (1979).
- [17] Burrows P.E., Shen Z., Bulovic V., McCarty D.M., Forrest S.R., Cronin J.A. and Thompson M.E.,  
Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices,  
J. Appl. Phys., (1996), 79, 7991.
- [18] Zhenbo Deng, S.T. Lee, D.P. Webb, Y.C. Chan and W.A. Gambling,  
Carrier transport in thin films of organic electroluminescent materials,  
Synthetic Metals, (1999), 107, 107-109.
- [19] Schigeki Naka, Hiroyuki Okada, Hiroyoshi Onnagawa, and Yoshihisa Yamaguchi,  
Carrier transport properties of organic materials for E.L device operation,  
Synthetic Metals, (2000), 111-112, 332-333.
- [20] W. Brütting, S.Berleb, A.G. Mückl,  
Device physics of organic light emitting diodes based on molecular materials,  
Organic Electronics (2001), 2, 1-36.

## **Conclusion générale**

Les travaux que nous avons effectués ont permis d'élaborer des films d'ITO sur substrat souple pour la conception de diodes électroluminescentes organiques flexibles (FOLEDs). Ainsi, il a été possible de produire des films d'ITO sur des substrats de PolyÉthylène Téréphtalate (PET) avec la mise en place d'un procédé de dépôt par pulvérisation ionique (IBS), grâce auquel nous avons pu réaliser des couches minces (de 100nm à 300nm) à température ambiante (et sans recuit après dépôt), présentant de bonnes propriétés optique, électrique et de surface. Nous avons observé une transmission optique de 90% en moyenne dans le domaine du visible, une conductivité électrique élevée (de l'ordre de  $2 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$ ), et une rugosité de surface inférieure à 1,5nm.

Au niveau des dispositifs électroluminescents flexibles, nous avons obtenu dans le cas de la structure optimisée (PET(50 $\mu\text{m}$ )/ITO(200nm)/TPD(40nm)/Alq3(60nm)/Ca/Al), une luminance crête de 12000  $\text{cd/m}^2$  à une tension de 19V (6000  $\text{cd/m}^2$  à 16V et encore 200  $\text{cd/m}^2$  à 10V) et un rendement lumineux maximum de l'ordre de 1  $\text{lm/W}$  à une tension de 10V (ou un rendement en courant maximum de 4  $\text{cd/A}$  à 14V). De plus, si l'on compare ces performances à celles obtenues à partir d'une structure identique mais réalisée sur un substrat de verre, on a dans le cas de diodes réalisées sur un substrat de type PET, d'une part, des tensions de fonctionnement plus basses, et d'autre part, des rendements quantique et lumineux qui sont 12 fois à 16 fois plus élevés (pour une tension de polarisation de 10V)

Finalement, ces bonnes performances avec les composants FOLEDs permettent d'envisager de nouvelles architectures comme par exemple des structures inversées (dite « on top ») où le composant OLED est achevé par le dépôt d'une couche d'ITO sur une couche organique (Alq3 ou TPD) pour des applications concernant les écrans à matrice active à haute résolution. Une autre application visée par le laboratoire est la réalisation d'un dispositif photovoltaïque organique déposé sur un substrat souple où l'enjeu principal dans ces systèmes consiste à séparer et à collecter des charges photogénérées. Ainsi l'objectif sera de diminuer les résistances de contact entre les couches pour optimiser le transport et la collection des charges qui est conditionnée par la mobilité des porteurs.

Ainsi, pour déterminer la mobilité des porteurs dans l'Alq3, nous avons mis au point une procédure expérimentale basée sur des principes de diélectricité. Dans un premier temps, nous avons montré par des mesures de spectroscopie d'impédance dans le cas d'une structure OLED simplifiée ITO/Alq3/Al, que la contribution de la résistance de contact au niveau des interfaces (ITO/Alq3 et Alq3/Al) était principalement due à la résistance du côté de l'injection des trous (ITO/Alq3), mais restait relativement faible (de l'ordre de  $50\Omega$ ) pour ne pas altérer les performances des diodes. Puis dans un second temps, en utilisant la même structure que précédemment mais avec des données expérimentales exprimées dans un autre formalisme (représentation de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence), nous avons pu déterminer par extrapolation à la fréquence zéro la valeur de la mobilité des électrons dans l'Alq3 et étudier sa variation en fonction du champ électrique ( $\mu \approx 2.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  à 0V et  $\mu \approx 2.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  à 7V): cela nous a permis de démontrer que les charges libres présentent une mobilité qui dépend précisément de l'intensité du champ électrique appliqué, contrairement aux charges liées qui sont situées dans des pièges.



