

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques de Limoges

Ecole Doctorale Science - Technologie - Santé

XLIM-Département MINACOM

Thèse N° 25-2006

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique

Présentée par Philippe TAILLEPIERRE

Soutenance présentée le 23 juin 2006.

**Diodes Electroluminescentes organiques :**

**Etudes des Efficacités Lumineuses et du Traitement Ionique des  
Electrodes pour l'Amélioration du Vieillissement**

Directeurs de Thèse : MM. André MOLITON et Rémi ANTONY

**Jury :**

M. ANTONY Rémi

Maître de conférences, Limoges

M. BOISROBERT Christian

Professeur, Nantes

Mme COUDERT Valérie

Assistant Ingénieur CNRS, Limoges

M. FROYER Gérard

Professeur, Nantes

M. HIRSCH Lionel

Chargé de Recherches CNRS, Bordeaux I

M. MOLITON André

Professeur, Limoges

M. VERDEYME Serge

Professeur, Limoges



# UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques de Limoges

Ecole Doctorale Science - Technologie - Santé

XLIM-Département MINACOM

Thèse N° 25-2006

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique

Présentée par Philippe TAILLEPIERRE

Soutenance présentée le 23 juin 2006.

**Diodes Electroluminescentes organiques :**

**Etudes des Efficacités Lumineuses et du Traitement Ionique des  
Electrodes pour l'Amélioration du Vieillissement**

Directeurs de Thèse : MM. André MOLITON et Rémi ANTONY

**Jury :**

M. ANTONY Rémi	Maître de conférences, Limoges
M. BOISROBERT Christian	Professeur, Nantes
Mme COUDERT Valérie	Assistant Ingénieur CNRS, Limoges
M. FROYER Gérard	Professeur, Nantes
M. HIRSCH Lionel	Chargé de Recherches CNRS, Bordeaux I
M. MOLITON André	Professeur, Limoges
M. VERDEYME Serge	Professeur, Limoges



*A ma mère et à mon père*



Le travail présenté dans cette **thèse** a été effectué au sein du laboratoire **XLIM-MINACOM** 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. Rémi ANTONY**, Maître de Conférence à l'Université de Limoges, pour avoir co-dirigé ce travail et pour son aide et son soutien et je lui exprime ma sincère reconnaissance pour sa disponibilité et pour ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines.

Je remercie **M. Christian BOISROBERT, Professeur** à la faculté des sciences et techniques de **Nantes** et **M. Gérard FROYER Professeur** à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de **Nantes** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je remercie aussi **Me. Valérie COUDERT** de l'**E.N.S.C.I** de **Limoges** pour les études réalisées en sa collaboration et son savoir-faire.

Je tiens également à remercier **Me. Anne-Marie ROCHETTE** pour sa gentillesse et son dévouement et **M. Michel CLAMADIEU** pour son excellente assistance technique ainsi que pour sa bonne humeur et sa disponibilité constante.

Ensuite, je tiens à remercier l'ensemble des personnes passées et présentes du laboratoire, **permanents** et **thésards** et tout particulièrement **M. Bruno LUCAS**, **M. Bernard RATIER**, **M. Wassim RAMMAL** et **M. Mahmoud CHAKAROUN**.

Enfin, je remercie tous ceux et celles qui m'ont soutenu et encouragé pendant mes années de thèse : merci beaucoup à tous, les irréductibles se reconnaîtront ! J'exprime aussi un profond remerciement à **Me. Aude Glandus**.







# SOMMAIRE

<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>I</b>
<b>GLOSSAIRE.....</b>	<b>IX</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE : RAPPELS ET MISE AU POINT SUR L'ELECTROLUMINESCENCE DE DIODES ORGANIQUES .....</b>	<b>7</b>
I. GENERALITES SUR LES MODIFICATIONS DES COUCHES MINCES EN CROISSANCE A L'AIDE DU PROCEDURE D'ASSISTANCE PAR FAISCEAU D'IONS .....	8
I. A. <i>Théorie de la modification des couches minces par bombardement de faisceaux     issus de sources d'ions</i> .....	8
I. A. 1. Le processus de croissance des couches minces déposées sous vide .....	8
I. A. 1. a) La production et le transport des espèces .....	8
I. A. 1. b) Formation d'une couche mince : la nucléation .....	10
I. A. 1. c) Formation d'une couche mince : la coalescence.....	11
I. A. 1. d) La croissance proprement dite du film .....	11
I. A. 1. e) Les défauts de croissance en couches minces.....	13
I. A. 1. f) Des solutions pour pallier aux défauts de croissance en couches minces	16
I. A. 2. Le processus d'assistance ionique amenant à une amélioration de la microstructure et des propriétés des couches minces évaporées sous vide.....	18
I. A. 2. a) L'interaction du faisceau d'ions avec les atomes.....	18
I. A. 2. b) Les conséquences de l'interaction ions/atomes sur le processus intrinsèque de croissance des couches minces .....	23
I. A. 2. c) Les conséquences de l'interaction ions/atome sur les propriétés des couches minces.....	23
I. B. <i>Les applications des dépôts assistés par faisceaux d'ions</i> .....	25
I. B. 1. Réalisation du faisceau d'ions .....	25
I. B. 1. a) Les sources d'ions : la source d'ions de type Kaufman .....	25
I. B. 1. b) Formation du plasma, création des ions et formation d'un faisceau d'ions .....	27
I. B. 2. Le dispositif expérimental .....	27
I. B. 3. L'utilisation de l'assistance ionique dans l'optoélectronique organique .....	28
I. B. 4. Présentation de travaux originaux utilisant un faisceau d'ions .....	34
II. GENERALITES SUR LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES .....	35
II. A. <i>Théorie de l'électroluminescence au sein des matériaux organiques</i> .....	35
II. A. 1. Définition de l'électroluminescence .....	35
II. A. 3. Les différentes quasi-particules présentes dans le matériau organique .....	36
II. A. 3. a) Les polarons et les bipolarons.....	36
II. A. 3. b) Les excitons .....	37
II. B. <i>Les processus mis en jeu lors de l'électroluminescence au sein des matériaux     organiques</i> .....	37
II. B. 1. La structure d'une diode électroluminescente organique .....	38
II. B. 2. Les différentes étapes mises en jeu lors de l'électroluminescence organique	39
II. B. 2. a) L'injection des porteurs .....	39
II. B. 2. b) Le transport des porteurs de charge .....	41
II. B. 2. b) i Cas des diodes électroluminescentes monocouches.....	41
II. B. 2. b) ii Cas des diodes électroluminescentes multicouches .....	43

II. B. 2. c) Formation de l'exciton.....	44
II. B. 2. d) La désexcitation radiative de l'exciton.....	45
<b>CHAPITRE 2: PROCEDE DE REALISATION ET CARACTERISATIONS OPTIQUES ET ELECTRIQUES .....</b>	<b>49</b>
I. LE PROCEDE DE REALISATION DE DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES (DELOs) .....	50
I. A. <i>Présentation des matériaux utilisés</i> .....	50
I. A. 1. L'anode .....	50
I. A. 2. La couche d'injection de trous (Hole Injection Layer HIL) .....	50
I. A. 3. Les couches émettrices (Electroluminescent Layer EL).....	51
I. A. 4. Les couches de transport de charges (Hole Transport Layer (HTL) et Electron Transport Layer (ETL)).....	53
I. A. 5. La couche de blocage des trous (Hole blocking Layer HBL).....	53
I. A. 6. La cathode .....	53
I. B. <i>Le banc d'évaporation initial</i> .....	54
I. B. 1. L'enceinte à vide .....	54
I. B. 2. Le sas à vide .....	56
I. B. 3. Le multicreuset .....	57
I. B. 4. La source d'ions .....	58
I. B. 5. Le support d'échantillons .....	58
I. B. 6. Les caches .....	59
I. B. 7. Le quartz.....	59
I. C. <i>Optimisation de l'enceinte pour pouvoir réaliser des dépôts assistés par faisceaux     d'ions</i> .....	60
I. C. 1. La source d'ions. ....	60
I. C. 2. Le sas à vide .....	62
I. C. 3. Les sources d'évaporation .....	62
I. C. 4. Le porte substrat .....	63
I. C. 5. L'utilisation de caches de protection.....	63
I. D. <i>Réalisation des diodes électroluminescentes</i> .....	65
I. D. 1. Structures des diodes.....	65
I. D. 2. Réalisation des DELOs .....	66
I. D. 2. a) Préparation du substrat.....	66
I. D. 2. b) Dépôt des couches organiques.....	67
I. D. 2. b) i Le dépôt à la tournette ou « spin coating ».....	67
I. D. 2. b) ii Le dépôt par évaporation sous vide .....	68
I. D. 2. c) Dépôt de la cathode.....	69
I. E. <i>Les bancs de mesures utilisés pour les caractérisations optoélectroniques des     diodes électroluminescentes</i> .....	69
I. E. 1. La cellule de mesure .....	70
I. E. 2. Les bancs de caractérisations.....	71
I. E. 2. a) La mesure du spectre d'électroluminescence .....	71
I. D. 2. b) Les mesures de L(V), I(V) et $\eta$ (V) .....	73
<b>CHAPITRE 3 : MESURES DES CARACTERISTIQUES PHOTOMETRIQUES DES DIODES EMETTRICES POLYCHROMATIQUES .....</b>	<b>77</b>
I. LES DIFFERENTES CARACTERISTIQUES PHOTOMETRIQUES .....	78
I. A. <i>Le flux énergétique</i> .....	78
I. B. <i>L'intensité radiante</i> .....	78
I. C. <i>La luminance énergétique</i> .....	79

I. D. Les rendements.....	80
I. D. 1. Le rendement énergétique .....	80
I. D. 2. Le rendement quantique externe .....	80
I. D. 3. Le rendement quantique interne.....	81
II. CARACTERISATION OPTIQUE DES DELOS .....	82
II. A. Distribution spectrale.....	82
II. B. Relations entre valeurs énergétiques et valeurs lumineuses.....	84
II. B. 1. Flux énergétique et flux lumineux .....	84
II. B. 2. Intensité énergétique et intensité lumineuse .....	86
II. B. 3. Luminance énergétique et luminance visuelle.....	87
II. B. 4. Rendement énergétique et rendement visuel .....	88
II. C. Les rendements quantiques pour une source polychromatique.....	88
II. C. 1. Le rendement quantique externe .....	88
II. C. 2. Le rendement quantique interne.....	89
III. MESURE DE LUMINANCES ET DE RENDEMENTS AVEC UNE PHOTODIODE .....	90
III. A. Propriétés générales d'une photodiode .....	90
III. A. 1. Cas d'une source monochromatique ou pseudo-monochromatique ( $\lambda = \lambda_d$ )	92
III. A. 2. Cas d'une source polychromatique .....	92
III. B. Calcul de la luminance .....	93
III. B. 1. Cas d'une source monochromatique.....	94
III. B. 2. Cas d'une source polychromatique.....	95
III. C. Calcul des rendements quantiques .....	95
III. C. 1. Cas d'une source monochromatique.....	95
III. C. 2. Cas d'une source polychromatique.....	97
III. D. Calcul des rendements énergétiques et visuels .....	98
III. D. 1 Le rendement énergétique .....	98
III. D. 1. a) Cas d'une source monochromatique .....	98
III. D. 1. b) Cas d'une source polychromatique .....	98
III. D. 2. Le rendement visuel .....	99
III. D. 2. a) Cas d'une source monochromatique .....	99
III. D. 2. b) Cas d'une source polychromatique .....	99
IV. APPLICATION DES CALCULS PHOTOMETRIQUES : ETUDE DE DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES ROUGES, VERTES ET BLEUES.....	100
IV. A. Les différentes structures étudiées .....	100
IV. B. Analyse spectrale .....	100
IV. B. 1. Diodes électroluminescentes avec du P3OT. ....	100
IV. B. 2. Diodes électroluminescentes avec de l'Alq3.....	102
IV. B. 3. Diodes électroluminescentes avec du $\alpha$ -NPB. ....	104
IV. C. Effet de la correction polychromatique sur les luminances et les rendements....	105
IV. C. 1. Diodes électroluminescentes réalisées avec du P3OT.....	105
IV. C. 2. Diodes électroluminescentes réalisées avec de l'Alq3.....	111
IV. C. 3. Diodes électroluminescentes réalisées avec du $\alpha$ -NPB. ....	115
IV. C. 4. Etude théorique avec un matériau unique émettant à différentes longueurs d'ondes. ....	120
<b>CHAPITRE 4 : CONCEPTIONS ET REALISATIONS DE DISPOSITIFS OPTOELECTRONIQUES ORGANIQUES INTEGRANT DES COUCHES MINCES DEPOSEES PAR IBAD.....</b>	<b>127</b>
I. LES PREMIERS RESULTATS OBTENUS AVEC LES DEPOTS PAR IBAD .....	128

II. L'EVAPORATION DES COUCHES MINCES D'ARGENT ET LES MODIFICATIONS REALISEES SUR LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	129
III. DELOS UTILISANT UNE CATHODE EN ARGENT .....	131
III. A. Réalisations et caractérisations de diodes électroluminescentes organiques. ....	131
III. B. Visualisation au M.E.B. des cathodes en argent des diodes organiques après tests optoélectroniques .....	135
IV. LES CARACTERISATIONS DE TOPOLOGIES DE SURFACE DES COUCHES MINCES D'ARGENT ASSISTEES PAR FAISCEAU D'IONS .....	140
IV. A. Présentation de la méthode de caractérisation par microscopie à force atomique (A.F.M.) .....	140
IV. B. Etude d'imagerie par A.F.M en fonction des conditions de dépôt .....	142
IV. C. Etude par imagerie A.F.M en fonction de la densité de courant du faisceau d'ions pour différentes énergies constantes. ....	148
IV. D. Etude d'imagerie par A.F.M en fonction de l'énergie des ions pour deux densités de courant de faisceau d'ions constantes. ....	154
V. REALISATION DE DIODES ELECTROLUMINESCENTES UTILISANT UNE COUCHE DE PROTECTION EN ARGENT SUR LA CATHODE. ....	163
V. A. Structure des diodes électroluminescentes. ....	163
V. B. Etude des structures avec une tension de fonctionnement constante. ....	165
V. C. Etude des structures avec une intensité de fonctionnement constante. ....	168
V. D. Etude des caractéristiques optoélectroniques des DELOs en fonction de l'énergie des ions du faisceau d'assistance. ....	171
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>177</b>
<b>ANNEXE DU CHAPITRE 4 .....</b>	<b>183</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DES DIFFERENTS CHAPITRES .....</b>	<b>191</b>

## Liste des figures

### **Chapitre 1 : Analyse bibliographique : rappels et mise au point sur l'électroluminescence de diodes organiques**

Figure 1 : Le dispositif de production et transport des espèces .....	9
Figure 2 : Les formations structurales des îlots .....	10
Figure 3 : Les différentes couches continues .....	11
Figure 4 : Les modes de croissance des couches minces .....	12
Figure 5 : La microstructure des premières couches d'un dépôt sur le substrat (zone n°1).....	14
Figure 6 : Les zones de croissances d'une couche suivant le modèle de Movchan et Demchishin.....	15
Figure 7 : Le principe de l'assistance ionique.....	19
Figure 8 : Les phénomènes de surface induits lors de l'interaction ions/atomes.....	20
Figure 9 : Collision élastique ions /atomes en cascade amenant à l'implantation de la particule .....	21
Figure 10 : Collision élastique ions /atomes en cascade amenant à la pulvérisation d'un atome .....	21
Figure 11 : Collision inélastique ions /atomes amenant à l'implantation profonde de la particule.....	22
Figure 12 : Les perturbations induites par les collisions élastiques .....	22
Figure 13 : Schéma de la source d'ions Kaufman.....	26
Figure 14 : Dispositif expérimental du procédé de l'assistance ionique.....	27
Figure 15 : Structure d'une diode électroluminescente organique.....	38
Figure 16 : Phénomènes mis en jeu dans le processus d'électroluminescence.....	39
Figure 17 : Schéma de bande d'une structure de diode.....	39
Figure 18 : Schémas de bandes des structures ITO/TPD/Alq <sub>3</sub> /Ca/Al (1) et ITO/TPD/BCP/Alq <sub>3</sub> /Ca/Al (2) .....	44
Figure 19 : Formation d'un exciton (polaron-exciton) à partir de deux polarons.....	44
Figure 20 : Décomposition simplifiée du phénomène d'électroluminescence.....	45

### **Chapitre 2 : Procédé de réalisation et caractérisations optiques et électriques**

Figure 1 : Structure de la molécule de PEDOT.....	51
Figure 2 : Une unité monomère du P3OT .....	51
Figure 3 : La molécule d'Alq <sub>3</sub> .....	52
Figure 4 : Les molécules de TPD et de $\alpha$ -NPB.....	52

Figure 5 : Structure de la molécule de BCP et le principe du confinement .....	53
Figure 6 : Schéma simplifié de l'enceinte à vide de dépôts. ....	55
Figure 7 : Schéma du sas .....	56
Figure 8 : Schéma du multicreuset .....	57
Figure 9 : Schéma du support d'échantillons .....	58
Figure 10 : Schéma du cache trois quart de disque .....	59
Figure 11 : Représentation simplifiée de la lentille de défocalisation .....	61
Figure 12 : Schéma simplifié de l'enceinte actuelle.....	64
Figure 13 : Structure d'une diode.....	65
Figure 14 : Intérêt de la gravure de la couche d'ITO .....	66
Figure 15 : Procédé de dépôt à la tournette. ....	68
Figure 16 : Procédé de dépôt par évaporation. ....	68
Figure 17 : Masque pour le dépôt de la cathode. ....	69
Figure 18 : La cellule de mesure et son étui étanche.....	70
Figure 19 : Configuration finale de l'échantillon et système d'alimentation.....	71
Figure 20 : Banc de mesure de spectre d'électroluminescence.....	72
Figure 21 : Banc de caractérisations optoélectroniques .....	73

### **Chapitre 3 : Mesures des caractéristiques photométriques des diodes émettrices polychromatiques**

Figure 1 : Angle solide délimité par le rayonnement de la source .....	79
Figure 2 : Caractéristiques géométriques liées à la luminance .....	79
Figure 3 : Aire ( $\Sigma$ ) du spectre d'électroluminescence d'une DELO en Alq3. ....	83
Figure 4 : Sensibilité photopique de l'œil .....	85
Figure 5 : Sensibilité de la photodiode .....	91
Figure 6 : Schématisation du système diode / photodiode .....	93
Figure 7 : Les différentes structures bicouches .....	100
Figure 8 : Photographie d'une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al .....	101
Figure 9 : Spectre d'absorption et d'électroluminescence du P3OT .....	101
Figure 10 : Evaluation de la largeur du gap du P3OT .....	102
Figure 11 : Photographie d'une DELO ITO/PEDOT-PSS/Alq3/Ca/Al (a : gros plan, b : photographie dans une pièce éclairée) .....	102
Figure 12 : Spectre d'absorption et d'électroluminescence de l'Alq3 .....	103
Figure 13 : Evaluation de la largeur du gap de l'Alq3 .....	103
Figure 14 : Photographie d'une DELO ITO/PEDOT-PSS/ $\alpha$ -NPB /Ca/Al .....	104
Figure 15 : Spectre d'absorption et d'électroluminescence du $\alpha$ -NPB.....	104
Figure 16 : Evaluation de la largeur du gap du $\alpha$ -NPB.....	105
Figure 17 : Caractéristiques $L_e = f(V)$ pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al .....	106
Figure 18 : Caractéristiques $L_v = f(V)$ pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al .....	107
Figure 19 : Caractéristiques $\eta_e = f(V)$ pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al .....	108
Figure 20 : Caractéristiques $\eta_v = f(V)$ pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al .....	109
Figure 21 : Caractéristiques $\eta_{ext} = f(V)$ pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al .....	109
Figure 22 : Caractéristiques $L_e = f(V)$ pour une DELO à base d'Alq3 .....	111
Figure 23 : Caractéristiques $L_v = f(V)$ pour une DELO à base d'Alq3 .....	112
Figure 24 : Caractéristiques $\eta_v = f(V)$ pour une DELO à base d'Alq3 .....	113
Figure 25 : Caractéristiques $\eta_e = f(V)$ pour une DELO à base d'Alq3 .....	114

Figure 26 : Caractéristiques $\eta_{\text{ext}} = f(V)$ pour une DELO à base d'Alq3.....	114
Figure 27 : Caractéristiques $L_e = f(V)$ pour une DELO à base de $\alpha$ -NPB.....	115
Figure 28 : Caractéristiques $L_v = f(V)$ pour une DELO à base de $\alpha$ -NPB.....	115
Figure 29 : Caractéristiques $\eta_e = f(V)$ pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/ $\alpha$ -NPB/Ca/Al....	117
Figure 30 : Caractéristiques $\eta_v = f(V)$ pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/ $\alpha$ -NPB/Ca/Al....	118
Figure 31 : Caractéristiques $\eta_{\text{ext}} = f(V)$ pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/ $\alpha$ -NPB /Ca/Al.	119
Figure 32 : Spectres d'électroluminescence théoriques utilisés.....	120
Figure 33 : Maximum de luminance énergétique en fonction de la longueur d'onde.....	121
Figure 34 : Maximum de luminance visuelle en fonction de la longueur d'onde.....	122
Figure 35 : Rendement quantique externe maximum en fonction de la longueur d'onde .....	123

## Chapitre 4 : Conceptions et réalisations de dispositifs optoélectroniques organiques intégrant des couches minces déposées par IBAD

Figure 1 : Structure et schéma de bande de la diode : ITO/ PEDOT-PSS / $\alpha$ -NPB/Alq3/Ag	131
Figure 2 : Découpage en plusieurs zones de la cathode en argent pendant l'assistance du dépôt : diodes n°3.....	132
Figure 3 : Spectre d'électroluminescence normalisé des DELOs .....	132
Figure 4 : Caractéristiques $L_v = f(V)$ des diodes n°1 de 7.1 mm <sup>2</sup> .....	133
Figure 5 : Caractéristiques $I = f(V)$ des diodes n°1 de 7.1 mm <sup>2</sup> .....	133
Figure 6 : Effet de la diffusion d'argent dans la couche d'Alq3 .....	134
Figure 7 : Visualisation au M.E.B. d'une diode organique réalisée sans assistance ionique de la cathode après tests optoélectroniques.....	136
Figure 8 : Visualisation au M.E.B. d'une diode organique réalisée avec une assistance ionique de la cathode sur un tiers d'épaisseur après tests optoélectroniques.....	136
Figure 9 : Visualisation au M.E.B. d'une diode organique réalisée avec une assistance ionique de la cathode sur deux tiers de son épaisseur après tests optoélectroniques. ....	137
Figure 10 : Visualisation au M.E.B. d'une diode organique réalisée avec une assistance ionique totale de la cathode après tests optoélectroniques. ....	137
Figure 11 : Observation au M.E.B. d'un dépôt d'argent réalisé sur verre sans assistance ionique.....	138
Figure 12 : Observation au M.E.B. d'un dépôt d'argent réalisé avec un faisceau d'ions de densité de courant égale à 12 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . ....	139
Figure 13 : Observation au M.E.B. d'un dépôt d'argent réalisé avec un faisceau d'ions de densité de courant égale à 70 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . ....	139
Figure 14 : Principe de fonctionnement d'un A.F.M . ....	141
Figure 15 : Images A.F.M., sur une surface de 5 $\mu\text{m}^2$ (a) et 2 $\mu\text{m}^2$ (b), d'un dépôt d'argent évaporé à 5.10 <sup>-6</sup> mbar. ....	143
Figure 16 : Images A.F.M., sur une surface de 5 $\mu\text{m}^2$ (a) et 2 $\mu\text{m}^2$ (b), d'un dépôt d'argent évaporé à 5.10 <sup>-5</sup> mbar et avec la source d'ions en fonctionnement.....	144
Figure 17 : Images A.F.M., sur une surface de 5 $\mu\text{m}^2$ (a) et 2 $\mu\text{m}^2$ (b), d'un dépôt d'argent réalisé par IBAD ( $J_i = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $E_i = 50 \text{ eV}$ ).....	145
Figure 18 : Représentation AFM en 3D, sur une surface de 5 $\mu\text{m}^2$ (a) et 2 $\mu\text{m}^2$ (b), d'un dépôt non assisté déposé avec un vide égal à 5.10 <sup>-6</sup> mbar. ....	146