## ***ANNEXE A***

*Etat de l'art des performances de divers types de FOLEDs*

## Etat de l'art des performances de divers types de FOLEDS

Ce paragraphe répertorie dans le tableau ci-dessous les meilleures performances obtenues pour des OLEDs sur substrat souple toutes structures confondues. On ne pourra pas parler en terme de comparaison étant donné que les structures sont de compositions différentes et n'ont pas été soumises aux mêmes conditions d'élaboration et de caractérisation.

Ces résultats donnent cependant un aperçu quant à l'état de l'art dans le domaine des composants OLED "tout plastique" sur substrat souple et permettent de situer les travaux réalisés dans notre laboratoire.

Structure FOLED	Tension de seuil (V)	Rendement quantique max (%)	Rendement lumineux max (lm/W)	Luminance max (cd/m <sup>2</sup> )	Rendement en courant max (cd/A)	Réf. du chap. III
PET/ITO/NPB/Alq3/ MgAg	4		1,6 à 100cd/cm <sup>2</sup>	1000 à 8V		[15]
PET(50µm)/ITO/PPV(80nm)/Ca(5nm)/Ag(300nm)	5			48000 à 7,5V	5,8 à 7,5V	[16]
PI/ITO/TPD/Alq3/Al	8		1,2 à 90A/m <sup>2</sup>	500 à 14V		[17]
PET/PI(120nm)/ITO/NPB(70nm)/Alq3(50nm)/MgAg(200nm)	3			7280 à 15V	2,21 à 15V	[18]
PET/ITO/NPB(80nm)/Alq3(60nm)/MgAg(200nm)	6		1,5 à 100mA/cm <sup>2</sup>	7000 à 10V	4,1 à 8V	[19]
PET/ITO/NPB(20nm)/Alq:DIQA(50nm)/BCP(20nm)/Lif(1nm)/MgAg	5,6	1,8 à 8V	2,5 à 100cd/m <sup>2</sup>	11000 à 10V		[20]
PET/ITO/CuPc(150A°)/NPB(600A°)/Alq3(750A°)/Lif(10A°)/Al(200A°)	9,3		2,2 à 10mA/cm <sup>2</sup>	6000 à 15V		[21]

PET: PolyEthylène Téréphtalate;

PI: Polyimide

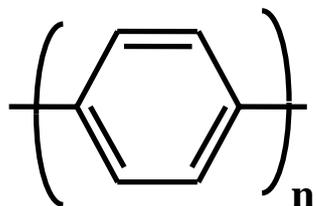
Les principales petites molécules et polymères utilisés dans les structures FOLEDs sont décrits ci-dessous :

## I – Exemples de polymères utilisés en électroluminescence

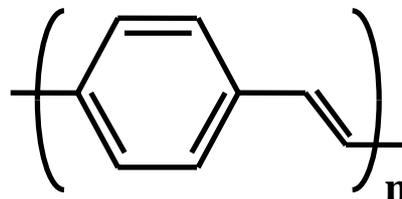
### 1- Les principaux polymères émetteurs

matériau	pic d'émission
polyquinoline fluoré (PQ)	450 nm
poly(p-phénylène) (PPP)	465 nm
poly(alkylfluorène)	470 nm
poly(3-cyclohexylthiophène) (PCHT)	555 nm
poly(p-phénylène vinylène) (PPV)	565 nm
poly(2-méthoxy,5-(2'-éthyl-héxoxy)-1,4-phénylène vinylène (MEH-PPV)	605 nm
poly(3-octylthiophène) (P3OT)	690 nm
poly(3-alkylthiophène) (P3AT)	690 nm

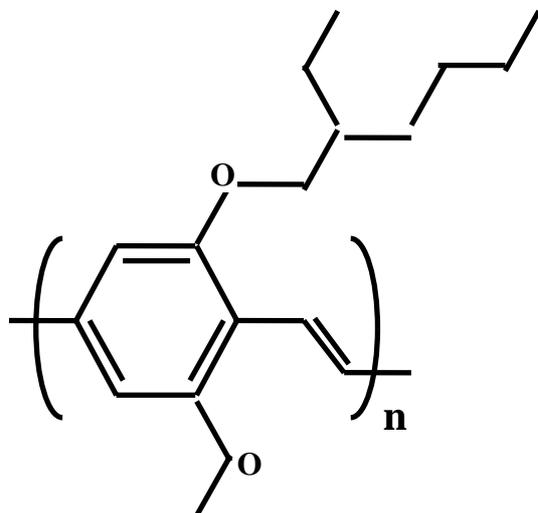
Tableau des principaux polymères émetteurs.



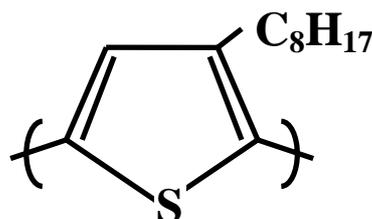
Une unité monomère du PPP  
(Émission dans le bleu).



Une unité monomère du PPV  
(Émission dans le jaune).

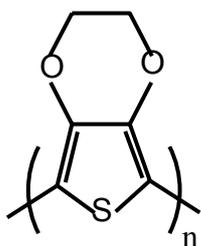


Unité monomère du MEH-PPV  
(Émission dans le jaune - orangé).



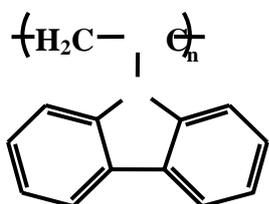
Une unité monomère du P3OT (Emission dans le rouge).

2 – « Le » polymère servant de couche d'injection des trous (HIL)



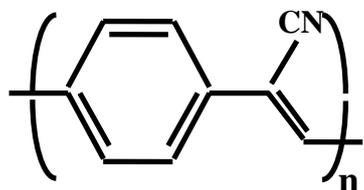
Une unité PEDOT-PSS (couche d'injection « HIL », appelé poly (3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrene sulfonate).

3 – Exemple de polymère servant de couche de transport de trous (HTL)



Une unité de PVK, le Poly (N-vinylcarbazole)

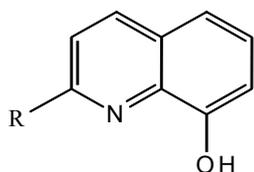
4 – Exemple de polymère servant de couche de transport d'électrons (ETL)



Une unité monomère du CN-PPV.

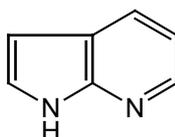
II – Les « petites molécules »

1 – Les principaux ligands LH émettant dans le vert

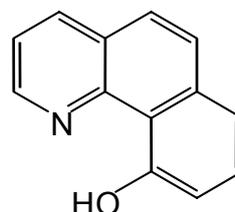


R = H : 8-hydroxyquinoline (q)

R = CH<sub>3</sub> : 2-méthyl-8-hydroxyquinoline (mq)



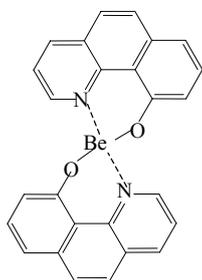
7-azaindole



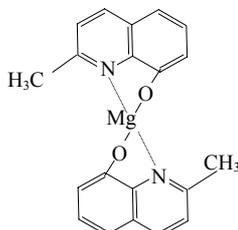
10-hydroxybenzo[h]quinoline (Bq)

Structure des principaux ligands LH.

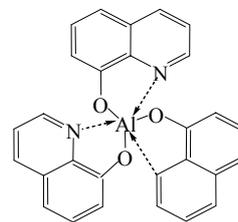
## 2 – Les principales petites molécules émettant dans le vert et servant au transport des électrons



Bebq<sub>2</sub>



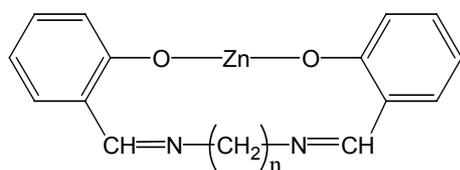
Mgmq<sub>2</sub>



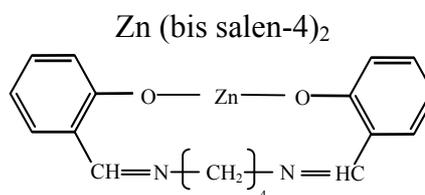
Alq<sub>3</sub>

Structures des molécules de Beq<sub>2</sub> ( $\lambda_{\text{photolum}} = 529 \text{ nm}$ ) : le bis(10-hydroxybenzo(h)quinolate) de Béryllium, de Mgmq<sub>2</sub> ( $\lambda_{\text{photolum}} = 487 \text{ nm}$ ) : le bis(2-méthyl-8-hydroxyquinolate) de Magnésium, de Alq<sub>3</sub> ( $\lambda_{\text{photolum}} = 504 \text{ nm}$ ) : le tris(8-hydroxyquinolate) d'Aluminium.