Figure 19 : Représentation AFM en 3D, sur une surface de $5 \mu\text{m}^2$ (a) et $2 \mu\text{m}^2$ (b), d'un dépôt non assisté déposé avec un vide égal à $5.10^{-5}$ mbar. ....	146
Figure 20 : Représentation AFM en 3D, sur une surface de $5 \mu\text{m}^2$ (a) et $2 \mu\text{m}^2$ (b), d'un dépôt assisté avec un faisceau d'argon ( $E_i = 50 \text{ eV}$ et $J_i = 5 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	147
Figure 21 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50 \text{ eV}$ et $J_i = 5 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	148
Figure 22 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50 \text{ eV}$ et $J_i = 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	149
Figure 23 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50 \text{ eV}$ et $J_i = 20 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	149
Figure 24 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50 \text{ eV}$ et $J_i = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	149
Figure 25 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250 \text{ eV}$ et $J_i = 5 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	151
Figure 26 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250 \text{ eV}$ et $J_i = 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	151
Figure 27 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250 \text{ eV}$ et $J_i = 20 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	151
Figure 28 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250 \text{ eV}$ et $J_i = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	152
Figure 29 : Ecart entre hauteur maximale et minimale, mesurées en AFM sur une surface de $25 \mu\text{m}^2$ , en fonction de la densité de courant du faisceau d'ions ....	153
Figure 30 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50 \text{ eV}$ et $J_i = 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	154
Figure 31 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 150 \text{ eV}$ et $J_i = 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	155
Figure 32 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250 \text{ eV}$ et $J_i = 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	155
Figure 33 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 500 \text{ eV}$ et $J_i = 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	155
Figure 34 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 750 \text{ eV}$ et $J_i = 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	156
Figure 35 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 1 \text{ keV}$ et $J_i = 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	156
Figure 36 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 10 \text{ eV}$ et $J_i = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	157
Figure 37 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50 \text{ eV}$ et $J_i = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	158
Figure 38 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 100 \text{ eV}$ et $J_i = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	158
Figure 39 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 125 \text{ eV}$ et $J_i = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	158
Figure 40 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 150 \text{ eV}$ et $J_i = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	159
Figure 41 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 175 \text{ eV}$ et $J_i = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	159
Figure 42 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 200 \text{ eV}$ et $J_i = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	159
Figure 43 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250 \text{ eV}$ et $J_i = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ). ....	160

Figure 44 : Image AFM en 3D d'un îlot lorsque l'énergie des ions est égale à 10 eV (a), 50 eV (b), 100 eV (c), 125 eV (d), 150 eV (e), 175 eV (f), 200 eV (g) et 250 eV (h)... 160

Figure 45 : Ecart entre hauteur maximale et minimale, mesurées en AFM sur une surface de  $25 \mu\text{m}^2$ , en fonction de l'énergie des ions (la densité de courant est exprimée en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).  
..... 161

Figure 46 : Schéma de bandes des DELOs utilisant une couche protectrice en argent ..... 164

Figure 47 : Reproductibilité des caractéristiques  $I = f(V)$  des DELOs de  $7,1\text{mm}^2$ ..... 164

Figure 48 : Reproductibilité des caractéristiques  $L = f(V)$  des DELOs de  $7,1\text{mm}^2$ ..... 165

Figure 49 : Luminance visuelle en fonction du temps de fonctionnement des DELOs utilisant une couche d'argent protectrice sur la cathode pour une tension constante  $V = 10,8 \text{ V}$  166

Figure 50 : Intensité du courant en fonction du temps de fonctionnement des DELOs utilisant une couche d'argent protectrice sur la cathode pour une tension constante  $V = 10,8 \text{ V}$  167

Figure 51 : Luminance visuelle en fonction du temps de fonctionnement des DELOs utilisant une couche d'argent protectrice sur la cathode pour une intensité constante  $I = 0,8 \text{ mA}$   
..... 168

Figure 52 : Tension appliquée en fonction du temps de fonctionnement des DELOs utilisant une couche d'argent protectrice sur la cathode ..... 170

Figure 53 : Rendement visuel en fonction du temps de fonctionnement des DELOs utilisant une couche d'argent protectrice sur la cathode ..... 171

Figure 54 : Intensité des DELOs en fonction de la tension appliquée ..... 172

Figure 55 : Luminance visuelle des DELOs en fonction de la tension appliquée ..... 173

Figure 56 : Rendement lumineux des DELOs en fonction de la tension appliquée..... 174





**GLOSSAIRE**



# Glossaire

## I. Notations

C.P.V.Os : Cellules PhotoVoltaïques Organiques

D.E.L.Os : Diodes ElectroLuminescentes Organiques

O.T.F.Ts : Organic thin film Transistors

M.E.B : Microscope Electronique à Balayage

A.F.M : Atomic Force Microscope

Ts : Température du Substrat

Tm : Température de fusion du Matériau

M.B.E : Molecular Beam Epitaxy

I.B.A.D. : Ion Beam Assisted Deposition

I.T.O : Indium Tin Oxide

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

$\chi$  : Affinité électronique

$\Phi$  : travail de sortie du métal de la cathode

TCL: Trapped Charge Limited

SCL : Space Charge Limited

$\mu_n$ : mobilité des porteurs

ETL : Electron Transport Layer

HTL : Hole Transport Layer

EL : Emissive Layer

HIL : Hole Injection Layer

HBL : Hole Blocking Layer

$\Phi_e$  : flux énergétique

$L_e$  : Luminance énergétique

$\eta_e$  : Rendement énergétique

$\eta_v$  : Rendement visuel

$\eta_{int}$  : Rendement quantique interne

$\eta_{\text{ext}}$  : Rendement quantique externe

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\Phi_v$  : flux lumineux

$S(\lambda)$  : spectre d'électroluminescence normalisé

$V(\lambda)$  : sensibilité photopique diurne normalisée de l'œil

$I_e$  : Intensité énergétique

$I_v$  : Intensité lumineuse

$\sigma$  : sensibilité d'une photodiode

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

$R_a$  : rugosité arithmétique

$\text{Ar}^+$  : Ion Argon

### II. Constantes

$\text{\AA}$  : Angström  $\text{\AA} = 1.10^{-10} \text{ m}$

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

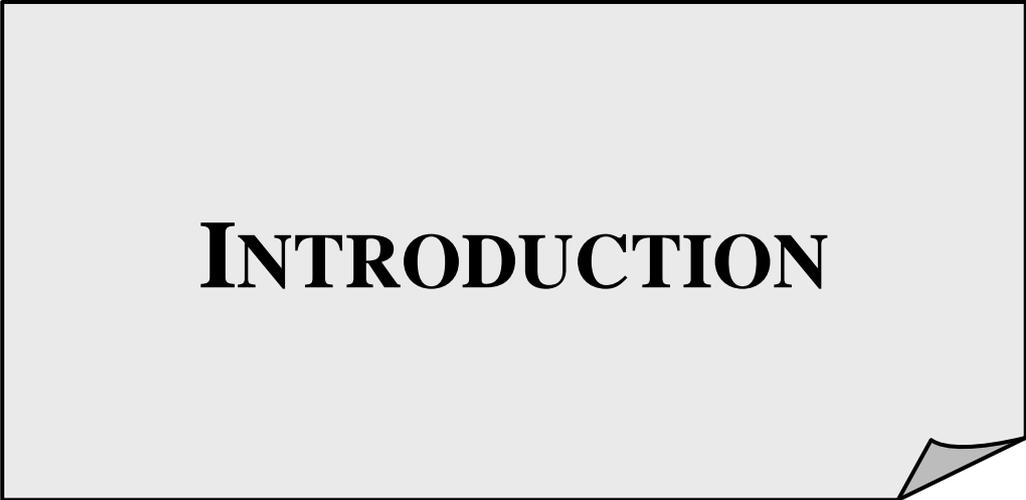
$K_m$  : constante  $K_m = 683 \text{ lm. W}^{-1}$

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

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

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

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





# INTRODUCTION

Les récents progrès réalisés en optoélectronique organique laissent espérer un avenir prometteur à la filière électronique plastique. Les composants électroniques organiques émergents qui monopolisent les efforts de la recherche et suscitent un engouement progressif pour les industriels sont actuellement :

- Les cellules photovoltaïques plastiques (CPVOs).
- Les diodes électroluminescentes organiques (DELOs).
- Les transistors à effet de champs en couches minces organiques (OTFTs).

L'électronique plastique présente des inconvénients qui sont liés au caractère fragile des matériaux organiques et à certaines propriétés intrinsèques non-optimisées : une faible mobilité des porteurs de charge, un rendement non encore optimisé, un vieillissement prématuré des structures qui entraîne une durée de vie limitée des composants.

Cependant l'électronique plastique possède aussi les atouts nécessaires pour être dans certains cas une alternative à la technologie du silicium : dégradable, le matériau organique peut apparaître comme une technologie « propre » dans un contexte de développement durable. Du point de vue technologique, l'électronique plastique présente des propriétés spécifiques qui sont inaccessibles aux composants inorganiques : une grande souplesse pour permettre diverses configurations d'utilisation, la possibilité de réalisation sur des surfaces importantes avec des coûts réduits, une simplicité des procédés de fabrication des composants (dépôts des matériaux organiques par évaporation thermique ou par étalement à la tournette).

La contribution de la chimie du carbone et le développement des techniques d'ingénierie moléculaire doivent conduire l'électronique plastique vers un développement et un essor dans le domaine des hautes technologies. Ils permettent notamment de synthétiser des matériaux avec des propriétés optoélectroniques intrinsèques performantes toujours plus optimisées (caractéristiques mécaniques et propriétés optiques) pour des applications bien ciblées.

L'amélioration des performances des composants optoélectroniques plastiques passe aussi par l'optimisation des procédés de fabrication, notamment celui des dépôts des couches minces. L'utilisation du procédé d'assistance ionique lors des dépôts des couches minces obtenues par évaporation thermique (ou par pulvérisation) induit une modification importante des propriétés intrinsèques des couches minces obtenues. Cette technique engendre des modifications sur les performances des composants optoélectroniques plastiques et sur leur processus de vieillissement.

Les compétences acquises dans notre laboratoire depuis plusieurs années ont permis d'obtenir une solide expérience dans la réalisation technologique et la caractérisation des diodes électroluminescentes organiques. Des travaux de recherche antérieurs ont été réalisés dans le domaine du dopage par implantation ionique des polymères électroactifs, puis dans le domaine de l'optoélectronique des couches moléculaires et polymères, et plus récemment dans le domaine de l'utilisation de différentes technologies de faisceau d'ions ( implantation ionique, gravure ionique, assistance ionique, pulvérisation ionique) appliquées à la réalisation de composants optoélectroniques plastiques. Actuellement, les recherches sont poursuivies sur l'optimisation, l'amélioration des performances et les études de vieillissement de composants optoélectroniques plastiques.

Les diodes électroluminescentes organiques dont l'émission de lumière est basée sur le phénomène de luminescence représentent des sources lumineuses susceptibles de fournir des luminances très importantes. Leur utilisation est dédiée principalement à la fabrication d'écrans plats couleurs de petite dimension destinés aux affichages d'images et d'informations (téléphones portables, appareils photos numériques, assistants personnels numériques). Des recherches sont également effectuées sur l'utilisation de sources organiques de lumière blanche pour l'éclairage courant. Plusieurs améliorations techniques restent cependant à apporter au niveau de l'efficacité, de la tension de fonctionnement et de la durée de vie pour que la technologie DELOs s'impose sur le marché.

Le travail présenté au cours de ce manuscrit sera organisé de la manière suivante :

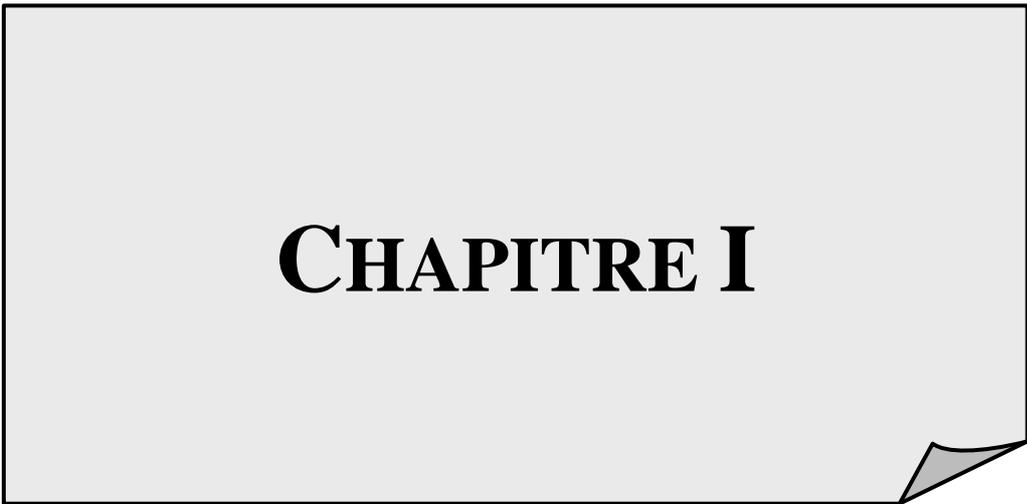
Dans un premier chapitre, nous proposerons des rappels et une mise au point bibliographique, d'abord sur les généralités des modifications des couches minces en croissance à l'aide du procédé d'assistance par faisceau d'ions, et ensuite sur les phénomènes d'électroluminescence dans les matériaux organiques.

Le deuxième chapitre s'attachera à décrire le procédé de fabrication des diodes organiques électroluminescentes. Nous présenterons les différents matériaux organiques utilisés ainsi que le dispositif expérimental qui a permis de réaliser in situ les différentes couches minces évaporées, avec ou sans assistance ionique. Le chapitre se terminera par la présentation des méthodes de caractérisations optoélectroniques des DELOs.

Le troisième chapitre reprendra les caractérisations optoélectroniques, et plus particulièrement les calculs nécessaires à la détermination des caractéristiques photométriques dans le cas d'une émission polychromatique comme celle des DELOs. C'est un sujet qui n'est généralement pas traité dans la littérature. Différentes caractéristiques photométriques seront décrites avant de détailler le calcul de ces paramètres dans les cas où l'émission est monochromatique ou polychromatique. D'un point de vue technique, ces calculs seront utilisés en considérant une cellule de mesure intégrant une photodiode, et le chapitre sera illustré par la présentation de nos résultats expérimentaux lors de l'étude de diodes électroluminescentes organiques rouges, vertes et bleues.

Dans un dernier chapitre nous exposerons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec les dispositifs optoélectroniques organiques intégrant des couches minces déposées par assistance ionique. Après une présentation des différentes structures réalisées, des problèmes rencontrés et des premiers résultats sur les DELOs, nous présenterons une étude par imagerie A.F.M de couches minces d'argent assistées par différentes configurations de faisceau d'ions. Les résultats de cette étude ont été utilisés lors de la réalisation de DELOs utilisant une couche mince d'argent pour protéger la cathode. Les caractérisations optoélectroniques et les études de durées de vie concernant ces structures seront exposées pour conclure ce chapitre.





# CHAPITRE I



# Chapitre 1 : Analyse bibliographique : rappels et mise au point sur l'électroluminescence de diodes organiques

## I. Généralités sur les modifications des couches minces en croissance à l'aide du procédé d'assistance par faisceau d'ions

### I. A. Théorie de la modification des couches minces par bombardement de faisceaux issus de sources d'ions

Ce chapitre va se décomposer en deux parties. Dans un premier temps nous allons décrire le processus de croissance des couches minces déposées sous vide en détaillant la nucléation, la coalescence, et la phase initiale de croissance des couches minces. Nous détaillerons ensuite les défauts de ces couches minces et étudierons quelques solutions apportées dans la littérature. Dans une deuxième partie nous allons définir le processus de l'assistance ionique énergétique des couches en croissance et détailler les modifications engendrées sur la microstructure et les propriétés des couches minces [1], [2], [3].

#### I. A. 1. Le processus de croissance des couches minces déposées sous vide

Tout dépôt d'une couche mince sous vide se décompose en trois phases distinctes. Il y a production des espèces appropriées, puis leur transport vers le substrat au travers d'un vide approprié et enfin leur condensation sur le substrat pour former un dépôt solide. Lors de la dernière phase plusieurs phénomènes physiques entrent en jeu. La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance.

##### I. A. 1. a) La production et le transport des espèces

La réalisation d'une couche mince sous vide se fait à partir d'un matériau massif solide. La production des espèces appropriées est réalisée en faisant passer le matériau de l'état solide à l'état vapeur. Le procédé dit « de sublimation » est utilisé lorsque le matériau passe directement de l'état solide à l'état vapeur ; sinon on utilise le procédé « de vaporisation » lorsque le matériau passe de la phase solide à une phase liquide puis à l'état vapeur. Dans les deux cas, les procédés sont réalisés sous vide secondaire ( $P \leq 10^{-6}$  mbar).

La qualité du vide est un critère très important lors de l'évaporation du matériau; les meilleures couches minces sont obtenues pour des pressions de travail en ultra vide telles que  $P \leq 10^{-8}$  mbar. La production des espèces se fait par l'évaporation du matériau massif dans un bâti d'évaporation sous vide. L'obtention du vide secondaire est souvent obtenu avec un

groupe de pompage composé d'une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe primaire. Certains systèmes de pompage utilisent également des pompes à diffusion d'huile ou des pompes cryogéniques. Dans tous les cas, le système de pompage (pompe primaire + pompe secondaire) est un facteur déterminant dans l'obtention d'une bonne qualité de vide nécessaire à la réalisation des couches minces. L'étanchéité parfaite de l'enceinte d'évaporation constitue également un critère important pour obtenir une bonne qualité de vide secondaire. La figure 1 présente le schéma de la production et du transport des espèces.

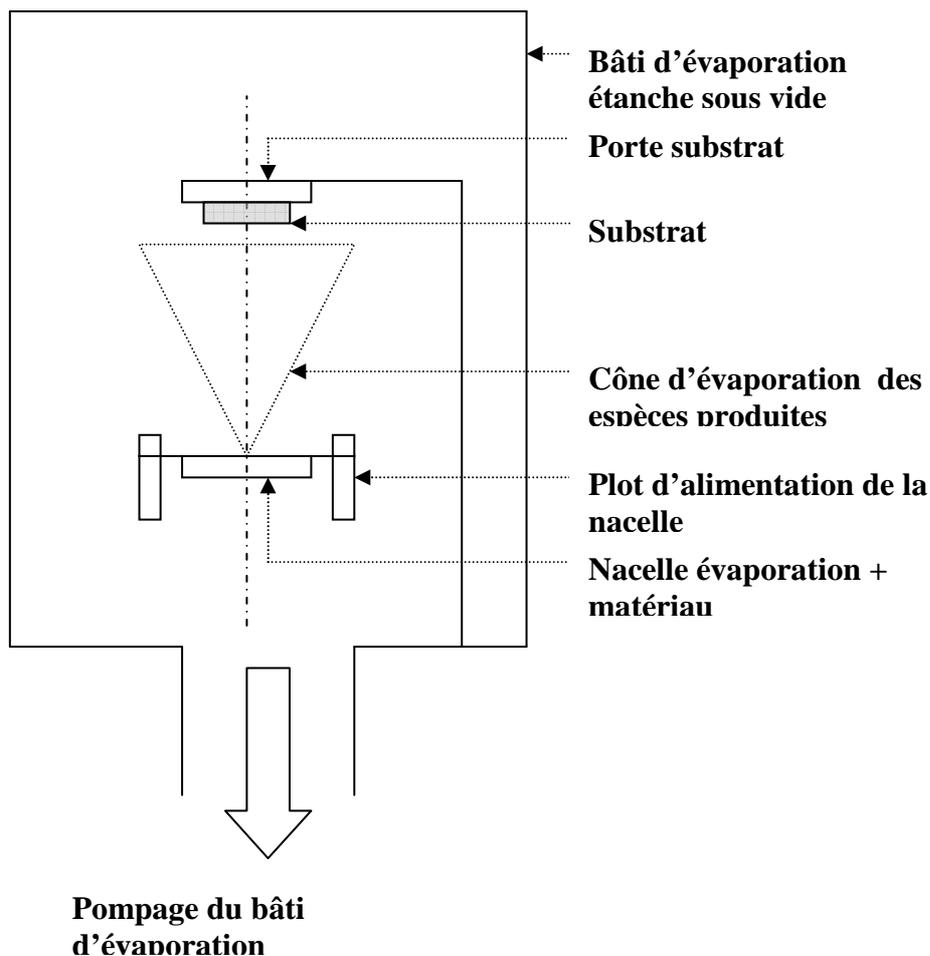


Figure 1 : Le dispositif de production et transport des espèces

Le matériau massif se présente sous forme de poudres dans le cas de composés chimiques organiques ou sous forme de grenailles, pépites ou fils pour les métaux. Sous ces différentes formes, le matériau est placé dans une nacelle d'évaporation qui est elle-même placée dans le bâti d'évaporation. Le changement d'état du matériau est provoqué par la

montée en température qu'il subit lorsque la nacelle d'évaporation est chauffée par effet Joule. On observe alors les phénomènes de sublimation ou de vaporisation.

Une fois le matériau mis sous forme vapeur, il se forme un cône d'évaporation directif au-dessus de la nacelle. Les espèces produites qui constituent le cône sont transportées dans le vide qui règne dans l'enceinte vers les parties supérieures du bâti. Les espèces produites se déposent de façon préférentielle sur les parties froides du bâti d'évaporation. Pour récupérer un maximum d'espèces produites sur le substrat où doit être déposée la couche mince, le porte substrat est placé au-dessus de la nacelle d'évaporation et positionné en alignement avec celle-ci.

#### I. A. 1. b) Formation d'une couche mince : la nucléation

Les espèces au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont adsorbées physiquement sur la surface du substrat. Cette adsorption n'est possible que si les espèces ne possèdent pas une trop forte énergie initiale ; dans le cas contraire les espèces peuvent être implantées dans le substrat. Initialement les espèces adsorbées (adatoms) ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur la surface. Pendant ces déplacements elles vont interagir entre elles, créant des amas qui iront en se développant. Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent à désorber. Cependant l'arrivée successive d'espèces sur le substrat fait croître le nombre d'îlots qui se surchappent les uns avec les autres : ils se développeront dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables ; on dit que le seuil de nucléation a été franchi. La figure 2 présente les deux types de formation des îlots.

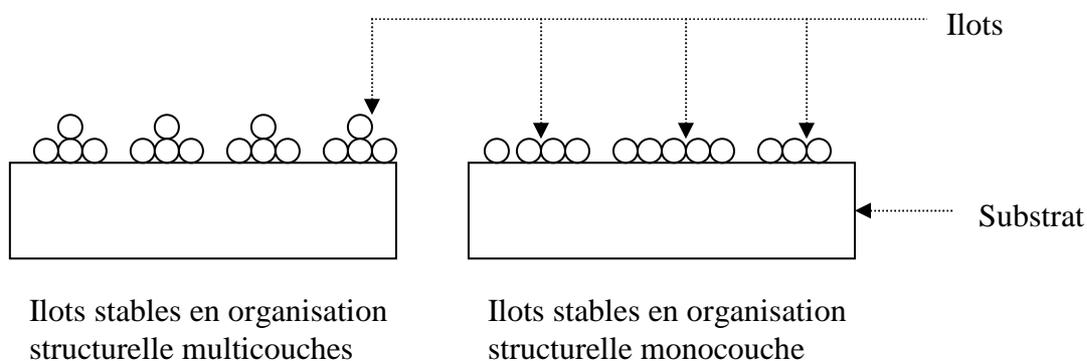


Figure 2 : Les formations structurelles des îlots

I. A. 1. c) Formation d'une couche mince : la coalescence

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimensions jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation de saturation. Dans ce cas, les îlots s'agglomèrent les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non couverte ; on assiste au processus de coalescence. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître en ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions. La structure de la couche passe du type discontinue à un type poreux puis continue lorsque les canaux et trous sont comblés. La figure 3 représente les différentes couches continues obtenues :

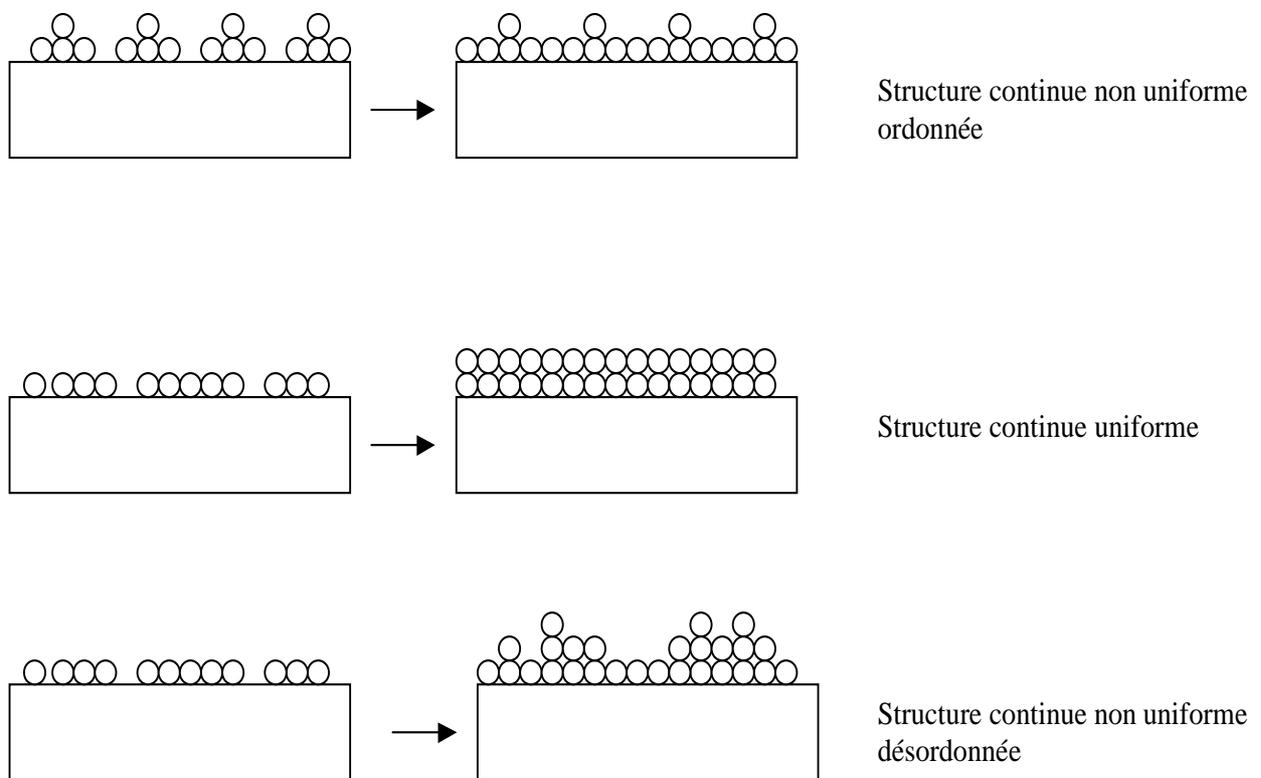


Figure 3 : Les différentes couches continues

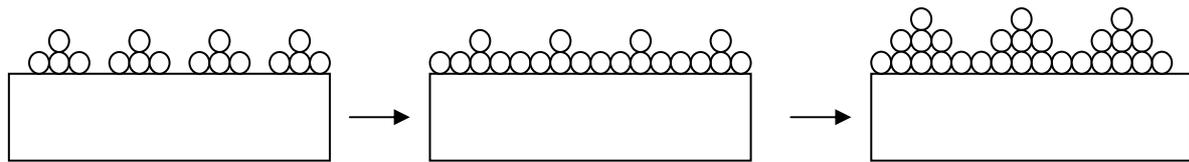
I. A. 1. d) La croissance proprement dite du film

On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en considérant que c'est une suite statistique de nucléations, puis une croissance par diffusion de surface et par formations d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions et enfin la formation d'une couche continue par remplissage des espaces entre ces îles. On distingue ainsi trois types de croissances :

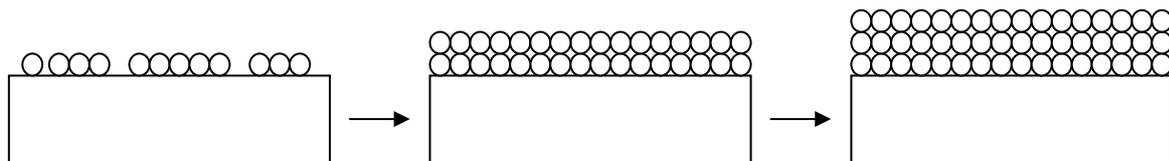
- La croissance en île de type Volmer-Weber : au cours de la nucléation, il y a formation d'îlots stables en organisation structurale multicouche, puis durant la coalescence la structure est continue non uniforme ordonnée et finalement les îlots s'organisent en île régulièrement espacée pendant la croissance.