## 3 – Exemple de petites molécules émettant dans le bleu et servant au transport des électrons



Zn (bis salen-n)<sub>2</sub>



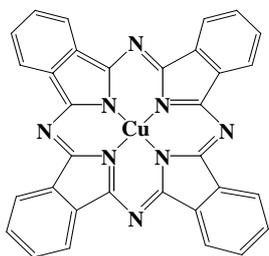
Zn (bis salen-4)<sub>2</sub>

Structures des molécules de Zn (bis salen-n)<sub>2</sub>; cas particulier du Zn (bis salen-4)<sub>2</sub>, appelé Bis(2-hydroxylatebenzylideneamino) butane de Zinc, qui est tel que ( $\lambda_{\text{photolum}} = 460 \text{ nm}$ )

## 4 – Exemple de petites molécules émettant dans le rouge

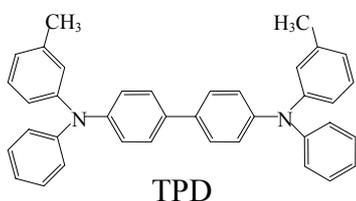
Ce sont en principe des complexes octaédriques d'euprium, dérivés de ligands L de type  $\beta$ -dicétone ou aminopyrazine et pour lesquels la sphère de coordination du lanthanide est saturée par une molécule M de phénanthroline, ou deux molécules N de triphénylphosphine oxyde ou de dibenzyl sulfoxyde.

### 5 – Exemple de petites molécules servant principalement de couche d'injection des trous (HIL)

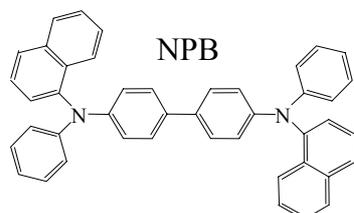


Structures de molécules de CuPc :  
la Phthalocyanine de cuivre.

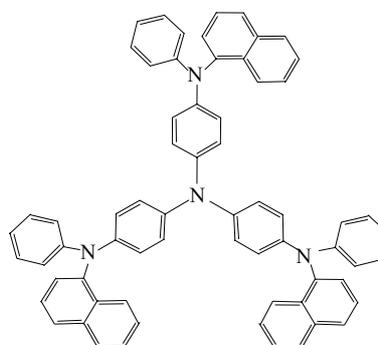
### 6 – Exemples de petites molécules servant principalement au transport des trous (HTL)



TPD



NPB

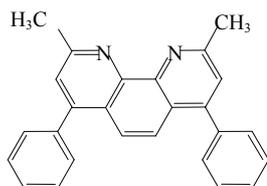


TNATA

Structures des molécules

de TPD : le N,N'-diphényl-N,N'-(3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine  
de NPB, le 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phénylamino]biphényl  
et de TNATA. : le 4,4',4''-tris[N-(1-naphthyl)-N-phénylamino]triphénylamine .

### 7 – Exemple de petites molécules servant principalement au confinement des trous (HBL, pour « Hole Blocking Layer »)



Structure de la molécule de BCP,  
la bathocupuroïne.



## ***ANNEXE B***

*Etude classique de l'absorption dipolaire Debye (ADD)*

## Etude classique de l'absorption dipolaire Debye (ADD)

### I Définitions des permittivités diélectriques ; classification des différents phénomènes diélectriques [1]

#### I.1. Permittivité absolue

D'une façon générale, on définit la permittivité absolue  $\epsilon$  d'un matériau diélectrique isotrope comme le quotient de l'induction électrique par le champ électrique :  $\epsilon = \frac{D}{E}$ . Si on considère la charge  $Q$  due à une différence de potentiel  $V$  entre les armatures d'un condensateur plan de surfaces respectives ( $S$ ) placées à la distance  $d$  l'une de l'autre, le rapport précédent peut se mettre sous la forme (en utilisant à l'interface armature – diélectrique la relation de continuité concernant la composante normale de  $D$  qui permet d'écrire  $D = \sigma_{réelle}$ ):

$$\epsilon = \frac{\sigma_{réelle}}{E} = \frac{Q/S}{V/d} = \frac{Cd}{S} \quad \text{où } C \text{ est la capacité.}$$

Par conséquent, dans le système MKS cette permittivité absolue s'exprime en Farads/mètre.

#### I.2. Permittivité relative

Il est pratique d'introduire la permittivité relative  $\epsilon_r$  (que l'on appelle aussi, par abus de langage, simplement permittivité) définie par  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  où  $\epsilon_r$  est un nombre sans dimension.

Quand une tension alternative  $V = V_0 e^{j\omega t}$  est appliquée aux bornes d'un condensateur plan de capacité  $C_0$  lorsque son diélectrique est le vide, l'intensité du courant qui circule lorsqu'on place entre ses armatures un diélectrique supposé parfait (donc sans courant de fuite) de permittivité  $\epsilon_r$  est :

$$\underline{I} = \frac{dQ}{dt} ; \text{ avec } Q = CV = \epsilon_r C_0 V_0 e^{j\omega t} \quad \text{ON A : } \underline{I} = j\omega \epsilon_r C_0 V .$$

### I.3. Permittivité relative complexe

En réalité, les diélectriques que l'on utilise ne sont pas parfaits, mais sont le siège de courants, que l'on ne précisera pas pour l'instant, des causes différentes pouvant produire des effets similaires – (existence de porteurs « libres » ou « liés » entraînant un échauffement : « pertes » du diélectrique).

Un tel courant est entièrement dû au matériau diélectrique et on le caractérise par une composante imaginaire de la permittivité relative que l'on écrira alors :

$\epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r$  ; par simplification d'écriture, les indices r sont souvent omis, et il appartient au lecteur de savoir si on travaille en permittivité relative ou absolue.

L'intensité du courant dans le condensateur devient :

$$\underline{I} = \omega \epsilon_r'' C_0 V + j\omega \epsilon_r' C_0 V = I_R + jI_C$$

Le deuxième terme qui correspond à un déphasage de  $\frac{\pi}{2}$  entre la tension et le courant est purement capacitif :  $\epsilon_r'$  caractérise donc la partie capacitive (isolante) du diélectrique.

Le premier terme, qui correspond au fait que la tension V et l'intensité sont en phase, correspond à la partie résistive du diélectrique qui est ainsi caractérisée par  $\epsilon_r''$ .

La puissance dissipée par effet Joule est alors :

$$P_J = \frac{1}{2} V_0 I_0 = \frac{1}{2} C_0 \epsilon_r'' \omega V_0^2 ;$$

la quantité  $\epsilon_r''$  est appelée l'absorption diélectrique puisqu'elle intervient dans l'expression de l'énergie électrique convertie en chaleur dans le milieu (donc absorbée par le diélectrique), et ainsi perdue par le circuit électrique.

La quantité  $\tan \delta = \frac{|i_R|}{|i_C|} = \frac{\omega \epsilon_r'' C_0 V}{\omega \epsilon_r' C_0 V} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$  est la

tangente de pertes (diélectriques) ; elle permet de définir l'angle de pertes  $\delta$ , qui traduit le

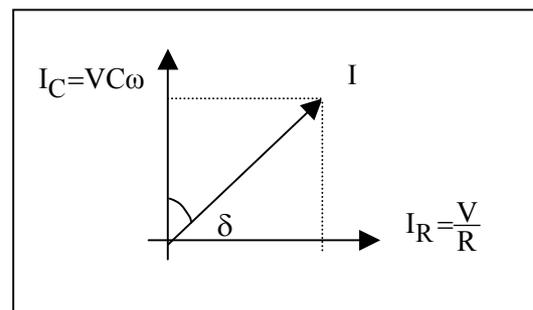


Figure 1

déphasage entre le courant résultant et la partie "idéalement capacitive"  $I_C$  de ce courant.

La quantité  $Q = \frac{1}{\tan \delta}$  est le facteur de qualité du condensateur : il est d'autant plus grand que  $\tan \delta$  est plus petit.

#### I.4. Permittivités limites

$\epsilon_s$  : c'est la permittivité (absolue, ou parfois relative, l'indice  $r$  étant alors omis par « convention ») limite obtenue à basse fréquence (à fréquence nulle : champ statique) ;

$\epsilon_\infty$  : c'est la permittivité (absolue ou relative) limite à très haute fréquence (fréquence infinie).

#### I.5. Classification des divers phénomènes diélectriques

Ainsi que nous l'avons signalé, l'introduction du terme imaginaire (en  $\epsilon''$ ) dans la permittivité diélectrique, pour tenir compte de l'existence d'un courant en phase avec la tension, ne présume pas de l'origine de ce courant (de cette conduction, de ces pertes...)

En fait, divers phénomènes peuvent être responsables de cette absorption diélectrique :

- I- L'absorption liée à la conduction par porteurs libres (par exemple conduction liée aux porteurs thermiquement générés dans la bande permise, avec une très faible densité pour les isolants à cause de leur large bande interdite qui limite drastiquement cette génération ; également les ions qui donnent la conduction ionique de basse fréquence).
- II - L'effet Maxwell-Wagner (lié aux accumulations de charges dans les discontinuités d'un diélectrique, en poudre notamment).
- III - L'absorption dipolaire Debye (due aux porteurs liés : dipôles électriques)
- IV - Les anomalies de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  liées à l'orientation de molécules étrangères (eau par exemple) à la surface d'un solide.
- V - Les anomalies de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  liées aux changements de phase
- VI - L'absorption par résonance.

Schématiquement, on peut les classer comme ci-dessous (figure 2), en fonction de leur domaine d'apparition dans la plage des fréquences ou des températures.