- La croissance en couches de type Frank-Van der Merwe : au cours de la nucléation il y a formation d'îlots stables en organisation structurale monocouche, puis durant la coalescence la structure est continue uniforme ordonnée et finalement les îlots s'organisent en couches régulièrement superposées les unes par rapport aux autres pendant la croissance.

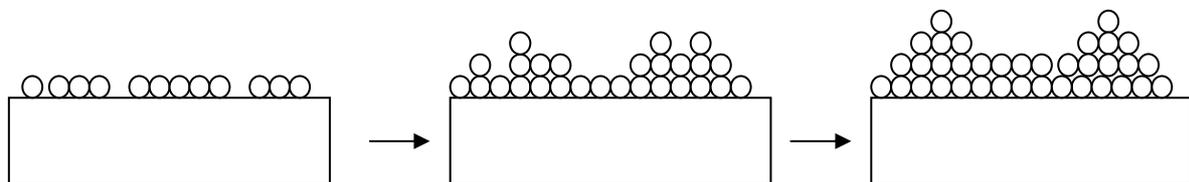
- La croissance mixte de type Stranski-Krastanov: au cours de la nucléation il y a formation d'îlots stables en organisation structurale monocouche, puis durant la coalescence la structure est continue non uniforme désordonnée et finalement les îlots s'organisent en couches régulièrement superposées les unes par rapport aux autres mais de taille décroissante au fur et à mesure de la croissance.



1) Croissance en îles de type Volmer-Weber



2) Croissance en couches de type Frank-van der Merwe



3) Croissance mixte de type Stranski-krastanov

Figure 4 : Les modes de croissance des couches minces

Au cours de la croissance de la couche selon les différents modes de croissances précédents, les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire.

Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains, des défauts et des dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configurations géométriques et d'orientations cristallographiques. Des défauts d'empilements, des agrégats de défauts ponctuels apparaissent aussi fréquemment lors de la formation d'une couche.

Dans le cas où les grains sont orientés de manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de 20 angströms), les couches auront des structures amorphes (non cristallines).

Après la formation d'une couche continue, la croissance s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Pour les couches d'une épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour les couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multigranulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire.

#### I. A. 1. e) Les défauts de croissance en couches minces

Les couches minces évaporées sous vide présentent des défauts très caractéristiques. On peut noter l'apparition de zones désordonnées, à plus faible densité, et qui se rencontrent un peu au hasard dans l'épaisseur de la couche. On note aussi une densité de défauts et une inhomogénéité de la dimension des grains. Les détails topographiques et microstructuraux d'une couche mince d'un matériau donné dépendent des conditions cinétiques de la croissance et donc :

- de la température du substrat
- de la nature et de l'angle d'incidence des espèces incidentes
- de la nature chimique du substrat

- des caractéristiques du gaz ambiant (pression, composition)

De plus, les paramètres suivants vont avoir une influence sur la mobilité de surface des espèces adsorbées : énergie cinétique des espèces incidentes, vitesse de dépôt, supersaturation (valeur du rapport pression de vapeur/concentration de la solution supérieure à la valeur nécessaire pour une condensation en phase solide dans des conditions d'équilibre thermodynamique), coefficient de condensation (fraction adsorbée de la totalité des espèces qui arrivent sur le substrat), et le niveau d'impuretés.

Lors de la formation des premières couches d'un dépôt, le rapport  $T_s/T_m$  ( $T_s$  = température du substrat,  $T_m$  = température de fusion du matériau déposé en degrés absolus) joue un rôle important. Rappelons brièvement les zones de croissance d'une couche suivant le modèle de Movchan et Demchishin [4].

Movchan et Demchishin ont schématisé la structure des dépôts (Ti, Ni, W,  $ZrO_2$  ou  $Al_2O_3$ ) en trois zones successives à partir du substrat. Ces zones sont définies en fonction du rapport  $T_s/T_m$ . La première zone correspond à une grande différence entre les deux températures  $T_s$  et  $T_m$  ( $T_s/T_m < 0,3$ ) ; la microstructure se présente alors sous forme de colonnes formées par les particules déposées et laisse apparaître des porosités dans le matériau. Henderson et al [5] ont expliqué la présence de ces porosités en considérant que les particules condensées (atomes ou molécules) ont une mobilité très réduite pour  $T_s$  faible. Considérant un angle de  $45^\circ$  entre le flux de particules arrivant et le substrat, ils supposent que les premières particules déposées vont se placer aléatoirement sur le substrat.

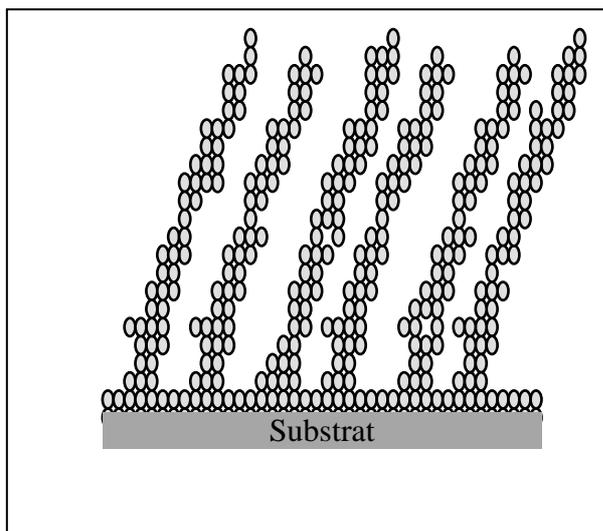


Figure 5 : La microstructure des premières couches d'un dépôt sur le substrat (zone n°1).

Les premières couches déposées recouvrent donc l'ensemble de la surface de manière plus ou moins compacte. Par la suite, les particules qui arrivent vont se coller sur les particules déposées les plus proches d'elles, leur faible mobilité les empêchant de s'enfoncer davantage dans la couche formée. Ces molécules empilées peuvent ainsi créer des zones d'ombre au flux particulaire ; ces zones vont devenir des porosités dans le matériau au fur et à mesure que l'épaisseur de dépôt augmente. Dirks et Leamy [6] ont repris cette théorie en considérant que les particules déposées vont former des colonnes.

Lorsque  $T_s$  augmente, le rapport  $T_s/T_m$  croît et la mobilité des particules qui se déposent va augmenter. Le phénomène de structure en colonne va s'estomper progressivement car les particules vont pouvoir migrer à la surface du dépôt et ainsi occuper les sites vacants. Les couches formées dans cette zone seront plus homogènes. La zone n°3 peut être caractérisée par des phénomènes de croissance de grains à haute température de substrat ( $T_s/T_m > 0,5$ ). En effet, les phénomènes dominants dans cette zone vont être une diffusion à l'intérieur du dépôt des particules arrivant sur celui-ci, et une croissance des grains formés par l'assemblage des particules qui diffusent. La figure 6 présente les différentes zones de transition :

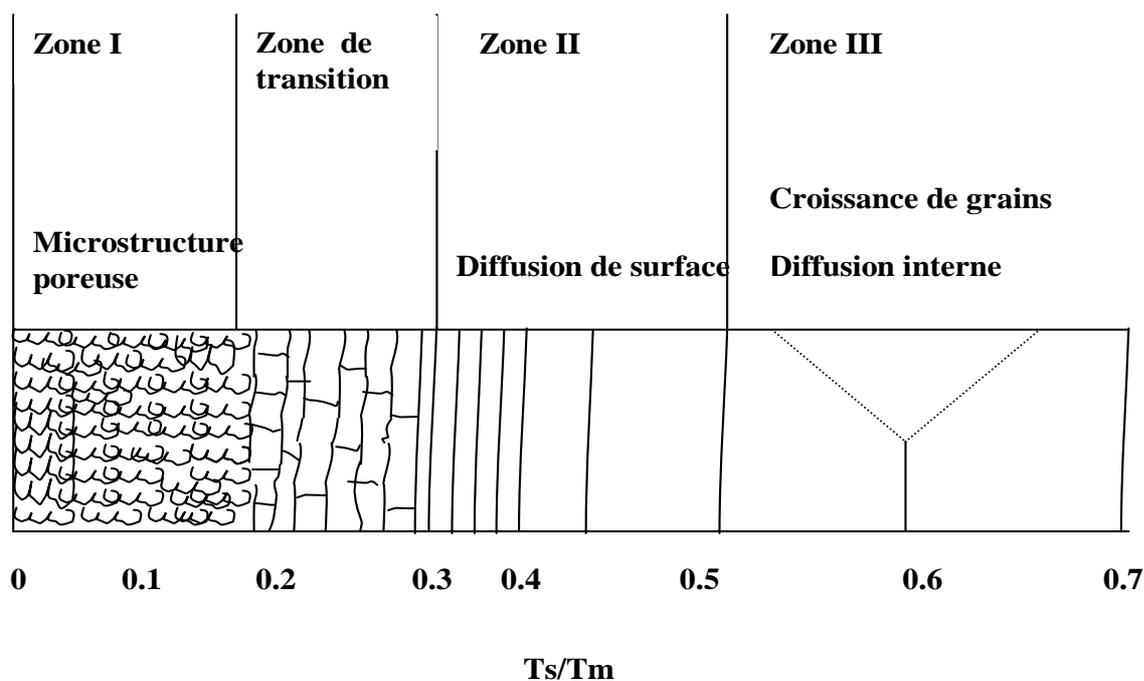


Figure 6 : Les zones de croissances d'une couche suivant le modèle de Movchan et Demchishin

Le rôle de la température du substrat est donc primordial et Muller [7] a montré que les colonnes formées dans la première zone, ainsi que les porosités qu'elles engendrent, pouvaient être limitées en chauffant le substrat au cours du dépôt. Cette élévation de température permet d'augmenter la mobilité des particules condensées qui vont ainsi pouvoir se répartir de manière plus uniforme sur le substrat.

En plus de la microstructure colonnaire, les couches minces présentent fréquemment des défauts de type nodulaire [1]. On peut les définir comme étant des structures isolées qui dépassent de la surface de la couche mince sous forme de dômes de petites dimensions. Il arrive assez fréquemment que ces nodules se séparent de la couche laissant un trou à leur place, ce qui constitue évidemment une limitation aux qualités attendues de la couche déposée. Les origines de ces croissances nodulaires sont :

- Des défauts sur la surface du substrat (rugosités, résidus de polissage, impuretés).
- Des micro-gouttelettes provenant du matériau contenu dans la nacelle d'évaporation.

#### I. A. 1. f) Des solutions pour pallier aux défauts de croissance en couches minces

Les propriétés extrinsèques des couches minces évaporées sont directement conditionnées par des propriétés intrinsèques de la couche en croissance comme la microstructure, la rugosité et la densité. Les modifications effectuées sur ces paramètres permettent d'améliorer les propriétés des couches minces. Les différents effets qui peuvent être obtenus sont les suivants :

- Les effets sur la microstructure :

Le diamètre des grains doit augmenter si la supersaturation des espèces adsorbées diminue et si leur mobilité de surface augmente. Ainsi on obtiendra des dépôts avec de gros grains bien définis pour des températures de substrats élevées [7]. L'augmentation de l'énergie cinétique des espèces incidentes par le biais de la vitesse d'évaporation, augmente la mobilité de surface. Toutefois, pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité de surface sera réduite, cet effet étant dû à la pénétration des espèces dans le substrat ; on obtiendra dans ce cas des grains de plus faibles diamètres. Une surface du substrat polie, sans rugosité et inerte, ainsi qu'une compatibilité cristallographique entre les

matériaux du substrat et de la couche conduisent aussi à une uniformité de la taille des grains.

- Les effets sur la rugosité :

Si le dépôt d'une couche se fait dans des conditions de supersaturation élevée avec une faible barrière de nucléation, la densité initiale de nucléation sera grande et la dimension des îlots critiques faible. On obtiendra des couches à grains fins, qui deviendront continues à des faibles épaisseurs. Leurs surfaces seront peu ou pas rugueuses. Dans des conditions contraires (faible supersaturation, barrière de nucléation élevée), il se formera peu d'îlots, mais ceux-ci seront de grandes tailles. On obtiendra des couches continues avec des épaisseurs assez importantes, et ces couches seront rugueuses. En général, une mobilité de surface accrue diminue la rugosité de surface d'une couche en contribuant à combler les vides ou aspérités.

- Les effets sur la densité :

La densité est un paramètre important de la structure physique d'une couche mince. En général on observe une augmentation de la densité en fonction de l'épaisseur de la couche mais aussi de la température du substrat [7] et de la vitesse de dépôt. Il est à noter aussi que le dépôt des couches minces dans un mauvais vide (dû à l'incorporation de quantité de gaz au sein de l'enceinte à vide) contribue à la croissance de couches poreuses.

Comme nous l'avons vu dans cette partie, lors du processus de croissance de couches minces de nombreux facteurs conditionnent la structure finale des couches. On peut noter trois facteurs importants :

- La température du substrat qui détermine la microstructure colonnaire initiale de la couche ;
- L'énergie cinétique et la mobilité des atomes évaporés qui conditionnent l'arrangement structural des atomes au sein de la couche en croissance.

La température du substrat est un paramètre qui est très utilisé ainsi que les recuits thermiques qui conduisent à un réarrangement structural des atomes pendant ou après les dépôts. Dans certains cas, pour éviter de dégrader les propriétés intrinsèques de certains matériaux, on ne peut pas chauffer le substrat, notamment lors des dépôts des matériaux dits fragiles tels que les organiques qui ont un faible point de fusion. L'augmentation de la

température du substrat peut ainsi altérer les propriétés physico-chimiques propres du matériau.

Dans ce cas il faut intervenir sur l'énergie cinétique des molécules qui se déposent. On confère une énergie supplémentaire aux atomes évaporés avec l'apport d'ions énergétiques. On utilise dans ce cas la technique des dépôts assistés par un faisceau d'ions qui combine l'évaporation de matériau avec le bombardement simultané de la surface de la couche en cours de croissance par des ions énergétiques. L'assistance ionique de la surface d'une couche en cours de croissance modifie considérablement sa microstructure et permet ainsi d'améliorer de manière significative les propriétés des couches obtenues. Dans la partie suivante nous allons préciser le processus de l'assistance par faisceau d'ions des couches en cours de croissance; nous décrirons aussi les modifications engendrées sur la microstructure des couches minces.

#### I. A. 2. Le processus d'assistance ionique amenant à une amélioration de la microstructure et des propriétés des couches minces évaporées sous vide

Le procédé de dépôts assistés par faisceau d'ions nécessite l'utilisation d'une source d'ions. Les ions proviennent d'un plasma qui est réalisé au sein de la source d'ions ; ils sont utilisés sous forme de faisceau ionique énergétique qui est dirigé ensuite vers la couche en croissance. Dans un premier temps nous étudierons l'interaction des ions avec les atomes de la couche en croissance. Ensuite nous décrirons les modifications engendrées par le bombardement ionique sur la microstructure des couches et son incidence sur les propriétés des couches minces.

##### I. A. 2. a) L'interaction du faisceau d'ions avec les atomes

Le bombardement a pour origine les ions et les électrons énergétiques venant du plasma : les espèces énergétiques proviennent donc des atomes du gaz de la chambre à décharge de la source d'ions. Cependant, il est à noter que des atomes contaminants provenant des parois de l'enceinte à vide ou des gaz de désorption peuvent aussi contribuer aux espèces énergétiques. La figure 7 présente le principe des dépôts assistés par faisceau d'ions combinant l'évaporation d'un matériau et le bombardement simultané d'une couche en cours de croissance par des ions énergétiques.

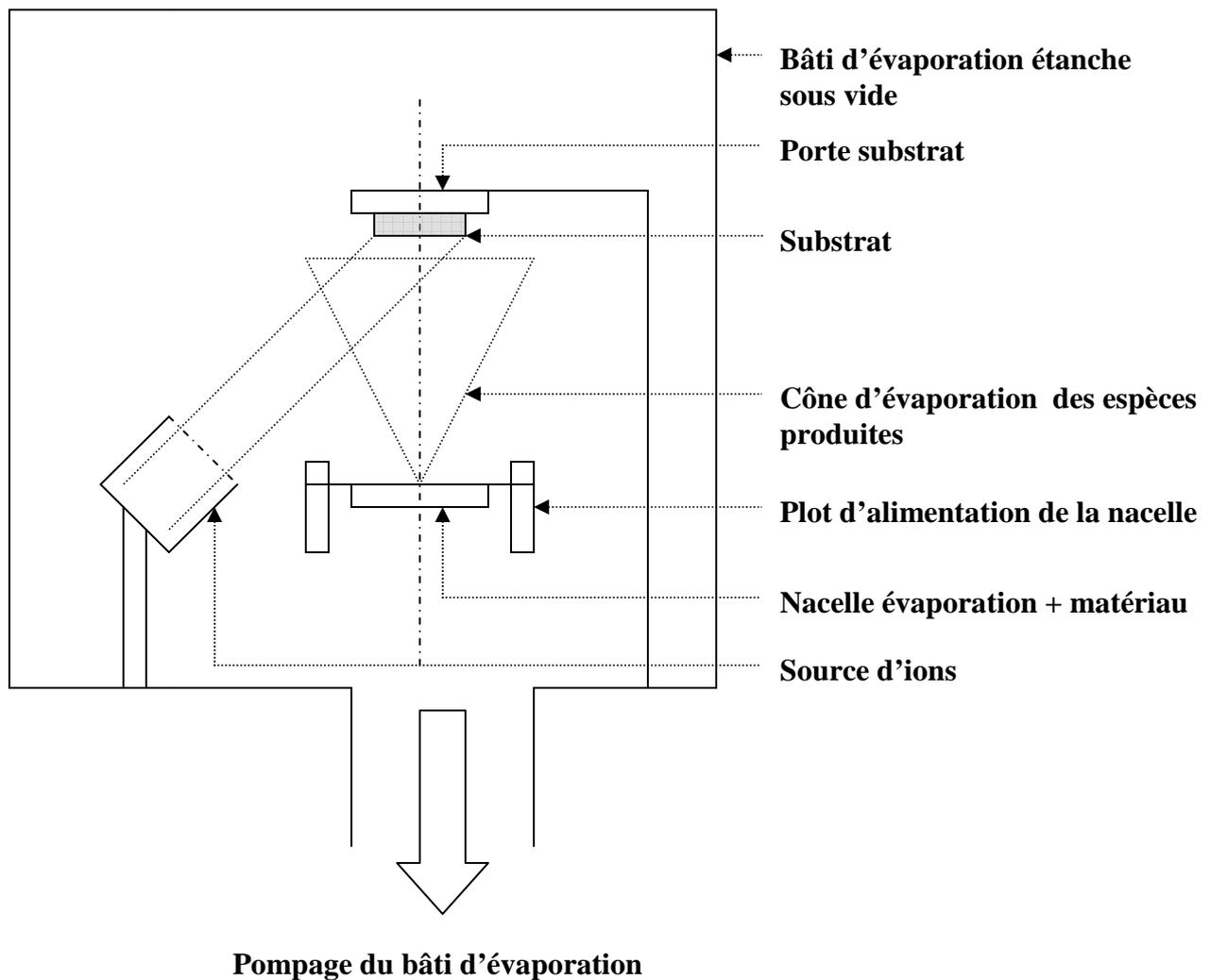


Figure 7 : Le principe de l'assistance ionique

Pendant l'assistance ionique de nombreux processus physiques se mettent en place, principalement à la surface de la couche en croissance. Ces processus sont issus de l'interaction des ions avec la couche en croissance. Chaque interaction dépend du type d'ions (neutre ou réactif), de leur masse (lourd ou de faible masse), de leur charge (une fois chargé ou multichargé), de leur énergie (faible ou élevée).

Lors de l'assistance ionique, les mécanismes successifs suivants interviennent :

- Production d'ions ;
- Collision ions/atomes évaporés (collision élastique en principe) ;
- Formation de la couche avec des adatoms (atomes qui s'ajoutent à la couche que l'on souhaite déposer) de forte mobilité ;

- Phénomènes parasites possibles :
  - Implantation d'ions incidents dans la couche déposée après collision élastique et/ou inélastique ;
  - Réaction chimique due à la nature chimique de l'ion incident (oxygène, azote) ;
  - Phénomènes de réflexion de particules neutres, d'émission d'électrons secondaires et/ou de photons.

Les adatoms mobiles peuvent migrer en surface et ne restent pas figés à l'endroit où ils ont été condensés. Dans les cas où l'énergie acquise est suffisante, l'adatome peut être faiblement implanté dans la couche. Dans certaines conditions d'interaction on assiste à la désorption des atomes de surface. La figure 8 résume les phénomènes qui se produisent en surface.

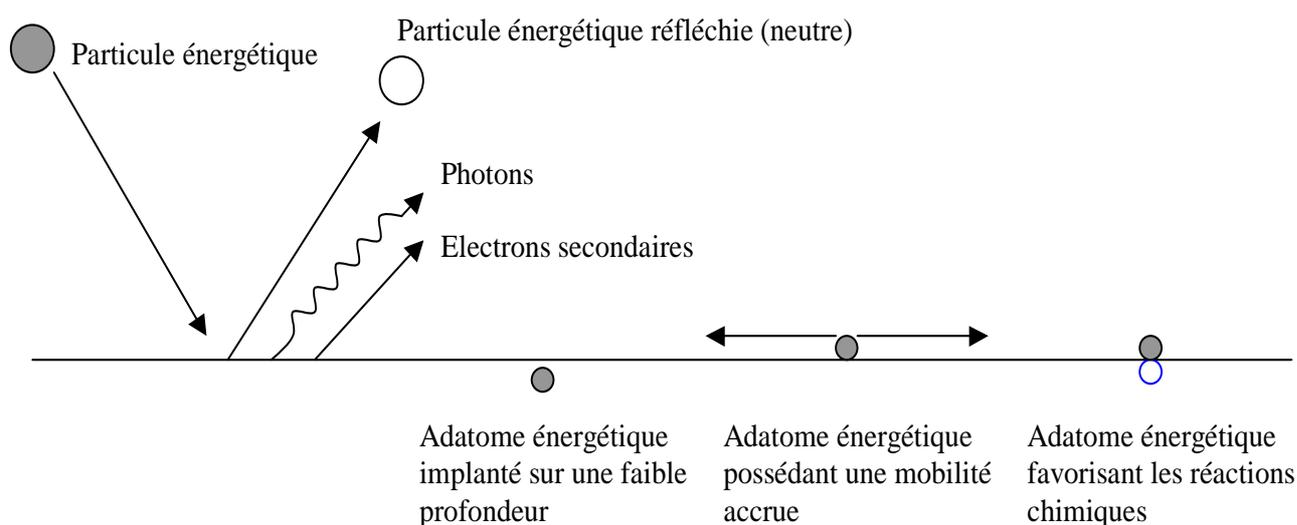


Figure 8 : Les phénomènes de surface induits lors de l'interaction ions/atomes

Lorsque la particule énergétique ne rentre pas en collision avec un atome évaporé, il est possible qu'elle arrive à pénétrer dans le film en croissance. Dans ce cas, elle va perdre progressivement son énergie lors des collisions successives avec les atomes du réseau de la couche mince déjà déposée. On peut distinguer deux procédés différents de perte d'énergie en fonction du type de collision que subit l'ion incident. Dans un premier cas, il peut se produire une perte d'énergie par collision élastique avec les atomes du réseau. Ce type de collision fait entrer en jeu une interaction coulombienne entre les noyaux de l'ion et des atomes percutés. Lors de chaque impact ion-atome, l'atome est expulsé au sein du réseau

laissant un site vacant. Des collisions en cascade se produisent; en fonction de l'énergie initiale de l'ion l'issue de ces collisions successives peut amener à deux phénomènes :

- L'ion peut être expulsé de la couche provoquant la pulvérisation d'atome;
- L'ion peut être implanté dans un site vacant ou dans une position interstitielle du réseau.