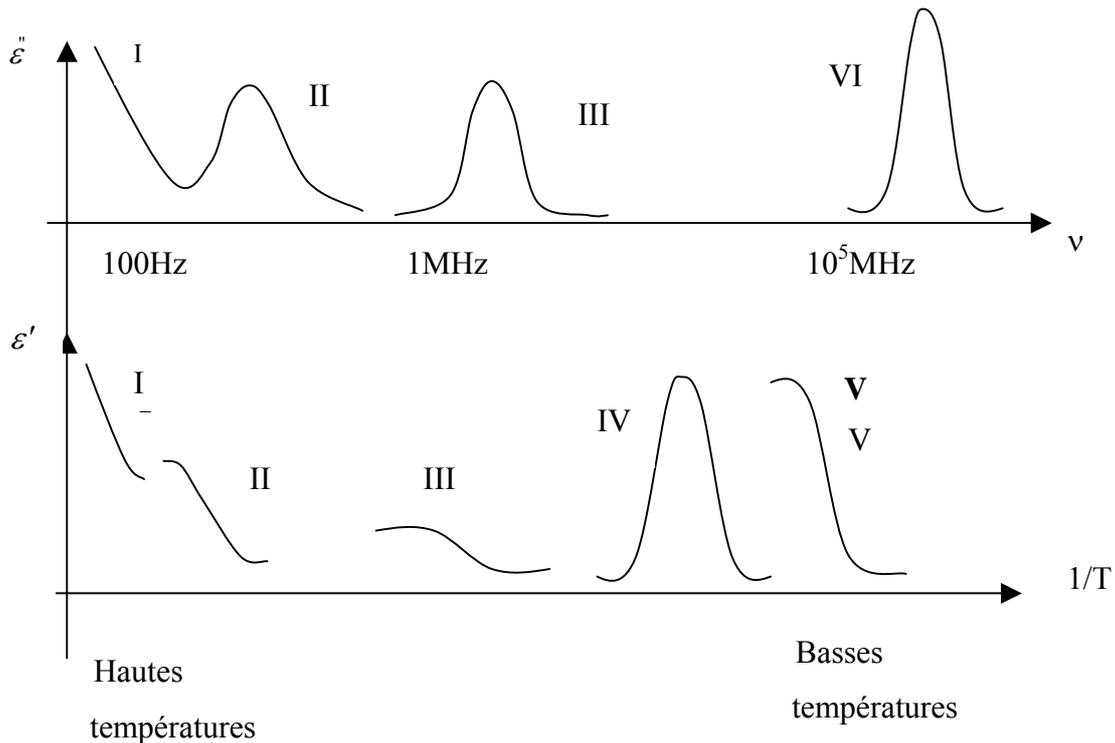


Figure 2 : Représentations de  $\varepsilon''$  en fonction de  $1/T$  et  $\varepsilon''$  en fonction de  $\nu$  (représentation de Freymann).

## II Etude de l'absorption dipolaire Debye (A.D.D.) [2-3-4]

Cette étude correspond aux phénomènes de relaxation diélectrique associés à l'orientation des dipôles permanents soumis à l'excitation produite par un champ électrique : l'orientation se fait avec un certain retard (déphasage dû à l'inertie des dipôles dont l'orientation est freinée par les frottements visqueux dans la matière) caractérisé par un temps de relaxation.

### II.1. Forme de la polarisation en régime continu :

Quand un champ  $E$  est appliqué à un diélectrique, les électrons puis les noyaux se déplacent presque instantanément car leur inertie (masse) est très faible et la polarisation ( $P_E + P_A$ ) par déformation est établie presque instantanément (polarisation électronique et

atomique); il n'en est par de même pour les dipôles permanents qui font intervenir la réorientation des molécules dans leur entier, ainsi que leurs interactions avec les voisins.

Pour résumer cette situation au bout d'un temps  $t$  très grand (régime statique), on peut donc écrire que la polarisation statique totale est la somme :

- d'une polarisation quasi-instantanée notée  $P_\infty$  (qui existe quelque soit la fréquence du champ appliqué, et égale à la somme des polarisations électronique et atomique),
- d'une polarisation statique dipolaire  $P_S$ (dipole) .

On a alors :  $P_S(\text{totale}) = P_\infty + P_S(\text{dipole})$  . En sachant que l'expression générale de la polarisation est  $P = (\varepsilon - \varepsilon_0)E$ , soit :  $P_\infty = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E$  et  $P_S(\text{totale}) = (\varepsilon_s - \varepsilon_0)E$ , on peut en déduire :  $P_S(\text{dipôle}) = P_S(\text{totale}) - P_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_0)E - (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E$ .

## II.2. Etude de la polarisation dipolaire en fonction du temps.

Si on applique un champ  $E$  à l'instant  $t=0$ , la polarisation  $P_\infty = P_E + P_A$  va donc apparaître instantanément.

Comme au cours du temps les dipôles vont s'orienter, la polarisation à un instant  $t$  sera :  $P(t) = P_\infty + P(\text{dipole}) = (\underline{\varepsilon} - \varepsilon_0)E(t)$  d'où  $P(\text{dipôle}) = (\underline{\varepsilon} - \varepsilon_\infty)E$ .