Les figures 9 et 10 schématisent les interactions ion incident-couche déposée sur le substrat.

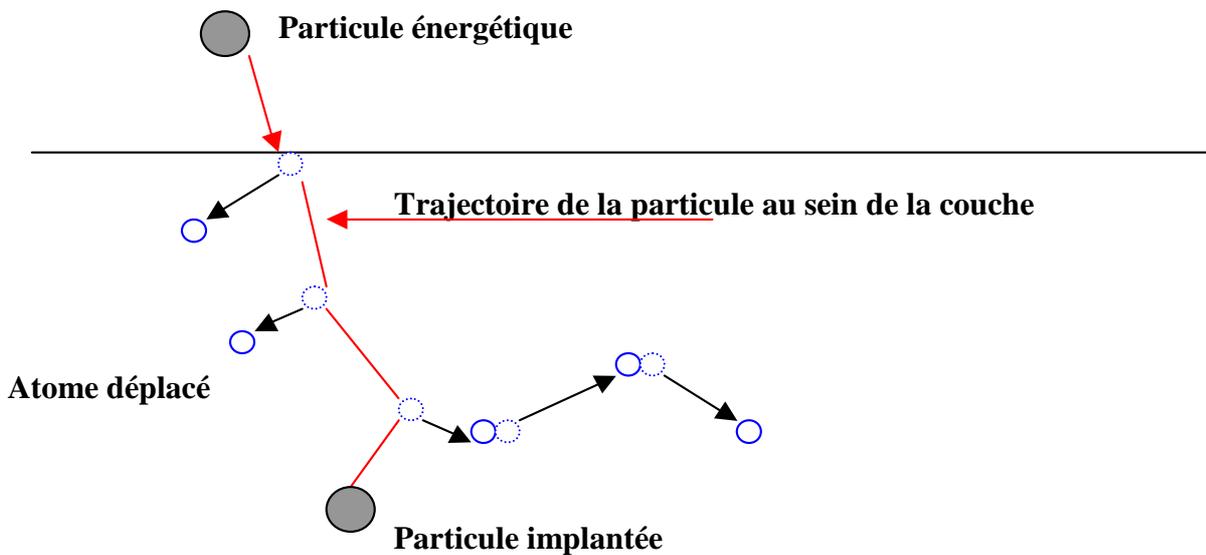


Figure 9 : Collision élastique ions /atomes en cascade amenant à l'implantation de la particule

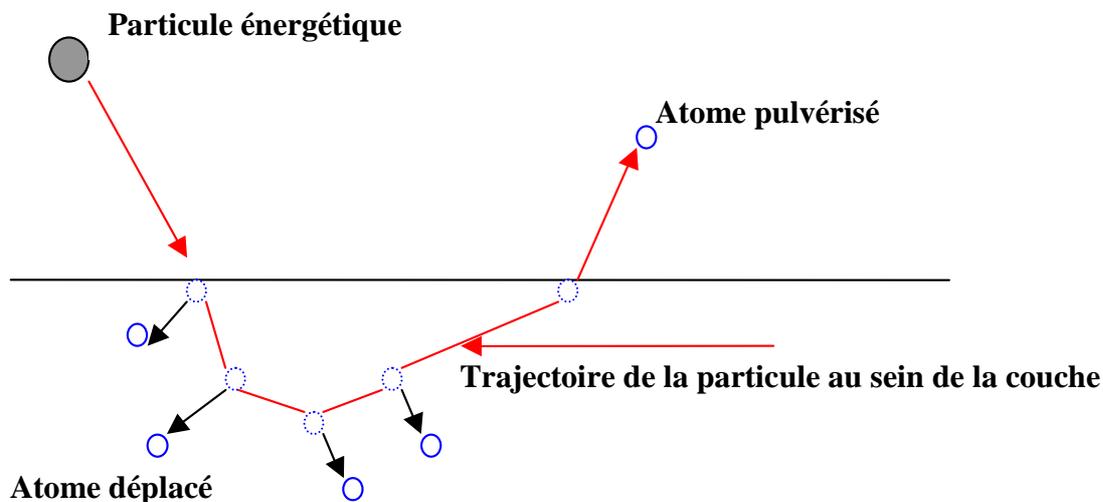


Figure 10 : Collision élastique ions /atomes en cascade amenant à la pulvérisation d'un atome

L'autre perte d'énergie de la particule peut se faire par collision inélastique résultant de l'interaction coulombienne entre les électrons des atomes et de l'ion. Dans ce cas il y a une implantation en profondeur de l'ion dans la couche sans déplacement d'atome du réseau. La particule se trouve alors en position interstitielle. Il faut que l'ion incident possède une énergie de l'ordre de plusieurs centaines de KeV. La figure 11 schématise le processus de collision inélastique.

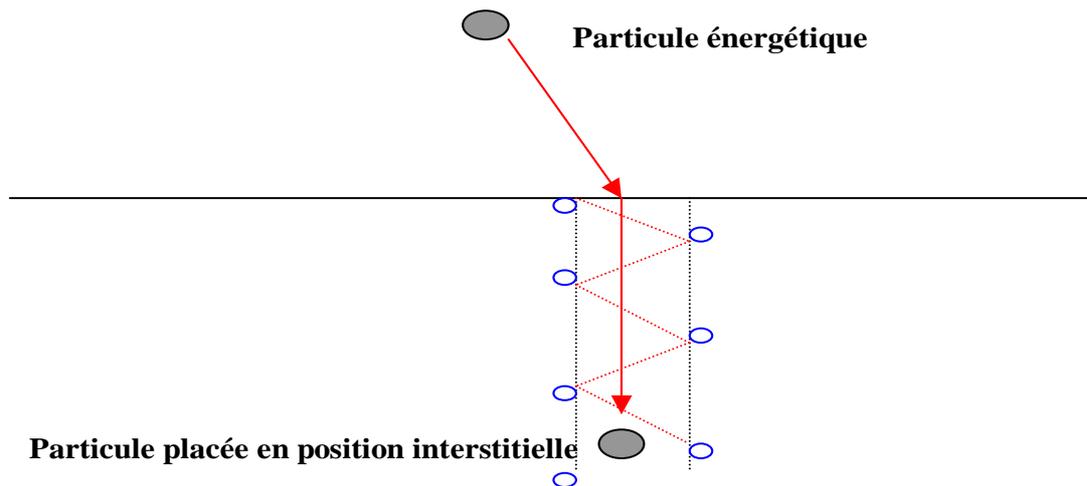


Figure 11 : Collision inélastique ions /atomes amenant à l'implantation profonde de la particule

Les collisions élastiques ions/atomes produisent de nombreuses modifications dans le film en croissance. Lors de la pulvérisation, des adatoms peuvent être pulvérisés puis redéposés, ce qui ralentit considérablement la vitesse de croissance de la couche. Des défauts sont aussi introduits dans la couche en croissance tels des sites vacants ou le piégeage de particules.

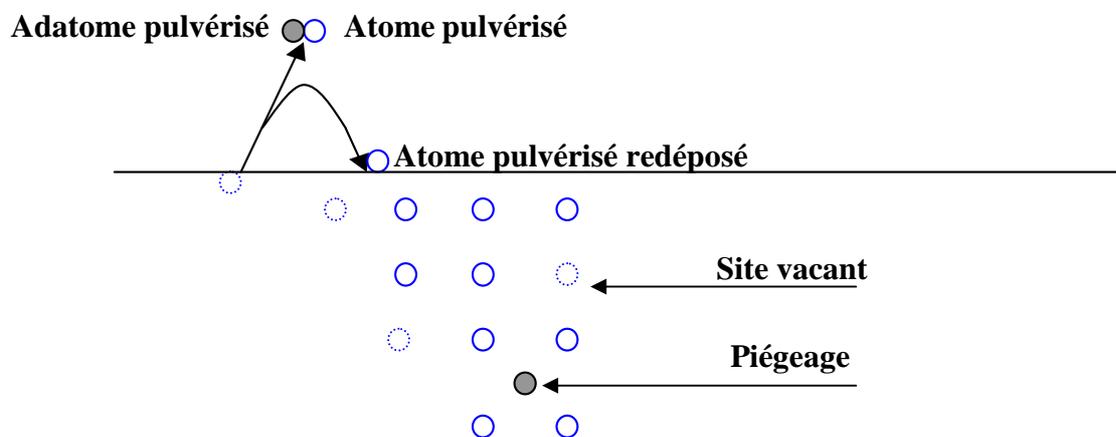


Figure 12 : Les perturbations induites par les collisions élastiques

I. A. 2. b) Les conséquences de l'interaction ions/atomes sur le processus intrinsèque de croissance des couches minces

Les processus physiques qui se mettent en place lors de la nucléation et de la coalescence modifient la croissance initiale du film. Les changements physiques sont caractérisés par une orientation cristalline préférentielle, des variations des paramètres de maille (expansions ou contractions), des effets topographiques de surface. Les principaux effets sur les couches minces en croissance sont les suivants :

- Une variation de la dimension des grains; dans la plupart des cas on assiste à une réduction de la dimension moyenne des grains.
- Le bombardement ionique au début de la croissance de la couche peut fréquemment entraîner une augmentation de la densité spatiale des îlots de la surface, ce qui conduit à l'augmentation de la densité de nucléation.
- Les phénomènes de diffusion superficielle sont accélérés ; de plus les énergies de liaison superficielles des adatoms sont modifiées de façon aléatoire.
- On augmente les contraintes dans la couche, en implantant des ions énergétiques : ils peuvent donner naissance à la formation de points chauds très localisés qui sont des effets de micro recuits.

I. A. 2. c) Les conséquences de l'interaction ions/atome sur les propriétés des couches minces

Les effets de l'assistance ionique sur les propriétés des couches sont nombreux et amènent à des changements structurels des couches.

- La microstructure de la couche

Lors des interactions ions-atomes les collisions élastiques entraînent le déplacement des atomes dans toutes les directions. Les atomes qui s'enfoncent davantage dans le matériau, occupant des sites vacants du réseau, vont contribuer à augmenter l'homogénéité du film déposé et ainsi favoriser la densification de celui-ci. Smidt [2] présente de nombreux travaux sur les dépôts assistés par faisceau d'ions qui montrent la densification des couches assistées en comparaison avec celles non assistées. Les effets combinés de la diminution de la dimension des grains, de la modification de la structure colonnaire, et de la densité plus élevée, contribuent à la diminution de la porosité des couches minces réalisées.

La coalescence influe sur les propriétés intrinsèques des couches minces. La microstructure, la porosité et les joints de grains sont conditionnés par la coalescence ; ainsi pour obtenir des couches minces de très bonne qualité, on accélère la coalescence en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées. On modifie dans ce cas l'énergie des espèces incidentes par une assistance ionique.

L'implantation d'ions dans la couche suite à des collisions élastiques en cascades amène une réorganisation des atomes qui peut donner naissance à des dislocations dans la microstructure; suite aux interactions ion /atomes, des zones sont fortement remaniées alors que d'autres zones périphériques sont moins modifiées.

Des effets secondaires peuvent être engendrés par les atomes énergétiques en migration dans la couche en cours de croissance. Les atomes énergétiques qui arrivent dans les sites vacants avec encore un peu d'énergie, diffusent et conduisent à des changements de phase et à des ségrégations dans la microstructure de la couche. On peut aussi avoir de la re évaporation des atomes périphériques, ce qui conduit à une diminution importante de la vitesse de croissance de la couche qui influence la microstructure du film.

- La composition chimique de la couche

Le phénomène de désorption qui a lieu à la surface de la couche mince bombardée apporte des modifications à la structure chimique et à la composition du matériau déposé (absence des éléments désorbés). Avec l'apport d'une assistance ionique réactive, des réactions chimiques en surface se mettent en place et modifient la composition chimique. Cela implique la formation de composés dans la couche en croissance.

Un certain nombre de particules énergétiques de gaz qui bombardent la surface de la couche demeurent piégées pendant la croissance de cette couche. La quantité de ces particules implantées sera fonction de leur énergie et de la température du substrat. L'implantation de particules modifie la composition des couches minces. Lorsqu'un ion réactif est implanté, on obtient une nouvelle structure chimique des matériaux (dans le cas d'ions inertes non réactifs la modification est moindre).

- La rugosité de la couche

La morphologie de la surface d'une couche dépend du flux et du type des espèces énergétiques qui arrivent sur cette surface pendant la croissance. La dimension des grains et

leur orientation sont modifiées ce qui entraîne une modification de la topographie superficielle de la couche. L'assistance par des particules très énergétiques lourdes conduit à une topographie de surface plus adoucie avec une diminution de la rugosité.

- L'interface de la couche déposée

La mobilité plus importante des adatoms améliore les processus de nucléation et accélère la coalescence des couches minces ce qui permet d'obtenir une meilleure adhérence. Le processus de nucléation est un facteur majeur qui conditionne les propriétés des couches minces. La nucléation joue un rôle aussi important que le nombre de sites d'accrochage sur la surface à déposer pour conditionner l'adhérence aux interfaces.

Toutes ces améliorations de la microstructure et des propriétés des couches minces ont amené de nombreuses équipes de recherche à appliquer des assistances ioniques aux couches minces réalisées par évaporation. Nous allons maintenant décrire les applications des dépôts assistés par faisceau d'ions.

## I. B. Les applications des dépôts assistés par faisceaux d'ions

Après l'étude des modifications des couches minces en croissance par le procédé d'assistance ionique, nous allons décrire les applications des dépôts assistés par faisceau d'ions. Dans un premier temps, nous détaillerons la réalisation du faisceau d'ions ainsi que le dispositif expérimental utilisé, puis les travaux réalisés dans le domaine de l'optoélectronique organique utilisant l'assistance ionique de couche en croissance, et nous finirons par la présentation de travaux originaux sur l'utilisation de l'I.B.A.D[1], [2], [8].

### I. B. 1. Réalisation du faisceau d'ions

Nous allons décrire respectivement la source d'ions, la création d'un plasma et la naissance d'un faisceau d'ions

#### I. B. 1. a) Les sources d'ions : la source d'ions de type Kaufman

Le choix d'un système destiné à l'obtention d'ions est conditionné par la valeur de l'énergie des ions que l'on désire obtenir. Le type de source le plus utilisé en implantation ionique est la source Penning ; un flux gazeux est envoyé dans une chambre où l'on produit une décharge électrique. Il y a alors formation dans la chambre d'un plasma dans lequel les ions sont isolés par l'intermédiaire d'une cathode. L'application d'un champ magnétique augmente la trajectoire des électrons qui par collision avec des atomes non ionisés va

provoquer leur ionisation en augmentant ainsi le rendement de la source. L'addition d'un filament chauffant peut également provoquer la création d'autres électrons par émission thermoélectronique.

Il existe d'autres types de sources tels que les sources à microondes où le plasma est créé par un générateur de microondes. La source de type Kaufman est actuellement une des plus utilisées. C'est une source d'ions à grilles qui est formée d'une cathode chaude émettrice d'électrons, d'une anode cylindrique appelée aussi chambre à décharge, et de grilles écran et/ou d'accélération. La plage d'énergie du faisceau d'ions est de 50eV à 1KeV, avec un diamètre de faisceau allant de trois centimètres à huit centimètres en fonction du modèle utilisé. Les sources Kaufman permettent d'obtenir un faisceau d'ions bien défini, avec de bonnes possibilités de contrôle de direction, de densité de courant, et d'énergie des ions. Ce type de source est très utilisé par de nombreuses équipes de recherche pour réaliser des dépôts assistés par faisceau d'ions. Les résultats qui sont présentés dans la partie expérimentale sont obtenus à partir de l'assistance ionique effectuée avec une telle source. La figure 13 présente un schéma simplifié de cette source.

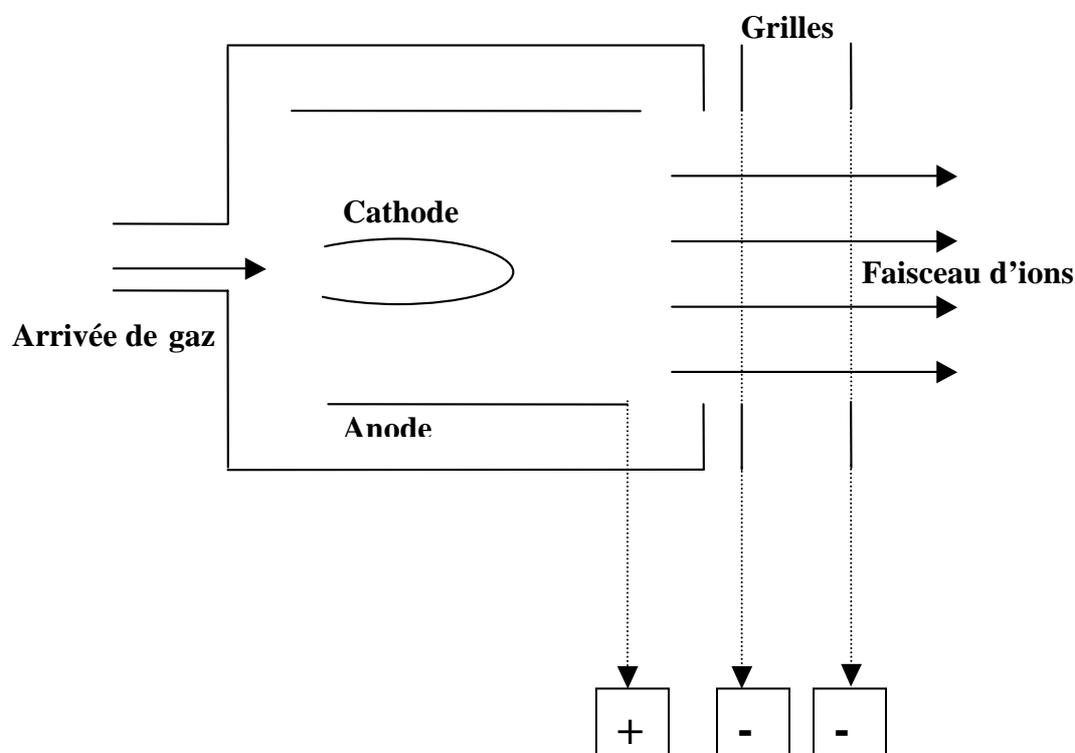


Figure 13 : Schéma de la source d'ions Kaufman

### I. B. 1. b) Formation du plasma, création des ions et formation d'un faisceau d'ions

Par définition, un plasma correspond à un état gazeux qui contient à la fois des espèces neutres et des espèces excitées ; il y a des électrons, des ions positifs et négatifs, des atomes et des molécules. C'est un milieu électriquement neutre car tout déséquilibre de charges électriques se traduirait par l'apparition de champs électriques qui tendraient à déplacer les charges pour rétablir l'équilibre. Le gaz que l'on désire ioniser est introduit dans la chambre à décharge où des électrons énergétiques émis par la cathode bombardent et ionisent des atomes ou des molécules de ce gaz. Les ions provenant de ce bombardement et qui s'approchent des grilles (soumises à une tension négative), sont extraits de la chambre à décharge et accélérés à l'extérieur sous forme d'un faisceau homogène. Pour mettre en forme le faisceau on peut placer à la sortie de la source, un filament de tungstène : les électrons émis par le filament neutralisent le faisceau d'ions ce qui supprime son éclatement tout en permettant sa focalisation. Les ions produits peuvent être accélérés par des champs électriques pour atteindre des énergies allant de 50eV à quelques keV.

### I. B. 2. Le dispositif expérimental

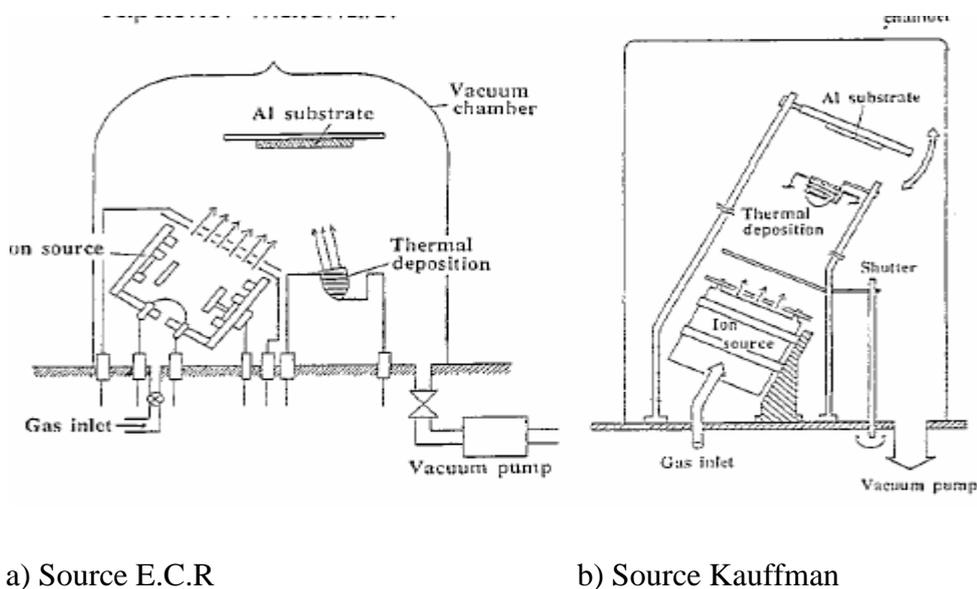


Figure 14 : Dispositif expérimental du procédé de l'assistance ionique

Lors de l'assistance des couches minces il est nécessaire de maîtriser de façon individuelle l'évaporation des matériaux (production des espèces) et la production d'un

faisceau d'ions. Le choix du dispositif expérimental utilisé est essentiellement guidé par la source d'ions. Lorsqu'une source encombrante est utilisée (source de type Penning, Kaufman), on peut inclure à la fois la source d'ions et le système d'évaporation dans la même enceinte à vide. C'est la configuration la plus courante et la plus simple d'utilisation. Certaines équipes placent la source d'ions à l'écart de l'évaporateur pour éviter l'interférence entre la production des espèces et la production du faisceau d'ions. Le faisceau d'ions peut arriver alors avec différentes incidences sur le substrat. D'autres équipes placent la source d'ions et l'évaporateur côte à côte ; dans ce cas le faisceau arrive avec une incidence unique normale au substrat. La figure 14 montre les deux configurations où la source d'ions est incluse avec l'évaporateur dans le bâti d'évaporation; ces configurations, diffèrent de par la nature de la source d'ions (microonde(a) et Kaufman(b)) et le positionnement des creusets d'évaporations par rapport au faisceau d'ions.

Smidt [2] considère que quatre types de configuration sont utilisés préférentiellement :

- Une source d'ions à faible énergie de type Kaufman couplée avec un canon à électrons pour induire l'évaporation ;
- Une source à haute énergie (type implanteur) couplée avec un canon à électrons ;
- Un système à deux sources ioniques type Kaufman pour réaliser l'évaporation du matériau et la génération du faisceau d'ions ;
- Une source MBE couplée avec un système d'évaporation classique par effet Joule.

### I. B. 3. L'utilisation de l'assistance ionique dans l'optoélectronique organique

Le procédé de dépôts assistés par un faisceau d'ions (Ion Beam Assisted Deposition I.B.A.D.) est jusqu'alors principalement utilisé pour l'assistance de matériaux inorganiques car ceux-ci supportent assez bien les interactions ions/atomes qui ont lieu lors de la croissance des couches. L'application du bombardement ionique aux couches organiques fragiles nécessite une assistance douce qui requiert des faibles paramètres de faisceau d'ions (énergie de quelques centaines d'eV, densité de courant de quelques centaines de  $\text{nA.cm}^{-2}$ ).

Les premiers travaux sur l'assistance de matériau organique débutent en 1993. Kyokane et Yoshino [9] réalisent des structures capacitives intégrant un matériau organique

déposé par assistance ionique sur un substrat d'aluminium poreux préalablement oxydé. Une source de type Kaufman produit des ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{N}^+$  afin d'assister le dépôt de 7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et d'un complexe de ce même TCNQ, le N-isopropyl 4,4'bipyridinium  $(\text{TCNQ})_2$ . L'énergie des ions utilisés est comprise entre 90 eV et 500 eV avec une densité de courant respectivement comprise entre 50 nA/cm<sup>2</sup> et 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Les auteurs observent que les films obtenus sont beaucoup plus uniformes et denses lorsque le dépôt est assisté. L'IBAD facilite également la pénétration du matériau organique dans les pores du substrat au contraire du dépôt classique où le matériau reste en surface. La mesure de la capacité de leurs structures montre qu'elle est 6 fois plus importante que celle des structures sans assistance; sa valeur maximale est obtenue pour une énergie de 100 eV avec une densité de courant égale à 70 nA/cm<sup>2</sup>. Ils observent aussi que la capacité augmente avec l'éloignement de la source d'ions du substrat.