Si on admet que la variation de la polarisation dipolaire est proportionnelle à son écart à sa valeur d'équilibre (ce qui revient à admettre que cette polarisation dipolaire varie avec le temps d'autant plus que son écart à sa valeur finale est grande), on peut écrire :

$$\frac{dP(\text{dipole})}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_{S(\text{dipole})} - P_{(\text{dipole})}) \quad \text{avec } \tau : \text{ temps de relaxation}$$

Comme  $P_{S(\text{dipole})} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E$ , on a :  $\frac{dP(\text{dipole})}{dt} = \frac{1}{\tau} [(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E - P_{(\text{dipole})}]$ .

Si on applique un champ alternatif sinusoïdal, on a alors :

$$\tau \frac{dP(\text{dipole})}{dt} + P_{(\text{dipole})} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0 e^{j\omega t}$$

L'intégration de l'équation sans second membre conduit à :  $P_{(\text{dipole})} = C \exp(-\frac{t}{\tau})$ .

En appliquant la méthode de la variation de la constante, on trouve en reportant  $C \exp(-t/\tau)$  dans l'équation différentielle :

$$C'(t) = \frac{1}{\tau}(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0 e^{-\frac{1+j\omega\tau}{\tau}t} \quad \text{D'OU :} \quad C = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0}{1 + j\omega\tau} e^{\frac{1+j\omega\tau}{\tau}t} + K.$$

$$\text{Par conséquent : } P_{(\text{dipole})} = Ke^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0}{1 + j\omega\tau} e^{j\omega t}.$$

Le premier terme est caractéristique du régime transitoire et tend vers zéro lorsque  $t \rightarrow \infty$  ;

le second correspond au régime permanent pour lequel  $P_{(\text{dipole})} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0}{1 + j\omega\tau} e^{j\omega t}$

### II.3. Equations de Debye ; diagramme d'Argand.

a) **Formules de Debye :** en identifiant avec  $P(\text{dipôle}) = (\underline{\epsilon} - \epsilon_\infty)E$  où  $\underline{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon''$ , on

$$\text{obtient : } \underline{\epsilon} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(1 - j\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2}.$$

L'identification des parties réelles et imaginaires conduit aux équations de Debye dont on a indiqué la représentation graphique:

$$\begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \epsilon'' &= \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \tan \delta &= \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty\omega^2\tau^2} \end{aligned}$$

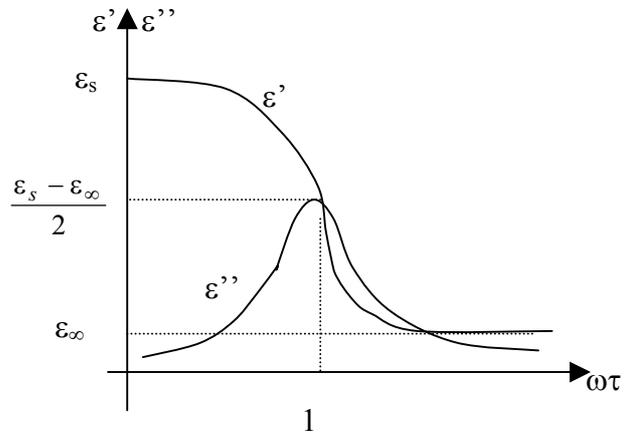


Figure 3

En se reportant au traitement par circuit équivalent, on constatera que les équations de Debye peuvent décrire un spectre de relaxation.

**b) Diagramme d'Argand (représentation de Cole et Cole).**

En réarrangeant convenablement les équations de Debye, Cole et Cole ont montré que la représentation de  $\epsilon''$  en fonction de  $\epsilon'$  est un cercle.

En effet, ces équations permettent d'écrire :

$$(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + (\epsilon'')^2 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \text{ d'où l'on tire :}$$

$$(\epsilon')^2 - \epsilon'(\epsilon_s + \epsilon_\infty) + \epsilon_s \epsilon_\infty + (\epsilon'')^2 = 0 \quad \text{Pour}$$

$\omega = 0$  et  $\omega = \infty$ , on sait que  $\epsilon'' = 0$  et que respectivement :  $\epsilon' = \epsilon_s$  et  $\epsilon' = \epsilon_\infty$ .

Pour  $\omega\tau = 1$ ,  $\epsilon'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$  et  $\epsilon' = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}$ .

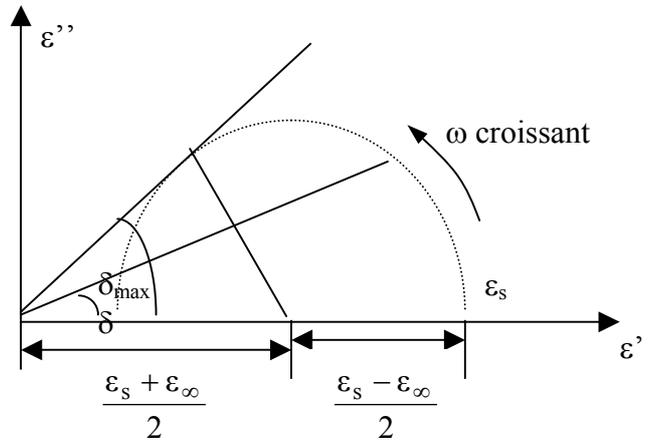


Figure 4

Dans le système d'axe  $x = \epsilon'$ ,  $y = \epsilon''$  on a donc les points de coordonnées :

$$((\epsilon_s, 0), (\epsilon_\infty, 0) \text{ ET } (\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}, \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2})).$$

Tous ces points sont répartis sur la courbe définie par l'équation précédente qui peut être réarrangée sous la forme :

$$\left[ x - \frac{(\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{2} \right]^2 + y^2 = \left[ \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2} \right]^2.$$

Cette courbe est un cercle dont le centre est le point  $(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}, 0)$ , et de rayon  $\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \omega$ .

On a donc la représentation indiquée, avec  $\sin \delta_{\max} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s + \epsilon_\infty}$ .

**II.4. Représentations pratiques.**

De façon pratique, il est rare d'observer pour la représentation  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  le demi-cercle issu directement des équations de Debye. En effet, dans un même diélectrique, il existe en général plusieurs types de dipôles, avec pour chacun un temps de relaxation, ou aussi pour un seul et même dipôle plusieurs mécanismes de relaxation (liés à différentes positions

d'équilibre possibles pour le dipôle). Il en résulte une distribution des temps de relaxation avec une représentation  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  qui n'est plus exactement un demi-cercle. Deux types de diagrammes peuvent être en réalité observés.

**a – Le demi cercle aplati de Cole et Cole.**

Avec  $u = (\varepsilon' - \varepsilon_\infty) + i\varepsilon''$   
 $v = (\varepsilon_s - \varepsilon') + i\varepsilon''$

et un angle  $\frac{\pi}{2}(1-h)$  entre u et v, on peut

montrer que  $\underline{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{(1-h)}}$

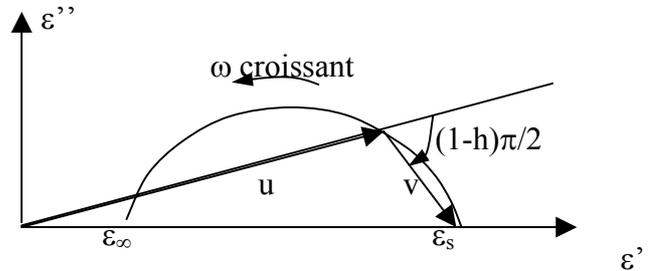


Figure 5

Le paramètre h ainsi introduit caractérise la distribution des temps de relaxation : h = 0 redonne le demi-cercle de Debye, alors que h → 1 correspondrait à une infinité de temps de relaxation.

**b – L'arc oblique de Cole – Davidson.**

Il traduit une asymétrie dans la distribution des temps de relaxation, avec une absorption « excédentaire » du côté des hautes fréquences. Ce comportement peut être représenté par l'équation

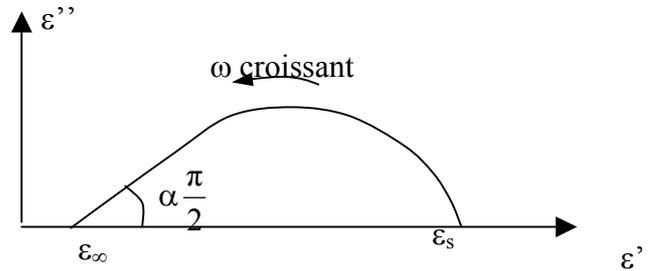


Figure 6

$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\alpha}$ , avec  $0 < \alpha \leq 1$ . On peut montrer analytiquement que  $\frac{d\varepsilon''}{d\varepsilon'} = \operatorname{tg} \frac{\pi\alpha}{2}$ ,

d'où la définition géométrique de α sur la figure représentant l'arc de Cole – Davidson.

## ***Références de l'annexe B***

[1] R. Freymann et M. Soutif,  
La spectroscopie Hertzienne,  
Dunod, (1956).

[2] A. Moliton,  
Applications de l'électromagnétisme dans les milieux matériels,  
Hermès, London-Paris, (2004).

[3] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk,  
Theory of electric polarization,  
Vol I et II, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier (1973).

[4] A. K. Jonscher,  
Dielectric relaxation in solids,  
Chelsea Press, (1993).