Ils ont pu augmenter la valeur de la capacitance en modifiant leur banc de dépôt. Ils constatent en effet que les performances sont optimales lorsque le faisceau et le flux de particules évaporées sont colinéaires ; par cette technique, ils ont pu doubler la capacitance de leurs structures réalisées en 1993. L'utilisation d'un porte-substrat rotatif afin d'obtenir un dépôt plus homogène a également contribué à l'augmentation de la capacitance.

La même équipe a poursuivi l'étude des dépôts assistés par faisceau d'ions et a ainsi pu réaliser des diodes électroluminescentes [8]. Les ions utilisés sont  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}^+$  et  $\text{He}^+$ . Considérant leurs précédents résultats, ils utilisent des énergies comprises entre 80 eV et 150 eV avec des densités de courant variant entre 60 nA/cm<sup>2</sup> et 500 nA/cm<sup>2</sup>. Les matériaux utilisés pour la réalisation des structures électroluminescentes sont en Alq<sub>3</sub> avec une cathode Mg:In et une anode en I.T.O. L'assistance du faisceau d'ions permet de multiplier l'intensité d'émission par 4. Ils n'expliquent toutefois pas l'origine de cette amélioration.

Les derniers travaux de Kyokane et Yoshino (1997) [10] ont repris la conception de diodes électroluminescentes avec de l'Alq<sub>3</sub> en insérant une couche de transport de trous entre l'ITO et le film émetteur. Les différents ions utilisés pour cette étude ont été  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  et  $\text{Ne}^+$  avec des énergies comprises entre 50 eV et 100 eV. Ils ont également réalisé des cellules solaires sur le même principe en déposant une phthalocyanine cuivrée entre de l'ITO et de l'aluminium. L'utilisation de l'assistance ionique a permis d'augmenter la durée de vie de leurs diodes tout en améliorant leurs performances optoélectroniques. De plus Kyokane et al

indiquent que le faisceau ne provoque pas de dommages sur les films évaporés. Les résultats obtenus avec les cellules solaires sont également très positifs.

Plus récemment de nombreuses études ont été réalisées sur l'assistance ionique organique. Notre laboratoire a développé une thématique de recherche sur l'électronique des polymères sous faisceau ionique. Des études réalisées sur une couche organique de parasexiphenyl [11] ont montré que l'assistance ionique permet de densifier la couche sans changer les propriétés d'électroluminescence du matériau utilisé comme couche active dans une diode organique électroluminescente.

Des travaux réalisés dans le cadre d'une thèse [12] au sein du laboratoire, présentent une étude complète sur l'assistance ionique d'une couche organique de tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) [13] aussi utilisée comme couche active d'une O.L.E.D de structure ITO/Alq3/Ca/Al. De nombreux paramètres d'assistance sont étudiés pour permettre de caractériser l'incidence des paramètres d'assistance sur les caractéristiques optoélectroniques des structures organiques intégrant une couche mince assistée. L'interaction ions/atomes est fortement influencée par la durée de l'assistance ionique, la densité du courant d'ions, la nature et l'énergie des ions, l'épaisseur et la position de la zone assistée.

Une étude est réalisée sur l'influence du faisceau d'hélium ( $\text{He}^+$ ,  $E_i = 100$  eV,  $J_i = 100$  nA/cm<sup>2</sup>,  $t = 120$  s) en fonction de l'épaisseur de la zone assistée. L'épaisseur totale de la couche mince d'Alq3 déposée est de 75nm. Les épaisseurs des zones assistées sont respectivement comprises entre 0 et 25 nm, 0 et 50 nm et 0 et 75 nm. L'origine 0 est prise sur l'anode (électrode de dépôt). Le faisceau d'ions n'a pas d'influence sur la longueur d'onde maximale émise puisque celle-ci reste constante quelle que soit l'épaisseur assistée. Le tracé de la caractéristique courant-tension montre que l'assistance augmente la tension seuil de la diode. Ce décalage augmente avec l'épaisseur de la couche assistée. L'effet de l'assistance du dépôt de matériau émetteur est optimum pour une épaisseur comprise entre 0 et 25 nm : les modifications de la microstructure du matériau dans de la zone assistée permettent l'élimination d'un grand nombre de porosités dans la couche initiale d'Alq3 et conduit à une amélioration importante de la luminance.

Cette étude a été approfondie par celle de l'influence du faisceau d'ions ( $\text{He}^+$ ,  $E_i = 100$  eV,  $J_i = 50$  nA / cm<sup>2</sup>,  $t = 60$  s) en fonction de la position de la zone assistée.

L'épaisseur de la zone assistée est toujours égale à 25 nm, seule la position de cette zone varie ; les épaisseurs des zones assistées sont respectivement comprises entre 0 et 25 nm, entre 25 et 50 nm et entre 50 et 75 nm. Le tracé de la caractéristique courant-tension montre que la tension seuil augmente lorsque la zone assistée est déplacée vers la cathode et parallèlement que l'intensité maximale injectée dans la structure décroît. La luminance maximale est obtenue pour l'assistance du dépôt de matériau émetteur sur une épaisseur comprise entre 0 et 25 nm.

Une étude de l'influence de l'énergie des ions est menée pour  $E_i$  variant de 10 eV et 150 eV ( $J_i = 50 \text{ nA} / \text{cm}^2$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ). Les structures sont réalisées en assistant le dépôt d'Alq3 avec le faisceau d'ions sur la première zone du dépôt (0  $\rightarrow$  25 nm). La luminance maximale est obtenue pour l'utilisation d'un faisceau d'ions d'énergie égale à 100 eV ( $L = 600 \text{ cd/m}^2$ ). Si l'énergie des ions est augmentée, la luminance des structures chute rapidement ( $E_i = 125 \text{ eV} \rightarrow L = 260 \text{ cd/m}^2$ ;  $E_i = 150 \text{ eV} \rightarrow L = 160 \text{ cd/m}^2$  ;  $E_i = 1 \text{ keV} \rightarrow L = 16 \text{ cd/m}^2$ ). L'étude du rendement quantique interne des structures confirme que les meilleurs résultats sont obtenus avec une énergie égale à 100 eV.

Une étude de l'influence de la densité du courant d'ions ( $E_i = 100 \text{ eV}$ ,  $t = 120 \text{ s}$ ) est réalisée pour une assistance du faisceau d'ions sur la zone 0  $\rightarrow$  25 nm. La densité du courant d'ions  $J_i$  varie entre  $50 \text{ nA/cm}^2$  et  $200 \text{ nA/cm}^2$ . La variation de la densité du courant d'ions ne provoque pas de modification notable des caractéristiques  $I = f(V)$ . L'étude de la luminance des structures permet d'observer un résultat similaire.

Les études sur l'effet de l'assistance d'un faisceau d'ions hélium sur le dépôt d'un matériau luminescent (Alq3), montre une optimisation pour une énergie  $E_i = 100 \text{ eV}$ , pendant une durée comprise entre 60 et 120 s, et sur une zone proche de l'anode (0  $\rightarrow$  25 nm), avec un spectre d'électroluminescence inchangé et une luminance obtenue multipliée par un facteur 10 par rapport à la luminance obtenue avec une structure classique non assistée.

D'autres études similaires ont été menées avec un faisceau d'ions d'argon ( $E_i = 100 \text{ eV}$ ,  $J_i = 100 \text{ nA} / \text{cm}^2$ ,  $t = 120 \text{ s}$ ) : on observe alors une forte diminution de la luminance des structures par rapport à une structure non assistée. Les ions argon insérés dans le matériau peuvent jouer le rôle de pièges pour les excitons, et ainsi limiter la luminance.

Dans la littérature, il n'existe pas d'autres études sur l'assistance ionique de couches minces organiques. Les articles récents sur l'assistance ionique appliquée à l'optoélectronique organique traite du bombardement énergétique de couches inorganiques intégrées dans la réalisation de structures optoélectroniques organiques.

Depuis un peu plus d'un an et après le séjour d'un coréen (Jeong Seok) au laboratoire, une équipe coréenne, Soon Moon Jeong et al ( [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20]), présente régulièrement des travaux sur l'assistance ionique d'une couche d'aluminium utilisée comme cathode de diodes électroluminescentes organiques. Un faisceau d'ions Argon, avec une densité de courant de  $70\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une énergie de 150eV est utilisé pour l'assistance de la couche mince d'aluminium. Une couche tampon de 30nm d'aluminium est d'abord déposée par évaporation sans assistance puis le reste de la couche est assisté. La couche tampon sert à éviter la détérioration de la couche organique par le faisceau d'ions de forte densité de courant.

La densification de la cathode des structures organiques améliore les propriétés optoélectroniques. L'assistance de la couche métallique permet une meilleure résistance de contact (valeur plus faible) entre la cathode et la couche organique. Ainsi l'injection des charges dans la cathode est améliorée. De plus l'assistance ionique de la cathode limite la perméabilité à l'humidité et à l'oxydation. Ceci évite la formation en surface de dislocations donnant naissance à des points précurseurs au délaminage. Au cours du fonctionnement de la diode les auteurs observent aussi une amélioration de la durée de vie de la diode et une augmentation de sa stabilité.

D'autres composants optoélectroniques sont obtenus en utilisant l'I.B.A.D. Ainsi le transistor à effet de champ en couches minces organiques (Organic Thin Film Transistor) utilisant le pentacène comme couche active organique suscite de nombreux intérêts dans l'électronique organique actuel. Des équipes de recherche utilisent le procédé de dépôt par assistance ionique pour améliorer les performances de leurs transistors. Dans ce cas l'assistance n'est pas réalisée sur la couche organique de pentacène mais sur une couche inorganique.

S.J.Kang et al [21] présentent des travaux où l'isolant de grille classique en  $\text{SiO}_2$  est remplacé par un dépôt assisté par faisceau d'ions de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Un faisceau d'ions d'oxygène avec une énergie de 1,7ke V est utilisé pour l'assistance. Ils obtiennent une couche d'oxyde

de structure amorphe et de constante diélectrique de 7,4. La couche organique de pentacène est ensuite déposée sur la couche d'oxyde. Les résultats d'analyse de surface montrent une structure polycristalline du pentacène avec des tailles de grains moyennes de 190 nm. Le résultat le plus important dans ces travaux montre une diminution très importante de la tension seuil de fonctionnement du transistor ; elle diminue de 13,5V à -3,5V. Cette diminution est attribuée au développement dans une phase amorphe du  $Gd_2O_3$  grâce à l'assistance ionique, ce qui permet ensuite un développement dans une phase polycristalline de la couche de pentacène déposée sur la couche de  $Gd_2O_3$  assistée.

Une équipe coréenne présente également des travaux sur l'encapsulation de transistor à effet de champ organique par la technique de dépôts assistés par faisceau d'ions. W.J.Kim et al [22] encapsulent un transistor organique de pentacène avec une couche transparente de  $SnO_2$  déposée par évaporation sans assistance. La couche de  $SnO_2$  est utilisée pour éviter l'adsorption et la pénétration des molécules d'eau dans la microstructure du pentacène lors du fonctionnement à l'air ambiant du transistor. Ils réalisent aussi l'encapsulation d'un autre transistor organique en déposant 100 nm de  $SnO_2$  sans assistance suivie de 80 nm de  $SnO_2$  assistée. Un faisceau d'ions d'Argon, de densité de courant de  $45\mu A.cm^{-2}$  et d'énergie de 150eV est utilisé lors du bombardement ionique. Sans l'utilisation d'une couche tampon de 100nm de  $SnO_2$ , la couche de pentacène est détériorée lors de l'assistance de la couche supérieure par des dommages d'irradiation. La densification de la microstructure de la couche finale de  $SnO_2$  permet la protection contre l'infiltration de molécules d'eau jusqu'à la couche active organique de pentacène. Cette infiltration est responsable de la dégradation des performances électriques du transistor.

Des mesures comparatives de caractéristiques électriques de trois transistors organiques (un transistor non encapsulé, un transistor encapsulé sans assistance et un transistor encapsulé avec assistance) sont réalisées à l'air ambiant pendant une longue période d'exposition. Les meilleures performances de stabilité sont obtenues pour le transistor encapsulé avec une assistance ionique. Les auteurs attribuent ce résultat à la densification de la couche de  $SnO_2$  qui améliore la protection contre l'inclusion d'oxygène et de vapeur d'eau au sein du transistor organique par la bonne barrière que constitue la couche de  $SnO_2$  densifiée.

#### I. B. 4. Présentation de travaux originaux utilisant un faisceau d'ions

L'assistance ionique est utilisée couramment pour assister les dépôts en croissance. Cependant il est possible d'utiliser la source d'ions pour d'autres applications. La surface du substrat est le siège de sites d'accrochages pour les molécules évaporées qui viennent se déposer. Dans certains cas, avant de déposer sur la surface du substrat une couche mince, on réalise le nettoyage de la surface du substrat avec un bombardement ionique utilisant des paramètres de faisceau élevés [23]. Enseiger et al utilisent un faisceau d'ions d'Argon de densité de courant de  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 160 secondes avec une énergie de 10 keV qui provoque la formation de porosités et de sites vacants qui constituent alors des sites d'accrochages pour les molécules à déposer. En conséquence, on observe une augmentation de l'adhérence entre le film à déposer et la surface nettoyée du substrat. Ce procédé est appelé la pré implantation.

Ce procédé est également utilisé aux interfaces pour améliorer l'adhérence des dépôts multicouches minces. H.Huang et al [24] utilisent pendant 15 minutes un faisceau d'ions Argon d'énergie (40-50) keV et créent ainsi des sites d'accrochage qui permettront un meilleur mélange entre les deux couches minces. Les auteurs précisent qu'il est même possible de parvenir pendant 15 minutes à obtenir des systèmes interpénétrés de couches minces.

Dans tous les cas, l'énergie du faisceau d'ions reste un paramètre crucial lors de la préimplantation car une assistance trop soutenue peut amener à détruire les propriétés cristallines du substrat ou endommager fortement la couche mince déjà déposée. La nature de l'ion joue aussi un grand rôle. En général on utilise un gaz rare en raison de sa non réactivité. Il est possible de prendre en compte la masse de l'ion pour créer des sites d'accrochage appropriés aux atomes à déposer sans endommager la couche traitée.

L'effet de gaz résiduel (le plus courant est l'oxygène) est un phénomène qui apparaît quand il y a un gaz réactif dans l'enceinte du bâti d'évaporation. Plus marqué dans l'étape initiale de la croissance des couches minces, l'effet se caractérise par la formation de précipité de type  $\text{XO}_i$  où X est l'élément à évaporer. Ce précipité vient s'incruster dans la couche mince et cette dernière voit ses propriétés affectées. A.G. Guylya et al [25] ont démontré la présence de précipité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans les premières couches initiales de croissance d'un dépôt de Cr-N assisté par un faisceau d'ions azote d'énergie 15 keV et 30 keV et de

densité de courant  $25\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La prise en compte de ce phénomène de gaz résiduel peut expliquer les modifications des propriétés des couches minces dans le temps suite à la diffusion des molécules de gaz résiduel piégées dans la couche initiale du dépôt.

Après avoir réalisé cette première étude bibliographique sur les modifications des couches minces en croissance par le procédé d'assistance ionique énergétique, nous allons passer à une étude bibliographique sur les diodes électroluminescentes organiques. Cette étude permettra de mieux aborder les travaux présentés dans la partie expérimentale.

## II. Généralités sur les diodes électroluminescentes organiques

Lors de cette étude bibliographique nous chercherons à répondre à des questions simples sur les diodes électroluminescentes organiques : Comment fonctionnent-elles ? Quels sont les phénomènes et les processus physiques mis en jeu ?

Dans un premier temps, nous définirons le phénomène de l'électroluminescence au sein des matériaux organiques puis nous analyserons de façon plus approfondie les différents processus et mécanismes mis en jeu.

### II. A. Théorie de l'électroluminescence au sein des matériaux organiques

#### II. A. 1. Définition de l'électroluminescence

Pour comprendre le phénomène d'électroluminescence, il faut d'abord s'intéresser à la luminescence. Ce terme désigne une émission lumineuse dont l'origine n'est pas liée à un phénomène thermique comme dans le cas, par exemple, de l'émission lumineuse du soleil. La luminescence est obtenue à partir d'une excitation externe qui engendre une ou plusieurs modifications internes des propriétés du matériau luminescent, provoquant ainsi une émission lumineuse. L'excitation externe peut avoir plusieurs origines et aussi donner naissance à différents phénomènes physiques. Dans le cas des diodes organiques électroluminescentes, l'excitation externe est un champ électrique appliqué entre deux électrodes situées de part et d'autre du matériau.

Le phénomène physique engendré par l'application d'un champ électrique au matériau organique, est appelé électroluminescence par injection. De façon simple,

l'application du champ électrique permet d'injecter des porteurs de charges au sein du matériau. Les porteurs vont ensuite migrer et se recombiner pour émettre de la lumière.

II. A. 2. Les différents processus qui engendrent une conduction au sein d'un matériau organique

Dans le cas des diodes électroluminescentes organiques, les matériaux organiques utilisés sont des polymères conjugués ou des petites molécules qui possèdent des successions de simples et doubles liaisons. Dans les années 70, Shirakawa et al [26] furent parmi les premiers à démontrer qu'un polymère stéréorégulier avec une chaîne carbonée comportant des doubles liaisons était un matériau conducteur. Le développement et l'étude d'autres molécules organiques ont permis de comprendre les mécanismes de conduction au sein de ces matériaux.

Au sein d'un matériau organique l'interaction entre les charges et le réseau induisent des quasi-particules : les polarons et les bipolarons. A chaque quasiparticule correspond un niveau d'énergie qui prend place dans la bande interdite du matériau ; des niveaux permis d'énergie apparaissent dans le gap du matériau qui peut ainsi être plus ou moins fermé avec une valeur proche de celle observée dans les semi-conducteurs classiques.

Avant de détailler les différents processus mis en jeu lors de l'électroluminescence au sein des matériaux organiques, nous allons décrire plus précisément les différentes quasiparticules qui jouent un rôle déterminant dans l'électroluminescence des matériaux organiques.

II. A. 3. Les différentes quasi-particules présentes dans le matériau organique

II. A. 3. a) Les polarons et les bipolarons

[36] L'introduction dans le réseau d'un électron et son association avec un défaut du réseau donne naissance à un polaron, dont l'état d'énergie se place dans la bande interdite du matériau à quelques dixièmes d'électron-volt de la bande de valence et de conduction. La valeur de son spin est  $\frac{1}{2}$  et sa charge est  $\pm e$ .

L'introduction de deux électrons dans le réseau donne naissance à un bipolaron avec un spin nul et une charge qui vaut  $\pm 2e$ . Dans ce cas, le niveau énergétique bipolaronique est plus profond dans le gap par rapport au niveau polaronique.

### II. A. 3. b) Les excitons

C'est une quasiparticule électriquement neutre, qui est formée d'une paire électron-trou créée par excitation optique ou par une double injection de porteurs de charge. On distingue deux type d'excitons :

- Dans l'approximation des liaisons fortes, on définit l'exciton de Frenkel localisé sur une unité moléculaire. L'état excité de la molécule est dû au passage d'un électron d'un niveau plein vers un niveau énergétique supérieur initialement vide. Ainsi l'électron laisse vacant un niveau proche de l'état fondamental qui correspond à un trou : l'excitation est localisée sur la molécule même ou à son voisinage immédiat.

- Dans l'approximation d'une interaction faible on définit l'exciton de Vannier étendu sur plusieurs unités moléculaires. Ce phénomène réduit les interactions coulombiennes entre électron et trou (délocalisation) et on obtient ainsi un accroissement de leur séparation.

L'exciton peut avoir deux états électroniques :

- L'état triplet où son spin résultant vaut 1.
- L'état singulet où son spin vaut 0.

Tout comme les polarons et bipolarons, l'exciton est mobile dans le matériau et induit des niveaux d'énergie dans la bande interdite. C'est la disparition radiative des excitons formés dans le matériau qui contribue ainsi à générer la luminescence.

Nous allons maintenant décrire les différents processus qui interviennent lors de l'électroluminescence des diodes organiques.

### II. B. Les processus mis en jeu lors de l'électroluminescence au sein des matériaux organiques

Les recherches sur l'électroluminescence des matériaux organiques et les petites molécules s'accélérent en 1987 avec les travaux de Tang et VanSlyke [13] sur le tris(8-hydroxyquinoline) aluminium nommé aussi Alq3. Depuis, l'amélioration des techniques de synthèse a permis d'obtenir des diodes qui émettent dans toute la gamme du visible.

Exemples :

- Le rouge avec le poly(3-octylthiophène:) P3OT. [27]
- Le vert avec le tris(8-hydroxyquinoline) aluminium Alq3. [28] , [29]
- Le bleu avec le poly(para-phénylène) PPP. [30]

Toutes ces diodes sont basées sur le même principe de fabrication, que nous allons détailler maintenant.

## II. B. 1. La structure d'une diode électroluminescente organique

L'électroluminescence organique est basée sur l'injection de porteurs de charges dans le matériau. Les diodes organiques électroluminescentes ont ainsi une structure multicouche avec deux électrodes qui prennent en sandwich un film de matériau organique électroluminescent selon le schéma de la figure 15.

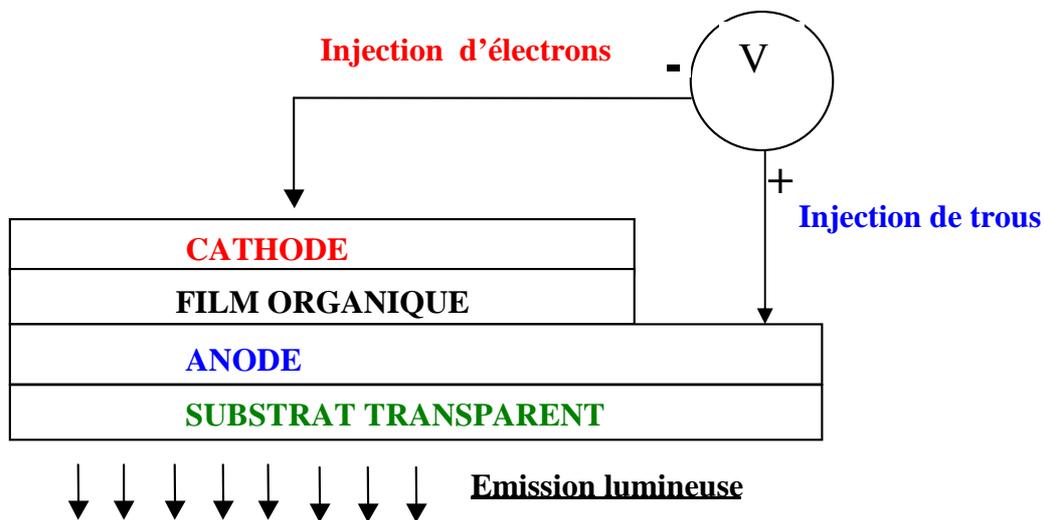


Figure 15 : Structure d'une diode

Le matériau organique a une structure de bande d'énergie telle qu'il existe une bande interdite (le gap) située entre les orbitales **H.O.M.O.** ( Highest Occupied Molecular Orbital) qui jouent le rôle d'une bande de valence et les orbitales **L.U.M.O.** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) qui jouent le rôle de bande de conduction. La structure sandwich (fig.15) utilisée dans la réalisation des diodes électroluminescentes organiques permet l'injection d'électrons par la cathode dans la bande de conduction et l'injection de trous dans la bande de valence par l'intermédiaire de l'anode.

Dans le matériau organique, l'apport de charges se traduit par la formation de polarons positif ou négatif. Sous l'effet du champ appliqué, les porteurs vont migrer et se

recombinaison pour former un exciton. Ce dernier va disparaître ensuite de façon radiative pour donner naissance au phénomène d'électroluminescence.

On peut ainsi détailler le phénomène d'électroluminescence dans un matériau organique en plusieurs étapes caractéristiques successives représentées sur la figure 16.

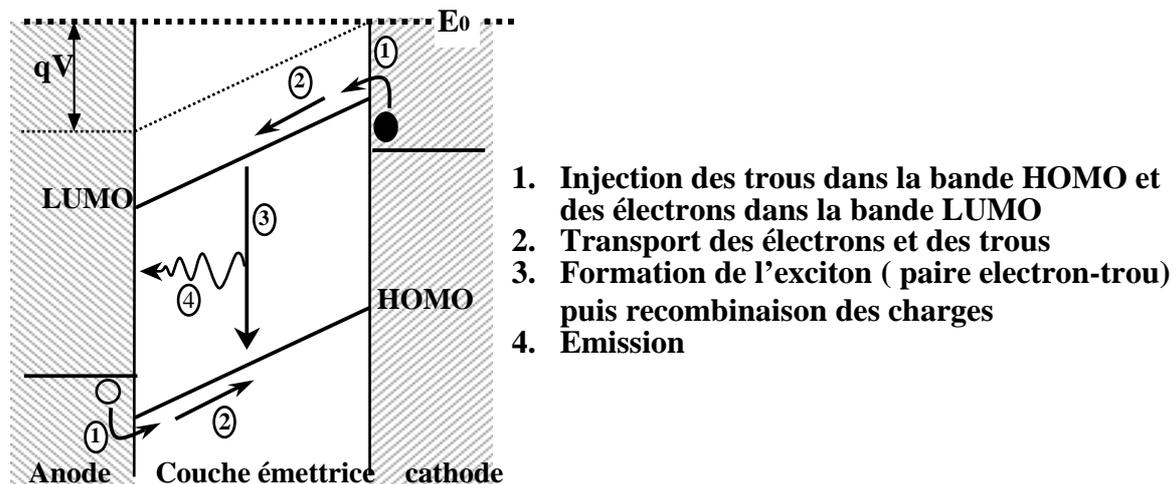


Figure 16 : Phénomènes mis en jeu dans le processus d'électroluminescence.

## II. B. 2. Les différentes étapes mises en jeu lors de l'électroluminescence organique

### II. B. 2. a) L'injection des porteurs

Pour une structure de diode électroluminescente organique simple, le schéma de bande est le suivant :

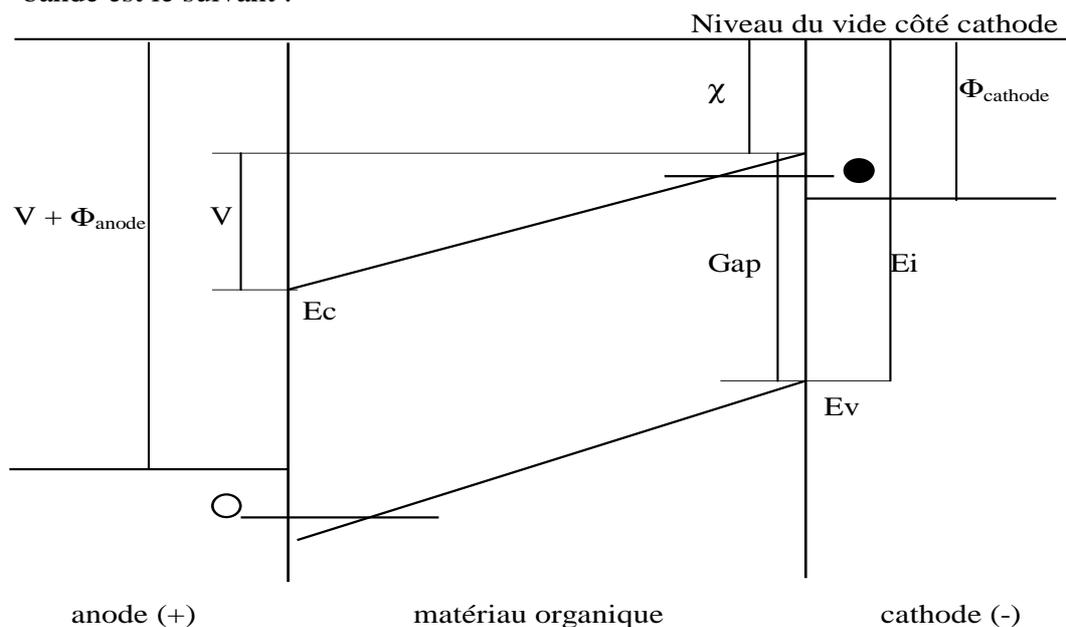


Figure 17 : Schéma de bande d'une structure de diode.

La structure est de type métal/ isolant/ métal caractérisée par  $E_c$  = limite inférieure de la bande de conduction du matériau,  $E_v$  = limite supérieure de la bande de valence du matériau,  $E_i$  = énergie d'ionisation et  $X$  = affinité électronique.  $\Phi$  est le travail de sortie du métal et  $V$  est la tension appliquée. Aux interfaces anode/matériau organique et cathode/matériau organique, les barrières de potentiel ne sont pas les mêmes ; le potentiel à franchir par les charges pour être injectées dans le matériau organique conditionne les phénomènes d'injection. Il faut choisir des métaux ayant un travail de sortie ( $\Phi$ ) approprié qui permette le franchissement de la barrière de potentiel sans aucune difficulté.

Il faut ainsi que le travail de sortie de l'anode soit proche de la valeur limite maximale de la bande HOMO du film et que le travail de sortie de la cathode soit proche de la valeur limite minimale de la bande LUMO du film.

Parmi les nombreuses solutions trouvées, la réalisation de la cathode en calcium ( $\Phi = 2,9$  eV) et de l'anode en oxyde d'indium et d'étain **ITO** ( $\Phi = 4,8$  eV) a permis d'obtenir d'excellents résultats par rapport à certains autres métaux utilisés [31].

Plusieurs phénomènes physiques différents conditionnent l'injection des porteurs dans le matériau organique :

- L'injection peut se faire par effet thermoélectronique, c'est à dire qu'une excitation thermique propulse les porteurs au-dessus de la barrière de potentiel d'interface dans les bandes LUMO et HOMO du matériau ;
- L'injection peut se faire par effet de champ (émission Schottky) avec le passage des porteurs dans les bandes LUMO et HOMO du matériau suite à la diminution de la barrière de potentiel d'interface par l'application d'un champ électrique faible.
- L'injection peut aussi être réalisée par effet tunnel avec le passage des porteurs de charge directement à travers la barrière de potentiel pour rejoindre des niveaux polaroniques.

Différentes études ont également montré que certains phénomènes produits à l'interface métal/ isolant pouvaient modifier de façon importante l'injection des porteurs. L'interaction des dépôts métalliques avec le matériau organique peut engendrer :

- La diffusion du métal déposé sur une faible épaisseur de matériau organique avec pour conséquence le remplissage de bandes bipolaroniques et une diminution du gap [32].
- La formation d'une couche d'oxyde à l'interface métal/matériau organique [33].

#### II. B. 2. b) Le transport des porteurs de charge

Les porteurs sont des défauts chargés localisés (polaron ou bipolaron ). Le déplacement est réalisé selon différents mécanismes, comme le mécanisme de saut à distance variable. Plusieurs cas peuvent être envisagés selon la nature des diodes étudiées.

##### II. B. 2. b) i Cas des diodes électroluminescentes monocouches

Ces structures sont composées d'une seule couche organique de matériau émetteur placé entre la cathode et l'anode. Pour éviter une éventuelle recombinaison non radiative au niveau des interfaces, il est nécessaire que le transport de charge soit équilibré. Pour cela il faudrait que tous les porteurs de charge aient la même mobilité au sein du matériau organique. Ce n'est pas le cas et cette particularité détermine la région où aura lieu de manière préférentielle les phénomènes de recombinaison. Deux paramètres sont à prendre en compte lors du transport, la concentration des porteurs et leur mobilité au sein du matériau organique.

La différence de mobilité entre les deux types de porteurs (les majoritaires et les minoritaires) laisse supposer que les porteurs les plus rapides peuvent presque traverser la couche de matériau organique sans se recombiner avec un porteur plus lent. Le phénomène de recombinaison se produit au voisinage de l'interface d'injection des porteurs lents ; afin de limiter les recombinaisons avec les nombreux défauts de l'interface, il faut en fait faire en sorte que les recombinaisons aient lieu à une distance suffisante de cette interface.

Dans le cas notamment des petites molécules, du fait du faible recouvrement des orbitales moléculaires qui produisent des bandes permises très étroites, les porteurs présentent des faibles mobilités et la théorie du transport dans les isolants est susceptible d'être appliquée. Le courant est alors limité non pas par les électrodes, mais par le volume du matériau organique.

Deux théories relatives au transport dans les isolants ont été décrites ; l'une est appelée SCL (« Space Charge Limited » current) et l'autre TCL (« Trap Charge Limited » current). Ces lois correspondent toutes les deux à un mécanisme dit de conduction limitée par la charge d'espace. La loi SCL est relative à un milieu exempt de piège ; en présence de pièges discrets la mobilité des porteurs diminue et devient une mobilité effective. La loi dite TCL considère un milieu contenant des pièges distribués selon une loi physique (distribution exponentielle ou gaussienne de pièges).

Ainsi en l'absence de piège et pour une tension suffisamment élevée (la densité  $n$  des porteurs injectés est bien supérieure à la densité  $n_0$  des porteurs générés thermiquement ( $n \gg n_0$ )), la densité de courant varie selon une loi  $J_{SCL}$  sans piège de la forme :

$$J_{SCL} = J_S \propto \mu_n \frac{V^2}{d^3}$$

Avec  $\mu_n$  la mobilité des porteurs.

En présence de niveaux pièges discrets et pour une tension suffisamment élevée, la densité de courant varie selon une loi  $J_{SCL}$  avec pièges de la forme :

$$J_{SCL} = J_{SP} \propto \mu_{eff} \frac{V^2}{d^3}$$

Avec  $\mu_{eff}$  la mobilité réduite des porteurs par la présence des pièges.

Dans le cas d'une distribution exponentielle de pièges dans le gap, et quand la tension augmente, le pseudo-niveau de Fermi  $E_{Fn}$  se déplace vers le bas de la bande de conduction  $E_c$ , remplissant au fur et à mesure les pièges. Le nombre de pièges vides se réduit progressivement et les nouvelles charges injectées se répartissent de plus en plus vers les états libres. La mobilité effective croît avec  $V$  selon une loi en puissance élevée ( $V^{m+1}$ ),  $m$  étant caractéristique de la profondeur moyenne  $E_t$  des niveaux pièges ( $E_t = kT_t = k m T$ ). On obtient une loi dite TCL de la forme :

$$J_{TCL} \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}$$

Quand tous les pièges sont remplis ( $V = V_{TFL}$ ), alors le courant suit la loi SCL sans piège  $J_S$ . Ces lois de courant sont observées dans la plupart des DELOs à base de petites molécules.

Pour limiter les problèmes liés à la différence de mobilité entre les porteurs majoritaires et minoritaires, une solution consiste à réaliser des diodes multicouches possédant des couches de confinement destinées à favoriser l'accumulation en volume des porteurs et à éviter les recombinaisons au niveau des interfaces contact métallique/matériau organique.

#### II. B. 2. b) ii Cas des diodes électroluminescentes multicouches

Ces structures intercalent entre les électrodes et le matériau émetteur des couches d'injection et de transport spécifiques aux électrons (interface cathode-émetteur) et aux trous (interface anode-émetteur). Les recombinaisons peuvent toujours être renforcées par l'ajout d'une couche de confinement.

On peut citer un exemple de réalisation, extrait de la thèse de David Troadec [34] réalisé au sein de notre laboratoire, où la structure monocouche initiale est de la forme ITO/TPD/Ca/Al. Pour améliorer l'injection des électrons (porteurs minoritaires), dans la couche émettrice de TPD, on place entre la couche émettrice et l'électrode de calcium, une couche de transport d'électrons d'Alq<sub>3</sub> (ETL) et on obtient une structure bicouche ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Ca/Al. L'Alq<sub>3</sub> étant également un matériau émetteur, il est nécessaire de réaliser un confinement des trous dans la couche de TPD pour y forcer la recombinaison radiative.

En effet, si on observe le diagramme de bandes de la structure TPD/Alq<sub>3</sub> (figure 18-1), on constate qu'à l'interface TPD/Alq<sub>3</sub>, la barrière de potentiel entre les deux bandes LUMO est supérieure à celle entre les deux bandes HOMO. Les trous sont ainsi plus facilement injectés dans l'Alq<sub>3</sub> que les électrons dans le TPD et l'émission a lieu dans la couche d'Alq<sub>3</sub> plutôt que dans la couche de TPD.

Pour obtenir l'émission du TPD, on doit intercaler une autre couche organique (utilisation du BCP) permettant de bloquer les trous dans le TPD et de faciliter le passage des électrons de l'Alq<sub>3</sub> vers le TPD (figure 18-2). La structure finale multicouche est ITO/TPD/BCP/Alq<sub>3</sub>/Ca/Al.

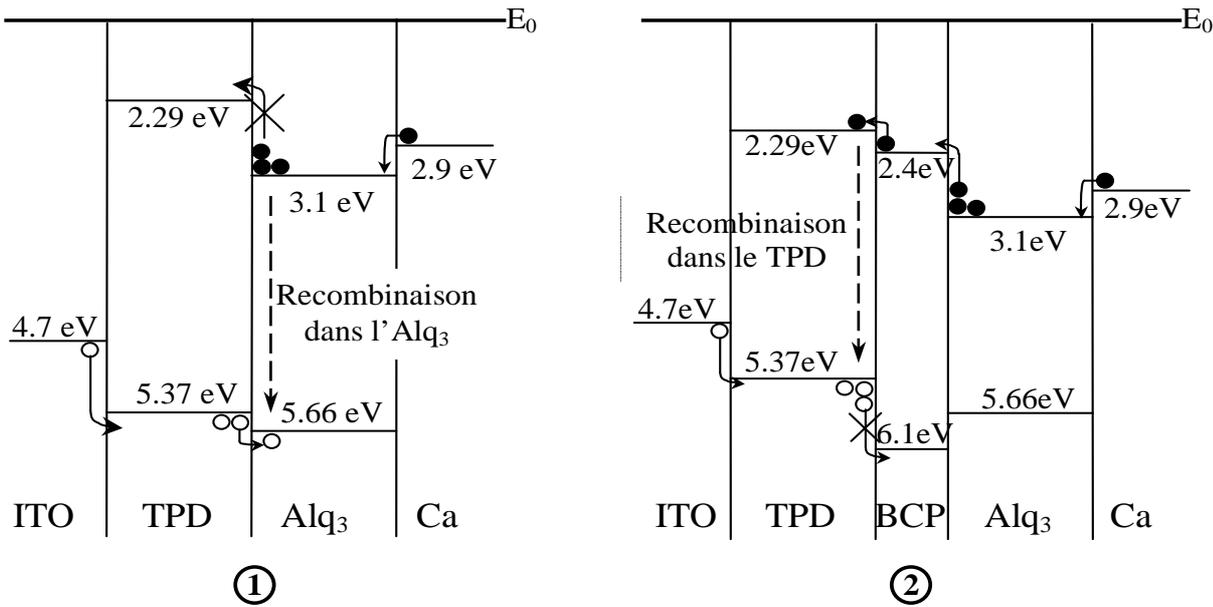


Figure 18 : Schémas de bandes des structures ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Ca/Al (1) et ITO/TPD/BCP/Alq<sub>3</sub>/Ca/Al (2)

### II. B. 2. c) Formation de l'exciton

A la suite de l'injection des porteurs de charge, il y a interaction de ces porteurs avec le réseau pour donner naissance à des polarons ou à des bipolarons. Pour qu'il y ait création d'un exciton, il faut que deux porteurs de charges opposées se rencontrent au sein du matériau. Ainsi, l'interaction de deux polarons de signe opposé permet la création d'un exciton à l'état singulet (spin=0) ou à l'état triplet (spin=1).

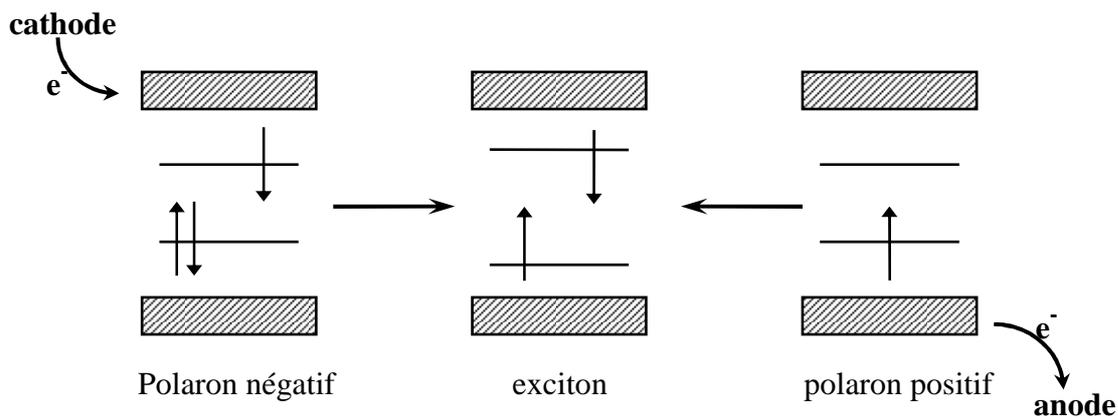


Figure 19 : Formation d'un exciton (polaron-exciton) à partir de deux polarons

L'exciton joue un rôle essentiel dans électroluminescence, car c'est sa désexcitation qui s'accompagne d'une émission radiative ou non radiative.

## II. B. 2. d) La désexcitation radiative de l'exciton

La considération des statistiques relatives aux spins permet d'étudier une voie pour la désexcitation de l'état excitonique. Pour un exciton formé par la combinaison de paires de quasiparticules non appariées, il existe quatre possibilités d'accorder les spins demi-entiers des deux porteurs de charges. Trois d'entre elles donnent lieu à la création d'un exciton à l'état triplet, tandis que la quatrième fournit un exciton à l'état singulet. Celui-ci possède un spin nul et peut décroître radiativement vers l'état fondamental. L'exciton à l'état triplet, au contraire, a une valeur de spin égale à 1 et ne peut disparaître de manière radiative (au cours d'une transition permise par la théorie des règles de transition). [31,35].

Pour conclure cette partie bibliographique sur les DELOs, on peut, de façon simple, schématiser le phénomène d'électroluminescence par la figure suivante [34] :

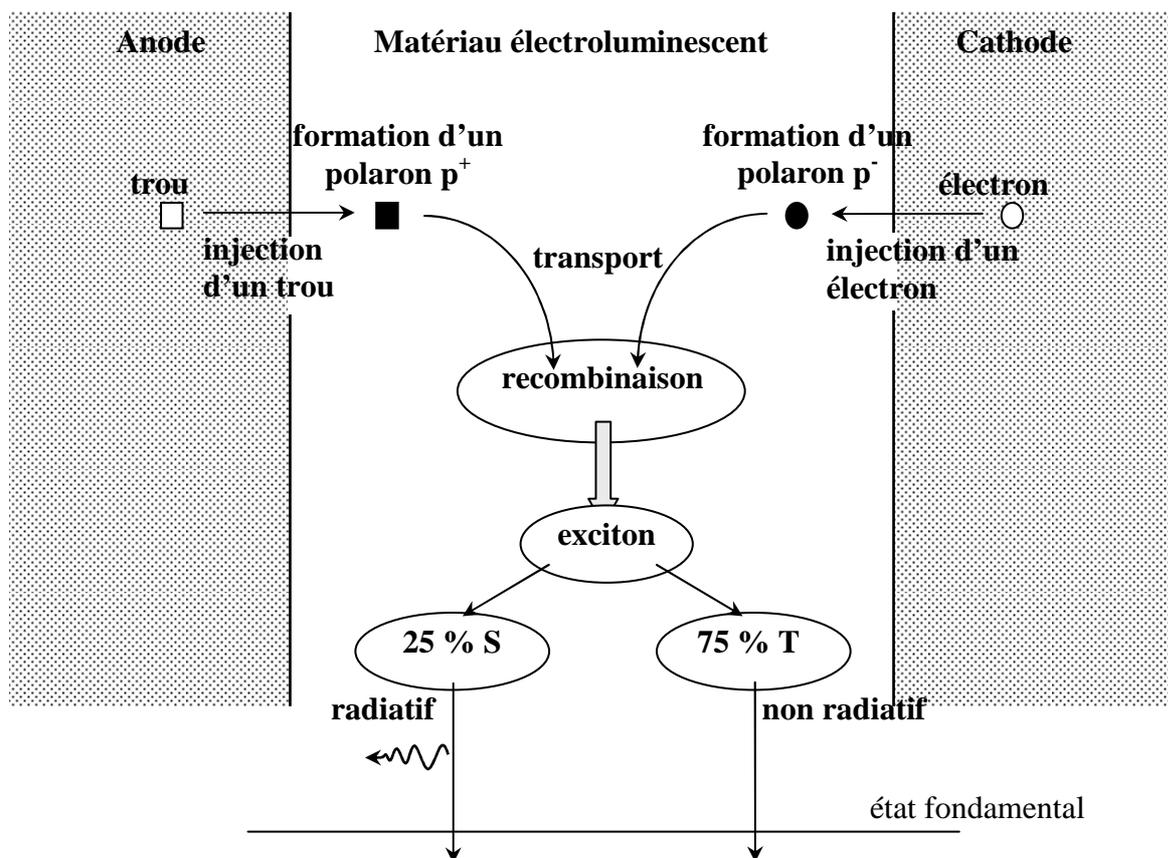


Figure 20 : Décomposition simplifiée du phénomène d'électroluminescence.

Après ces différents rappels concernant les dépôts, assistés ou non assistés avec un faisceau d'ions, et concernant également les diodes organiques électroluminescentes, nous allons maintenant aborder le chapitre consacré à la partie expérimentale de ce manuscrit.



# CHAPITRE II



## Chapitre 2: Procédé de réalisation et caractérisations optiques et électriques

## I. Le procédé de réalisation de diodes électroluminescentes organiques (DELOs)

Dans cette partie expérimentale, nous allons présenter dans un premier temps les matériaux utilisés pour les différentes couches des diodes électroluminescentes. Le banc d'évaporation sous vide sera ensuite décrit ainsi que les différentes étapes de réalisation des diodes organiques.

### I. A. Présentation des matériaux utilisés

L'étude bibliographique réalisée au chapitre 1 a montré que les performances des DELOs étaient grandement améliorées en utilisant des structures multicouches. Pour chaque fonction requise lors des différentes étapes du processus d'électroluminescence (injection des porteurs de charge, transport de ceux-ci, recombinaison radiative au sein du matériau émetteur), nous avons utilisé une couche de matériau approprié qui assure le bon fonctionnement de la diode.

#### I. A. 1. L'anode

L'anode est réalisée à partir d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) déposée sur un substrat de verre. Différents ITO commerciaux ont été utilisés. Le premier, fourni par la société MERCK, avait une résistance carré de  $20\Omega/\square$  et la couche avait une épaisseur de 100 nm. Le second, fourni par la société Visiontek a une épaisseur de 150 nm et une résistance carré plus faible ( $12\Omega/\square$ ).

#### I. A. 2. La couche d'injection de trous (Hole Injection Layer HIL)

Pour faciliter l'injection des trous par l'anode au sein du matériau électroluminescent et pour avoir aussi une protection contre la diffusion d'impuretés provenant de cette même anode, on dépose une première couche organique dite « d'injection de trous » juste sur l'anode. Nous avons utilisé le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au polystyrène sulfonate ou PEDOT-PSS (Fig.1). C'est un polymère conducteur dont les bandes HOMO et LUMO sont respectivement situées à 5,2 eV et 2,2 eV par rapport au niveau du vide. Le matériau provenait de la société Baytron.

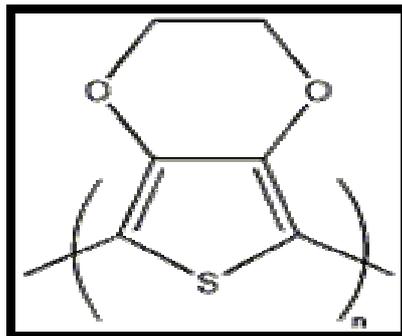


Figure 1 : Structure de la molécule de PEDOT.

### I. A. 3. Les couches émettrices (Electroluminescent Layer EL)

La longueur d'onde émise est directement liée à la largeur du gap du matériau. Pour réaliser différentes diodes émettant différentes couleurs, il faut donc choisir les matériaux organiques en fonction de leur bande interdite.

- L'émission de lumière rouge est obtenue à partir d'une couche de Poly(3-octylthiophène) (P3OT). C'est un polymère conjugué dont l'affinité électronique est voisine de 2,8 eV et dont le gap a une valeur de 2,1eV [1]. Afin de ne pas casser les chaînes organiques, les films de P3OT ont été obtenus par la méthode de « spin-coating ». Le matériau provenait de la firme AC&T à Grenoble.

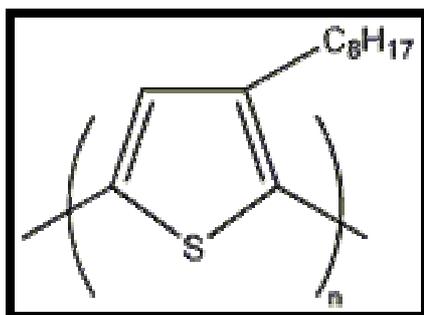


Figure 2 : Une unité monomère du P3OT

- L'émission à 550nm (vert) est obtenue à partir d'une couche de tris (8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) qui est une petite molécule dont l'affinité électronique est 3,5 eV et dont le potentiel d'ionisation est égal à 5,9 eV [2]. L'Alq3 a une température d'évaporation comprise entre 200 et 250°C. Pour nos travaux, le matériau utilisé provenait de la firme américaine H.W.SANDS CORP.

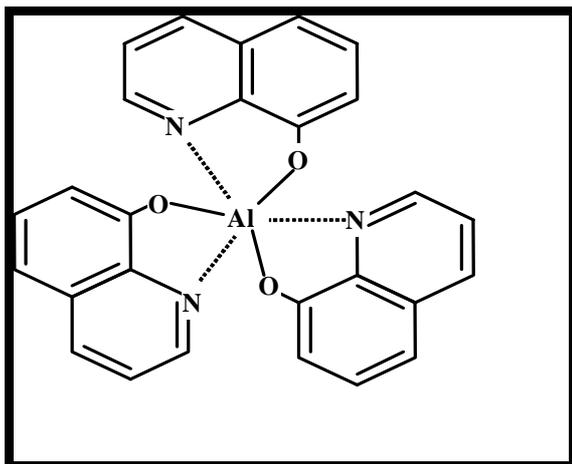


Figure 3 : La molécule d'Alq3

- Des structures émettant dans le bleu ont été réalisées en utilisant une couche de N,N'-diphényl-N,N'-(3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine (TPD). C'est une petite molécule dont l'affinité électronique est 2,29 eV et qui a un potentiel d'ionisation égal à 4,37 eV [3]. Facilement évaporable (point de fusion à 170°C), le matériau a été fourni par la société Aldrich. Des structures bleues ont également été obtenues à partir de l'émission d'une couche de 4,4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phénylamino]biphényl ( $\alpha$ -NPB) dont les bandes HOMO et LUMO sont respectivement situées à 5,25 eV et 2,3 eV. Comme l'Alq3, ce matériau provenait de la société H.W.SANDS CORP.

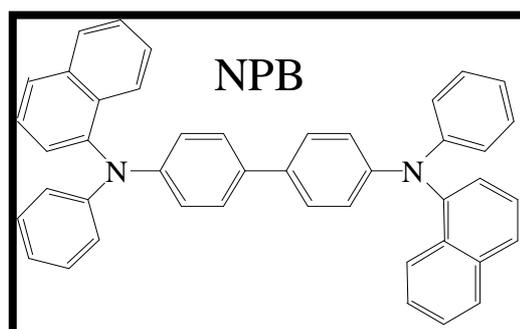
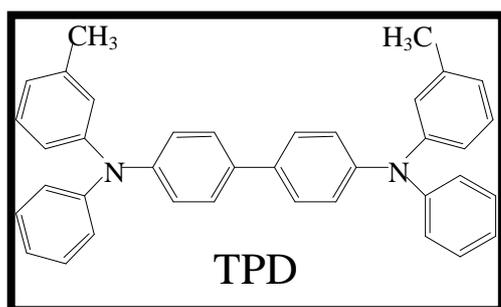


Figure 4 : Les molécules de TPD et de  $\alpha$ -NPB

#### I. A. 4. Les couches de transport de charges (Hole Transport Layer (HTL) et Electron Transport Layer (ETL))

Certains matériaux peuvent avoir une double fonction et être également utilisés comme matériaux favorisant le transport d'un type de porteurs de charge ; dans ce cas la fonction de couche émettrice ne sera pas utilisée :

- Le P3OT et le TPD favorisent le transport des trous (HTL)
- L'Alq3 favorise plutôt le transport des électrons (ETL)

#### I. A. 5. La couche de blocage des trous (Hole blocking Layer HBL)

Lorsque nous utilisons l'Alq3 comme couche de transport d'électrons (ETL), nous utilisons une couche de blocage de trous (HBL) qui limite le passage de ceux-ci de la couche émettrice vers la couche d'Alq3. En réalisant le confinement des trous qui sont ainsi retenus à l'interface HTL/HBL on évite l'électroluminescence de la couche d'Alq3.

Cette couche de blocage permet ainsi de forcer la recombinaison électron-trou dans la HTL. Le matériau utilisé dans la couche HBL est la bathocupuroïne (BCP) [4] dont la bande HOMO est située à 6,1 eV et la bande LUMO à 2,4 eV.

La figure 5 présente le principe de blocage des trous avec une couche de BCP.

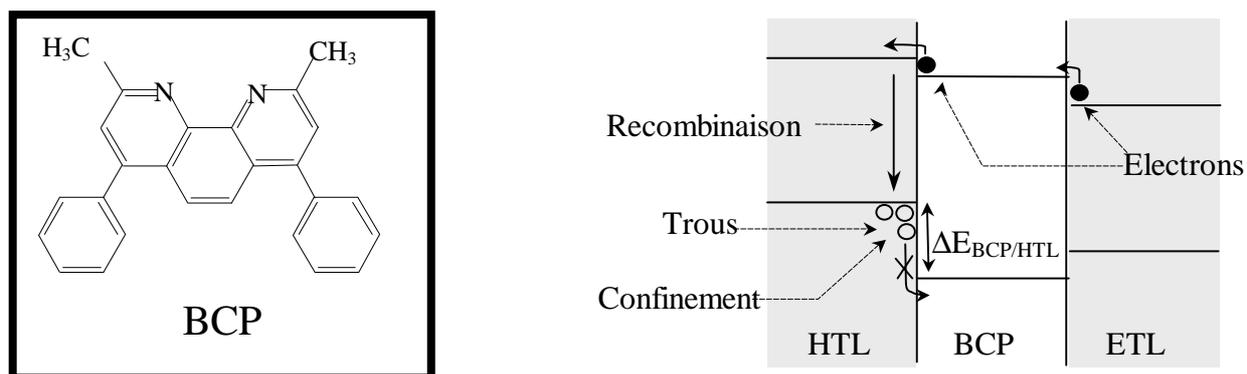


Figure 5 : Structure de la molécule de BCP et le principe du confinement

#### I. A. 6. La cathode

La cathode est généralement obtenue à partir des évaporations successives d'une couche de calcium puis d'une couche d'aluminium. Le faible travail de sortie du calcium (2,9 eV) permet d'améliorer l'injection des électrons au sein des couches organiques. La

couche d'aluminium sert uniquement dans ce cas de couche de protection pour prévenir l'oxydation rapide du calcium en présence d'oxygène.

L'utilisation d'une cathode simple en aluminium permet d'effectuer des mesures à l'air libre. Les performances obtenues sont toutefois plus faibles car le travail de sortie de l'aluminium est plus grand (4,6 eV).

Pour certaines DELOs, nous avons également utilisé une cathode en argent. Ce métal a un travail de sortie proche de l'aluminium (4,8 eV) et son utilisation est moins agressive pour les nacelles d'évaporation car l'aluminium s'amalgame rapidement avec celles-ci. Le principal défaut de l'argent est qu'il diffuse aisément à travers les couches organiques [5]; les DELOs sont alors court-circuitées lors de leur mise sous tension.

Pour remédier à ces phénomènes, nous avons également réalisé des DELOs avec une cathode en calcium recouverte d'une couche protectrice d'argent.

### I. B. Le banc d'évaporation initial

Le banc où nous avons réalisé les structures multicouches permettant les études de photométrie décrites dans le chapitre III était initialement constitué d'une enceinte métallique permettant une bonne qualité de vide, d'un sas d'introduction des échantillons, de quatre creusets d'évaporation et d'une source d'ions de type Kaufmann.

#### I. B. 1. L'enceinte à vide

L'enceinte à vide est en inox et son volume est de 59 L. Un groupe de pompage constitué d'une pompe turbomoléculaire Alcatel ATP 400 (débit = 400 l/s) couplée avec une pompe primaire Edwards (débit = 12 m<sup>3</sup>/h) permet d'obtenir un vide limite d'environ  $7.10^{-7}$  mbar.

Une enveloppe métallique amovible à l'intérieur permet d'éviter l'encrassement rapide des parois de l'enceinte. Des caches mobiles permettent de protéger les hublots et les échantillons ; l'un d'eux est équipé d'une cage de Faraday pour mesurer l'intensité du faisceau d'ions incident.

Différentes connexions étanches assurent le passage des éléments de commande de la source d'ions et de la balance à quartz. Le quartz sert à mesurer l'épaisseur des couches déposées par évaporation : figure 6

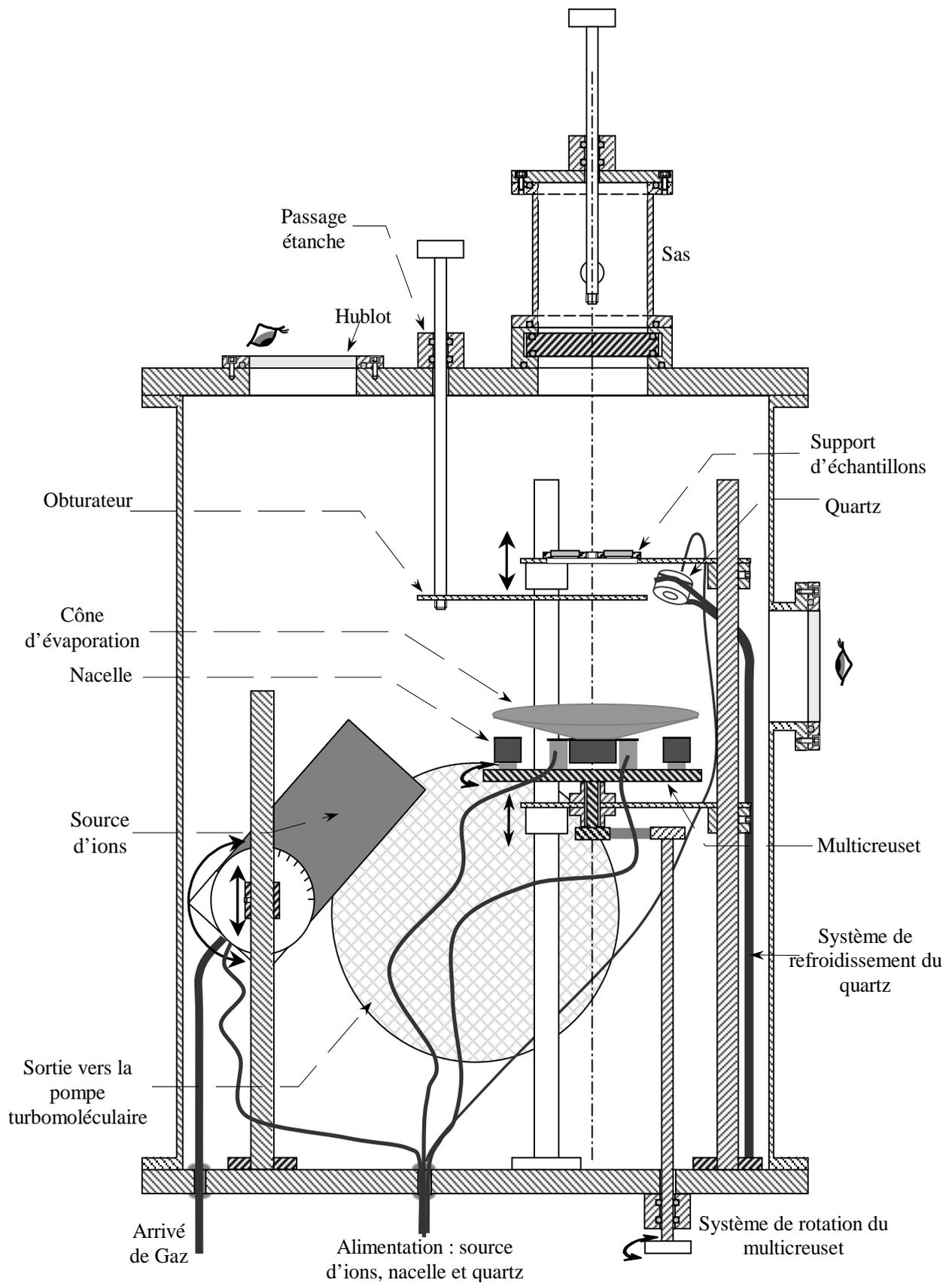


Figure 6 : Schéma simplifié de l'enceinte à vide de dépôts.

I. B. 2. Le sas à vide

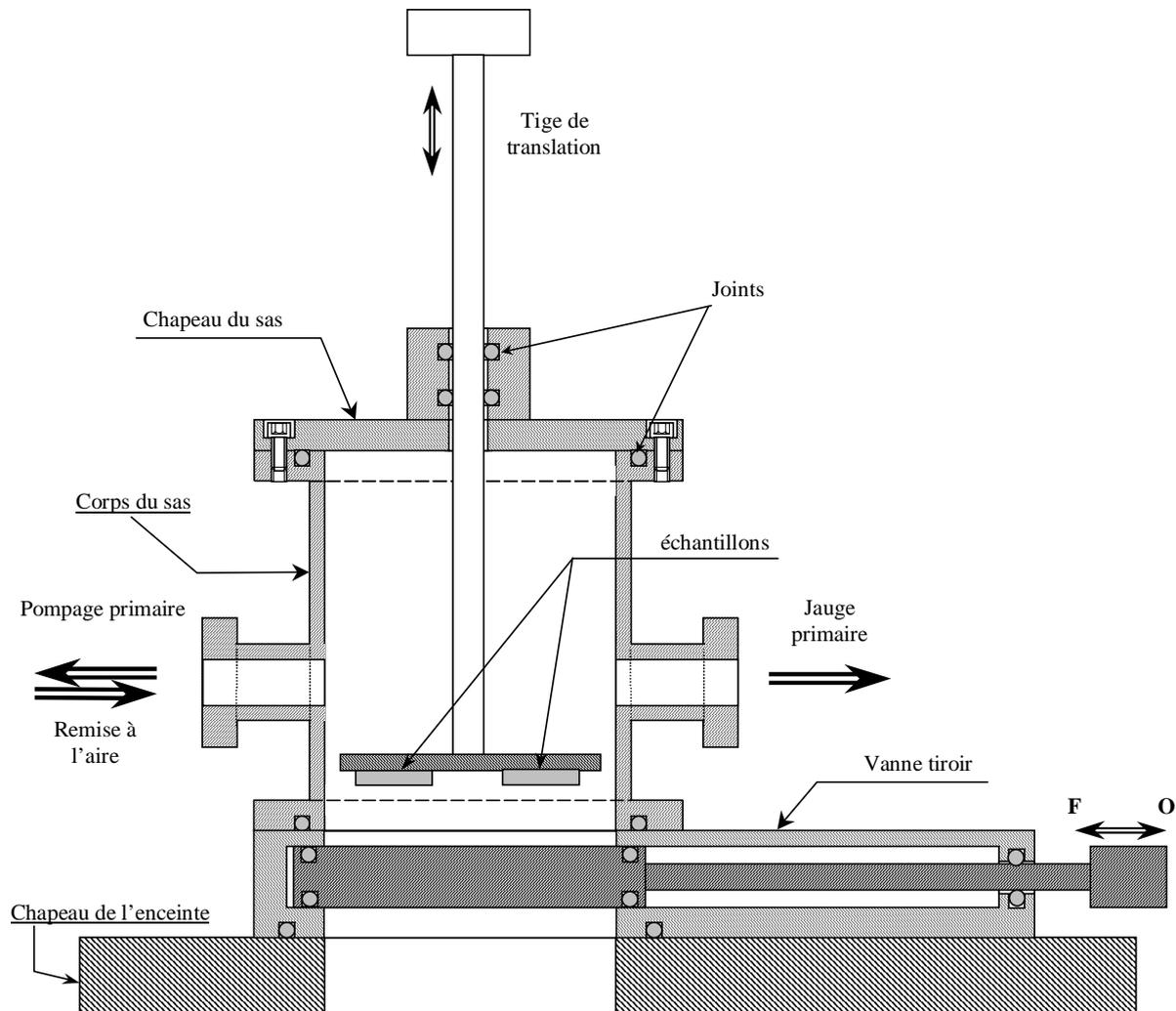


Figure 7 : Schéma du sas

Un sas (Fig.7) monté sur le capot de l'enceinte assure l'entrée et la sortie des échantillons sans rupture importante du vide. Le principe est le suivant : une tige sur laquelle est monté le porte échantillon amovible sert à translater le substrat du sas vers l'enceinte ou vice versa. Une vanne tiroir assure l'étanchéité entre le sas et l'enceinte pendant l'ouverture du sas à la pression atmosphérique. Lorsque le chapeau du sas est remis en place, une pompe primaire permet d'obtenir un vide de l'ordre de  $5.10^{-2}$  mbar. Cette opération de pompage primaire est obligatoire afin de ne pas faire pénétrer d'air dans l'enceinte ; lorsqu'elle est terminée, la vanne tiroir est ouverte et les échantillons sont transférés dans l'enceinte. La

vanne est ensuite refermée avant de commencer les manipulations d'évaporation. La sortie des échantillons se fait en reproduisant les mêmes étapes que précédemment en sens inverse.

Le volume réduit du sas permet un pompage primaire et une remise à la pression atmosphérique rapide. De plus, on y effectue seulement un pompage primaire alors que l'enceinte est sous vide secondaire. Il est donc important que le volume du sas soit le plus faible possible pour minimiser la remontée de pression à l'ouverture de la vanne tiroir.

### I. B. 3. Le multicreuset

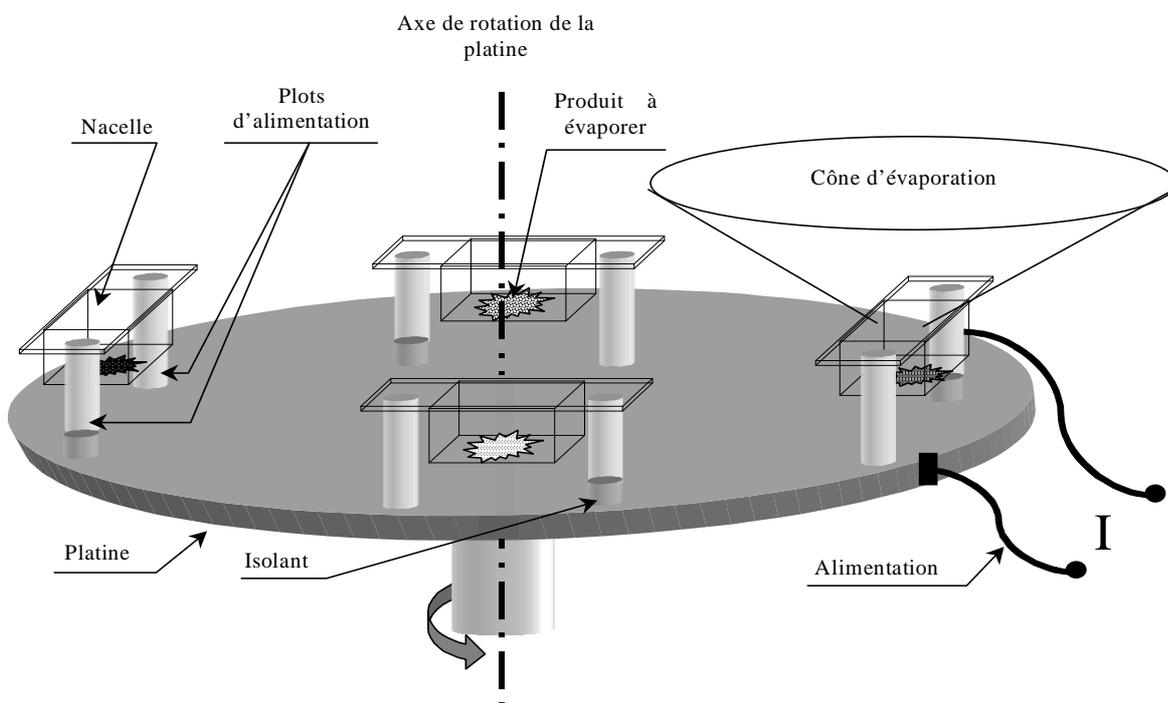


Figure 8 : Schéma du multicreuset

Le multicreuset (Fig.8) est composé d'une platine en cuivre, de quatre nacelles, de plots d'alimentations en cuivre, isolés ou non de la platine, et de deux contacts non solidaires pour alimenter une des nacelles. L'un des contacts est pris sur la platine et l'autre sur un plot d'alimentation isolé de la platine ; des rotations de  $90^\circ$  de la platine permettent d'alimenter successivement toutes les nacelles.

Ce dispositif permet de réaliser des structures multicouches (de une à quatre couches), sans remise à la pression atmosphérique des échantillons. Les interfaces entre chaque couche

ne sont ainsi plus polluées (pas de remise à l'air) et la durée de réalisation des diodes réduite puisque le vide n'est pas modifié entre chaque évaporation ou lors du changement des matériaux.

#### I. B. 4. La source d'ions

La source d'ions est une source à cathode chaude et à champ magnétique réalisée par la société Commonwealth Scientific Corporation et actuellement distribuée par la société Veeco. Cette source, dite de type Kaufmann, utilise un filament de tungstène entouré d'une anode cylindrique et d'un champ magnétique. Elle est dotée d'une seule grille en graphite permettant l'extraction des ions. Un filament de neutralisation est placé derrière la grille et permet de neutraliser la charge d'espace. Sa fonction est importante notamment pour les ions de basse énergie qui ont tendance à diverger d'autant plus que leur énergie est faible.

La source d'ions est utilisable aussi bien avec des gaz inertes comme l'argon qu'avec des gaz réactifs comme l'oxygène. Elle permet d'obtenir un faisceau d'ions de diamètre 3 cm avec une énergie des ions pouvant varier de 50 eV à 1 keV et une densité de courant comprise entre 0 et 50 mA/cm<sup>2</sup> en sortie de source.

Le fonctionnement de la source d'ions est assuré par une alimentation IBS 250 permettant d'obtenir des tensions de décharge jusqu'à 50 V.

#### I. B. 5. Le support d'échantillons

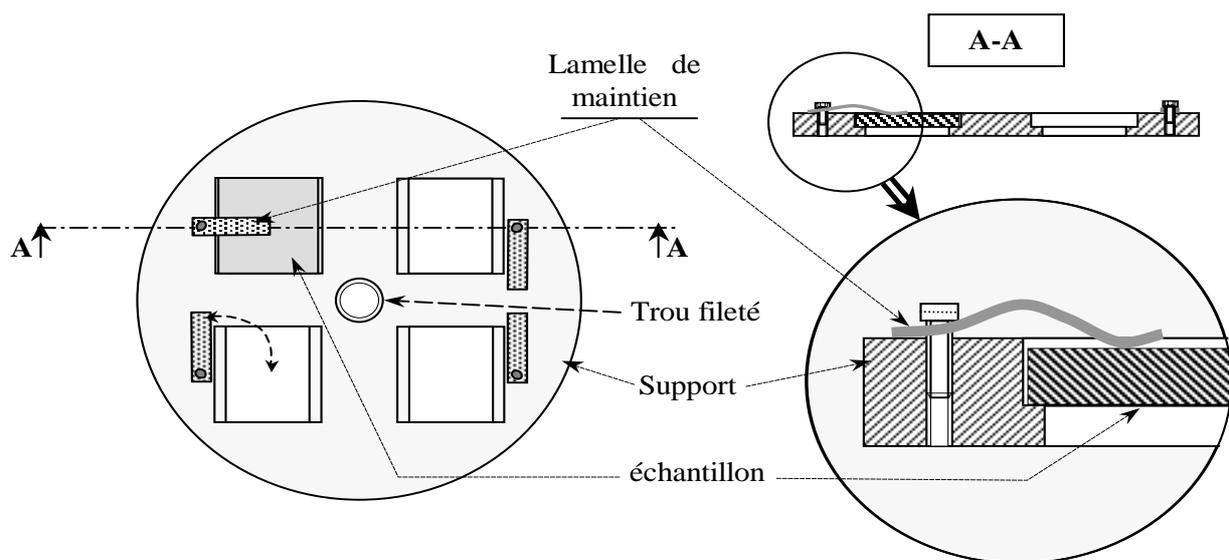


Figure 9 : Schéma du support d'échantillons

Le support (Fig.9) est constitué d'un disque d'aluminium dans lequel sont découpés quatre trous carrés avec épaulement, de la taille d'un échantillon ( $12 \times 12 \text{ mm}^2$ ). L'échantillon est maintenu entre l'épaulement et une lamelle en laiton amovible de manière à ne pas sortir de son emplacement durant les manipulations. Le transfert des échantillons du sas vers l'enceinte, ou inversement, est assuré par la tige de transfert qui vient se visser sur le trou fileté du support.

Le support d'échantillons, associé à un cache adéquat, permet de déposer un matériau organique sur un, deux ou quatre échantillons simultanément.

#### I. B. 6. Les caches

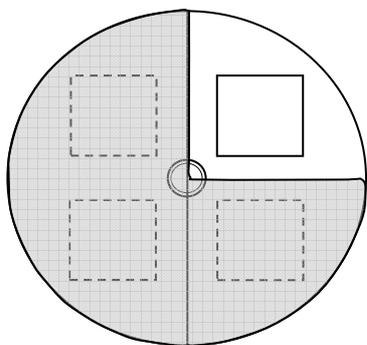


Figure 10 : Schéma du cache trois quart de disque

L'utilisation d'un cache trois quarts de disque (Fig.10) permet la sélection d'un seul échantillon à la fois sur le support d'échantillons. Un cache en forme de disque équipé d'une ou plusieurs cages de Faraday permet la mesure de l'intensité centrale du faisceau d'ions ou sa distribution en surface. La protection des hublots contre le dépôt des matériaux évaporés est assurée par des simples caches métalliques, de dimension adéquate, que l'on vient interposer juste devant les hublots.

#### I. B. 7. Le quartz

Le quartz permet de contrôler l'épaisseur et la vitesse du dépôt en croissance. Cette mesure est basée sur la modification de la fréquence du cristal piézoélectrique par une surcharge en masse  $\Delta M$  du cristal ( $\Delta M$  correspond à la masse du produit évaporé sur la

surface du quartz). Cette petite variation de masse  $\Delta M$ , ajoutée à la surface du quartz, produit une variation de fréquence propre du quartz.

Pour déterminer l'épaisseur du dépôt à partir de la modification de fréquence  $\Delta f$ , il est nécessaire de passer par une étape d'étalonnage du quartz. Pour cela, on dépose des couches, généralement sur un substrat de silicium car sa surface présente une très bonne planéité, qui génèrent différentes valeurs de  $\Delta f$ , puis on mesure l'épaisseur de chacune de ces couches à l'aide d'un profilomètre DEKTAK IIA. On trace la courbe de l'épaisseur en fonction de la modification de fréquence  $\Delta f$ ; cette courbe correspond à la courbe d'étalonnage du quartz.

La reproductibilité des mesures n'est possible que si le quartz est toujours à la même température au cours des mesures. Pour cela, une circulation d'eau froide autour de la tête de quartz assure son refroidissement. Il faut également que le cristal de quartz ne soit pas bombardé par le faisceau d'ions pour minimiser les effets de pulvérisation de la couche servant de contact sur le quartz.

Il est à noter que la fréquence du quartz est fonction de la masse du dépôt et non de son épaisseur; ainsi une courbe d'étalonnage n'est valable que pour un matériau donné.

### I. C. Optimisation de l'enceinte pour pouvoir réaliser des dépôts assistés par faisceaux d'ions.

Pour la réalisation des premiers dépôts assistés par faisceaux d'ions, nous avons utilisé l'enceinte décrite dans le paragraphe précédent. Nous allons décrire brièvement dans ce paragraphe les différentes modifications effectuées sur cette enceinte. Ces modifications seront davantage expliquées et détaillées dans le chapitre IV concernant les résultats que nous avons obtenus.

#### I. C. 1. La source d'ions.

Les précédents dépôts de matériaux organiques réalisés avec l'assistance d'un faisceau d'ions au sein du laboratoire étaient effectués en utilisant une source ECR située dans une enceinte séparée de la chambre d'évaporation des matériaux. Les matériaux organiques ne subissaient pas l'élévation de température due à la source d'ions.

Dans notre cas, la source est placée dans la chambre d'évaporation et la température dans l'enceinte est relativement élevée. Nous avons ainsi observé des phénomènes de ré-

évaporation de matériaux organiques à faible point de fusion, déposés dans l'enceinte au cours de manipulations précédentes. On peut citer en exemple la réalisation de DELOs monocouches en Alq<sub>3</sub> donnant des caractéristiques optoélectroniques identiques à celles de structures bicouche TPD / Alq<sub>3</sub>. L'origine de ces résultats était liée à une ré-évaporation du TPD déposé dans l'enceinte. Pour limiter ce phénomène, nous avons installé un système de refroidissement par circulation d'eau à l'intérieur de la chambre autour de la source d'ions afin de limiter les phénomènes de rayonnement thermique.

Ce système est réalisé avec un tube de cuivre recuit formant un serpentin de diamètre 6 mm. Les premiers essais ont été réalisés avec un système de refroidissement couplé à celui du quartz afin de limiter les passages étanches à travers l'enceinte, les différents tubes de cuivre étant soudés ensemble à l'étain. Des problèmes de fuite d'eau sont régulièrement apparus au niveau des soudures qui ne supportaient pas le vide secondaire et nous avons dû installer un serpentin de refroidissement réalisé avec un tube de cuivre unique exempt de soudure.

La source d'ions était à l'origine équipée d'une seule grille accélératrice en graphique. Les résultats obtenus par Antony *et al* [6] au sein du laboratoire ont montré que l'assistance de dépôts organiques donnaient des résultats optimum pour des énergies des ions de l'ordre de 100 eV et des densités de courant de faisceau d'ions proche de 100 nA/cm<sup>2</sup>. Pour obtenir ces densités de courant d'ions avec la source Kaufmann, nous avons dû réaliser une lentille de défocalisation que nous avons placée à la sortie de la source sur le trajet du faisceau. Constituée de trois disques en inox de 10 cm de diamètre (Fig. 11), espacés l'un de l'autre de 1 cm et percés d'un trou circulaire de 1 cm de diamètre pour les disques externes et de 1,5 cm pour le disque médian relié à l'alimentation. Cette lentille est alimentée par une source de tension de +/- 600 V.

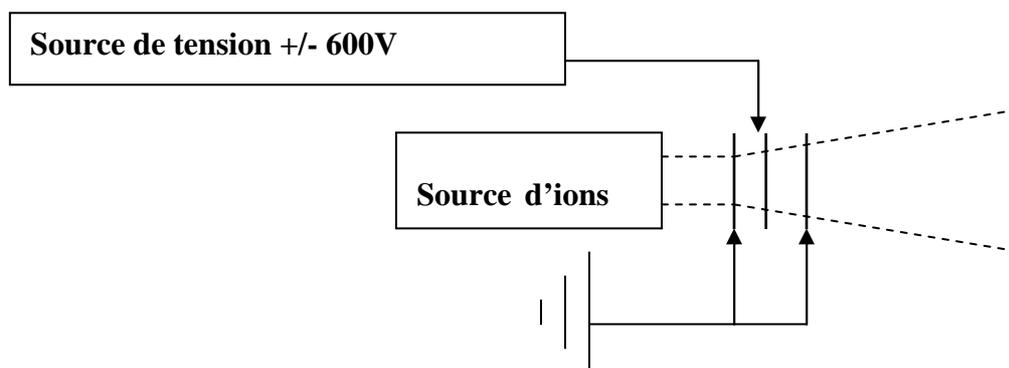


Figure 11 : Représentation simplifiée de la lentille de défocalisation

Au contraire des dépôts assistés de matériaux organiques, l'assistance du dépôt des matériaux inorganiques de cathode s'effectue avec une densité de courant d'ions beaucoup plus forte ( $j_i > 1 \mu\text{A}$ ), avec cependant des énergies d'ions relativement faibles. Lorsque nous avons réalisé des dépôts d'argent, nous avons donc ôté la lentille de défocalisation et nous avons remplacé la simple grille en graphite de la source d'ions par deux grilles identiques en molybdène. Ces deux grilles sont branchées selon le principe décrit dans le chapitre bibliographique (Fig.13) : la première grille, à laquelle est appliquée une tension de 600 à 800 V sert à extraire les ions avec une densité de courant élevée, et la seconde est utilisée pour diminuer l'énergie des ions extraits en lui appliquant une tension plus faible et de signe contraire (-100 à -200 V).

La source d'ions est alimentée par un flux gazeux constant qui arrive dans la chambre à décharge. Un gaz approprié est utilisé en fonction de l'application et du type de plasma que l'on veut créer. C'est le flux gazeux qui impose la pression de travail au sein de l'enceinte d'évaporation. L'utilisation d'une source Kaufmann présente dans la chambre de dépôt impose une pression de travail voisine de  $6.10^{-5}$  mbar avec des gaz comme l'argon ou l'azote aisés à ioniser et une pression voisine de  $6.10^{-4}$  mbar avec l'hélium. Ces pressions de travail assez hautes limitent fortement les possibilités de dépôts « propres » de matériaux organiques et des problèmes de reproductibilité sont apparus très rapidement lors de la caractérisation de nos DELOs.

Il faut également s'assurer que le trajet du faisceau d'ions de la source au porte-substrat ne comporte aucun obstacle. Ceci permet d'éviter toutes interactions ions /atomes avant l'arrivée du faisceau sur le substrat et d'éviter également la pulvérisation de certains matériaux propres à l'enceinte ayant un seuil de pulvérisation faible (par exemple, le cuivre des systèmes de refroidissement)

### I. C. 2. Le sas à vide

Afin de pouvoir réaliser des DELOs sans aucun contact avec l'air ambiant, une deuxième vanne tiroir est ajoutée sous la première. Elle permet de conserver le vide secondaire dans l'enceinte tout en déplaçant l'échantillon dans le sas étanche.

### I. C. 3. Les sources d'évaporation

Le système multicreuset est bien étudié pour la réalisation de couches organiques multiples sur des substrats. Toutefois, il est constitué d'une plaque centrale conductrice qui

transmet la chaleur à toutes les nacelles. Lors de la réalisation successive de couches organiques et de cathodes métalliques avec le multicreuset, nous avons pu observer des phénomènes de réévaporations des matériaux organiques pendant l'évaporation des métaux. Nous avons donc remplacé ce système par un système de deux nacelles simples d'évaporation indépendantes.

### I. C. 4. Le porte substrat

Pour la réalisation de cathodes de DELOS, nous avons utilisé un porte substrat intégrant les masques ainsi qu'une cage de Faraday (0,5 cm<sup>2</sup>) permettant de connaître la densité du courant d'ions sur l'échantillon.

### I. C. 5. L'utilisation de caches de protection

Des caches mobiles sont utilisés pour couper l'assistance ou l'évaporation et pour réaliser la protection du porte-substrat. Le premier cache est uniquement réservé pour masquer la source d'ions, le second peut cacher de façon sélective soit l'évaporateur, soit le porte substrat.

Il est possible d'utiliser la source d'ions pour le nettoyage des substrats par bombardement ionique avant le début d'un dépôt. Le dépôt doit commencer dès que le nettoyage du substrat est terminé, en général sans interrompre le bombardement. Dans ce cas l'évaporateur est masqué pendant le nettoyage puis on enlève le cache pour débiter le dépôt.

Avant de débiter un dépôt, il faut toujours une optimisation de la vitesse d'évaporation qui est réalisé avec la microbalance à quartz. Dans ce cas on masque la source d'ions et le porte substrat.

En général l'assistance ionique des couches en croissance est totale, cependant pour des applications particulières on peut faire de l'assistance partielle. Ce type d'assistance est utilisé lorsqu'on veut réaliser des structures multicouches intégrant une ou plusieurs sous-couches minces assistées. Le positionnement du cache de la source d'ions est modifié dans ces cas au cours des dépôts. On se base sur la mesure d'épaisseur de la microbalance à quartz pour savoir le moment du changement de position du cache.

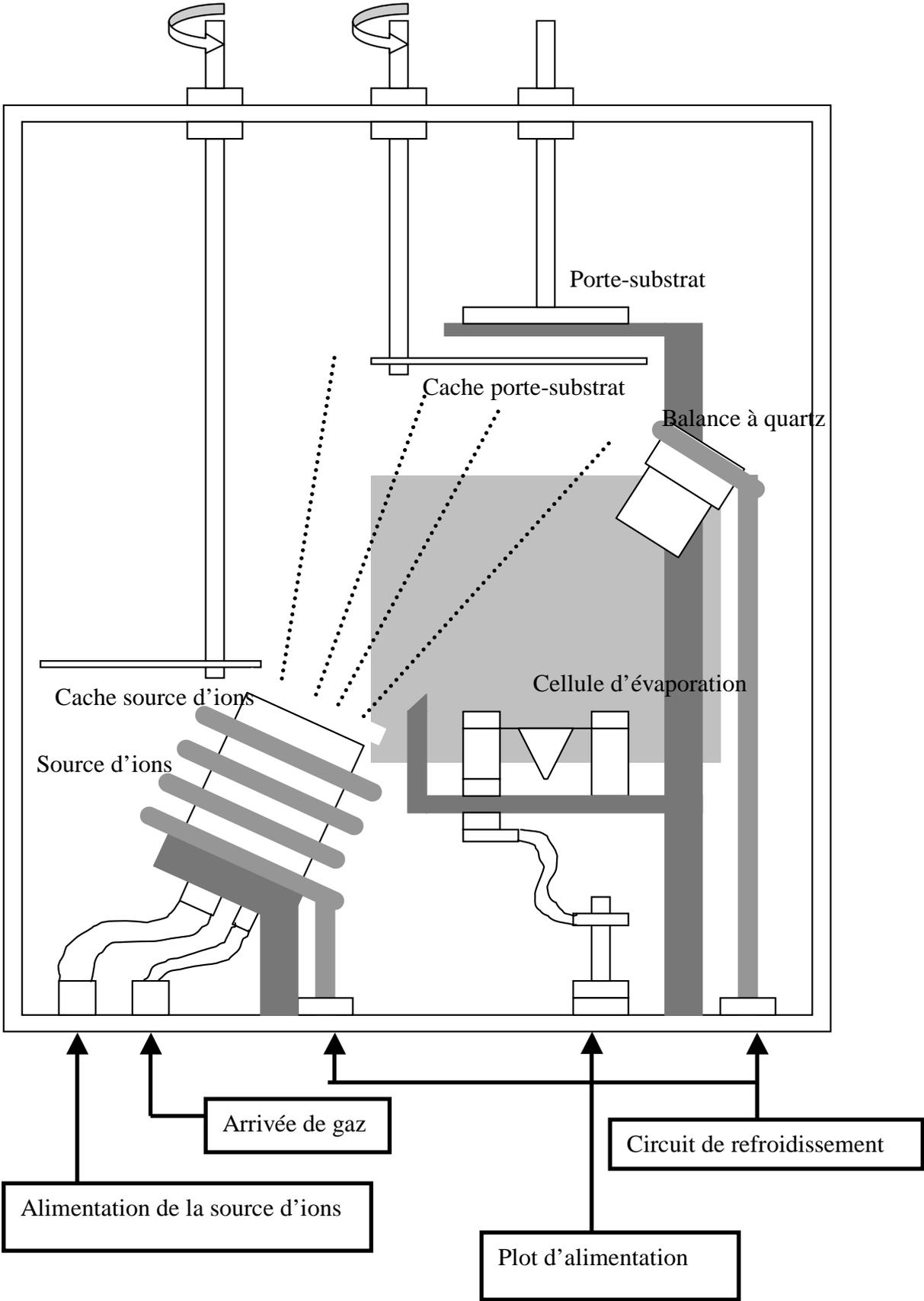


Figure 12 : Schéma simplifié de l'enceinte actuelle.

Lors de toutes les manipulations de positionnement des caches, il faut s'assurer que leur modification n'interfère pas avec le fonctionnement de la source d'ions et de l'évaporateur. Dans le cas du cache de la source on vérifiera avec la cage de Faraday les fluctuations de la densité de courant du faisceau d'ions. De même lors de la manipulation du cache de l'évaporateur, on vérifie la stabilité de la vitesse d'évaporation à l'aide de la microbalance à quartz. Pour une bonne reproductibilité de l'assistance ionique, il est nécessaire de n'avoir que des faibles fluctuations des paramètres (densité de courant, vitesse d'évaporation, qualité du vide) lors de la manipulation des caches.

Pour terminer cette partie, nous présentons en résumé un schéma simplifié de l'enceinte actuelle (Fig.12).

## I. D. Réalisation des diodes électroluminescentes

### I. D. 1. Structures des diodes

La configuration des structures réalisées est classique : les différentes couches organiques sont déposées entre un substrat de verre recouvert d'une anode d'ITO, et une cathode métallique (Fig.13).

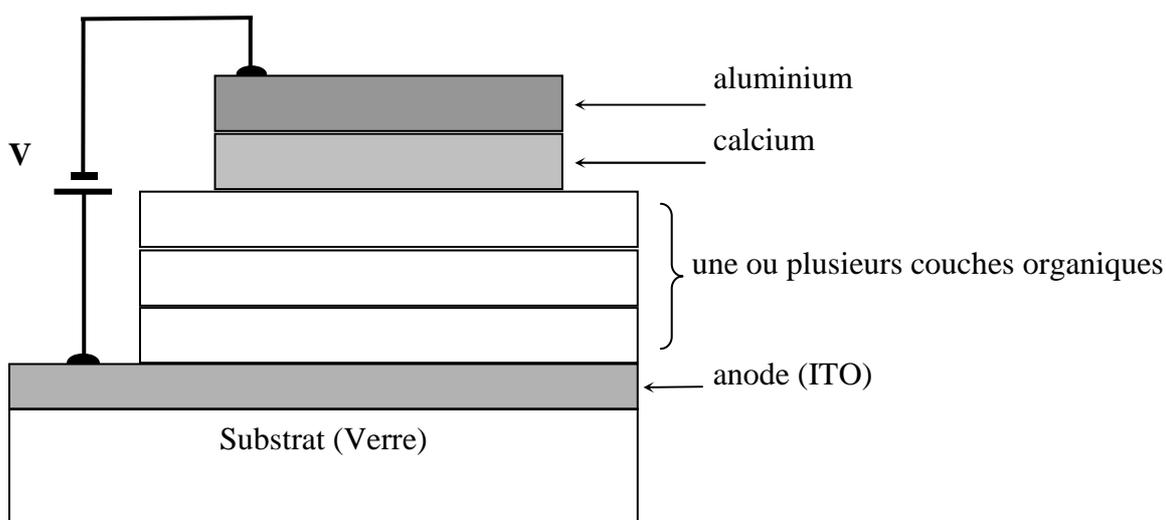


Figure 13 : Structure d'une diode

## I. D. 2. Réalisation des DELOs

### I. D. 2. a) Préparation du substrat

Nos substrats ont une surface de  $12*12 \text{ mm}^2$ . Lors des premières études que nous avons réalisées, les plaques commerciales de verre recouvertes d'ITO (d'une surface initiale d'environ  $400*400 \text{ mm}^2$ ) étaient découpées à l'aide d'un disque diamant. Par la suite, cette découpe a été confiée à une entreprise spécialisée.

Les échantillons sont ensuite gravés chimiquement, en quatre étapes :

- Protection de la surface qui ne doit pas être gravée à l'aide d'un vernis,
- Immersion des échantillons dans une solution d'acide chlorhydrique à la température de  $90^\circ\text{C}$  pendant une à cinq secondes,
- Rinçage des échantillons à l'eau,
- Dissolution du vernis à l'acétone.

La gravure de l'ITO permet d'isoler sur le substrat une bande non-conductrice (verre) et ainsi de s'affranchir des problèmes de courts circuits entre la cathode et l'anode lors de la prise des contacts. En effet, les contacts d'alimentation se faisant par pointe, ceux-ci peuvent facilement traverser la cathode et les différentes couches organiques jusqu'à l'anode. Il est donc important de pouvoir déposer une partie de la cathode directement sur le verre ou sur une surface organique exempte d'ITO (Fig.14).

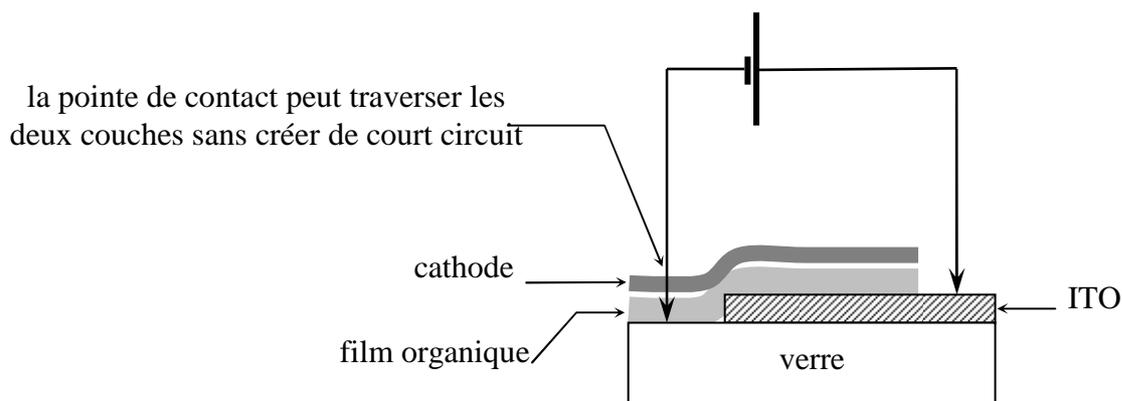


Figure 14 : Intérêt de la gravure de la couche d'ITO

Les échantillons découpés et gravés sont ensuite nettoyés chimiquement. Il s'agit d'une étape importante dans la réalisation des diodes électroluminescentes. En effet, l'ITO joue un rôle primordial dans le vieillissement des dispositifs et il est crucial d'avoir des états de surface aussi propres que possible.

Le procédé de nettoyage comprend plusieurs étapes durant lesquelles les échantillons passent successivement dans les bains ultrasoniques suivants :

- Ethanol sous ultrasons pendant 10 minutes
- Rinçage à l'eau desionisée sous ultrasons pendant 5 minutes
- Acétone sous ultrasons pendant 10 minutes
- Rinçage eau desionisée sous ultrasons pendant 5 minutes
- Isopropanol sous ultrasons pendant 5 minutes

On termine par le séchage de l'échantillon sur la tournette.

### I. D. 2. b) Dépôt des couches organiques

Plusieurs techniques sont requises pour effectuer le dépôt des couches organiques utilisées lors de la réalisation d'une diode électroluminescente. Le critère principal de choix d'une technique repose sur la nature de la molécule à déposer.

#### I. D. 2. b) i Le dépôt à la tournette ou « spin coating »

C'est une méthode de dépôt par centrifugation. Le matériau organique en solution est déposé sur le substrat à l'aide d'une pipette, le substrat étant fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. La mise en rotation permet au matériau en solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. La vitesse de rotation et l'accélération de la tournette sont les deux principaux paramètres qui permettent de faire varier l'épaisseur du film organique. Par la suite, l'étuvage de l'échantillon pendant une heure permet l'évaporation du solvant.

Cette méthode est essentiellement utilisée pour le dépôt de polymères. Ces derniers ne peuvent pas être déposés par évaporation car les liaisons chimiques pourraient être rompues, ce qui modifierait les propriétés du matériau.

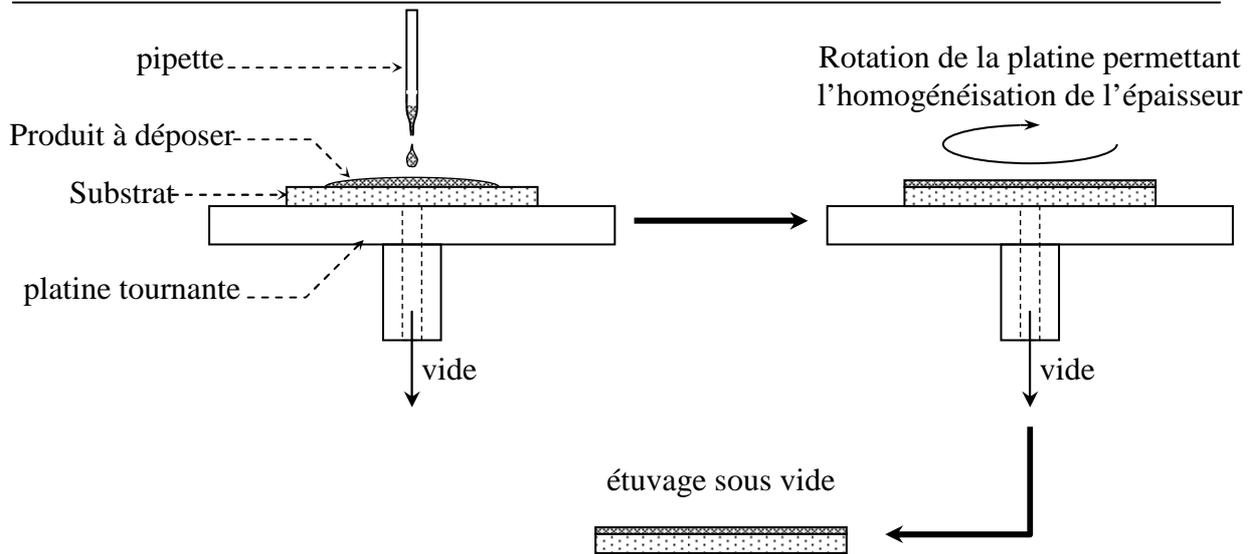


Figure 15 : Procédé de dépôt à la tournette.

### I. D. 2. b) ii Le dépôt par évaporation sous vide

C'est un dépôt en phase vapeur : le matériau est chauffé sous vide ( $<10^{-6}$  mbar) dans une nacelle métallique soumise à un fort ampérage. Après sublimation, il va ensuite se condenser sur les parties plus froides du bâti et en particulier sur le substrat en formant un film homogène dont l'épaisseur est contrôlée avec une balance à quartz.

Cette méthode est utilisée pour réaliser les films de petites molécules (TPD, Alq3, BCP).

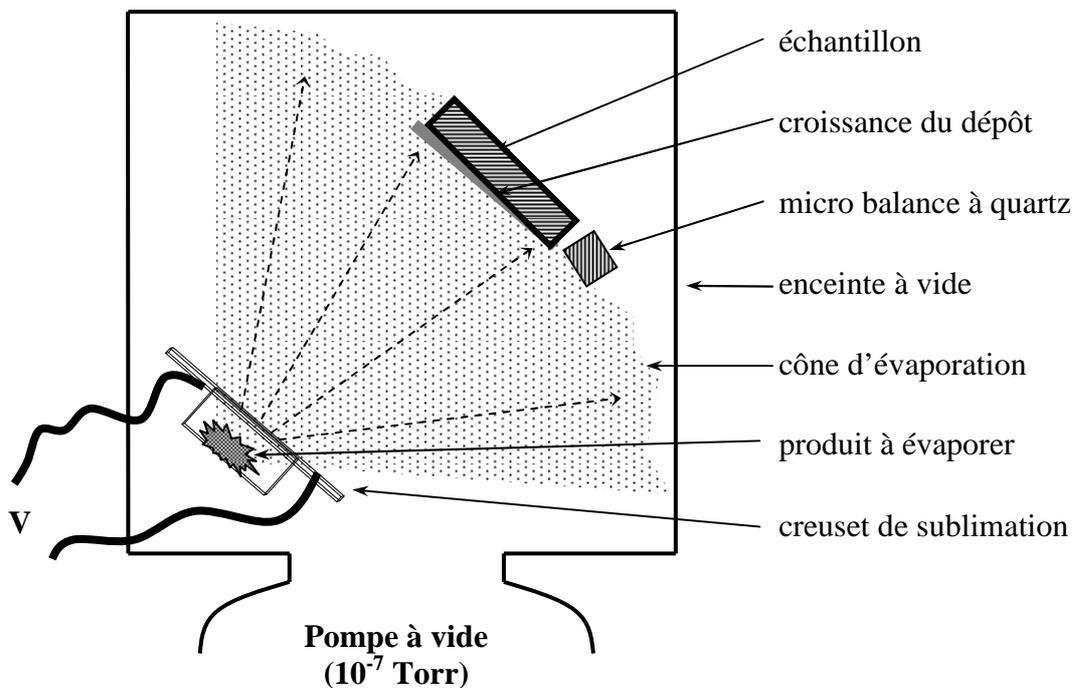


Figure 16 : Procédé de dépôt par évaporation.

I. D. 2. c) Dépôt de la cathode

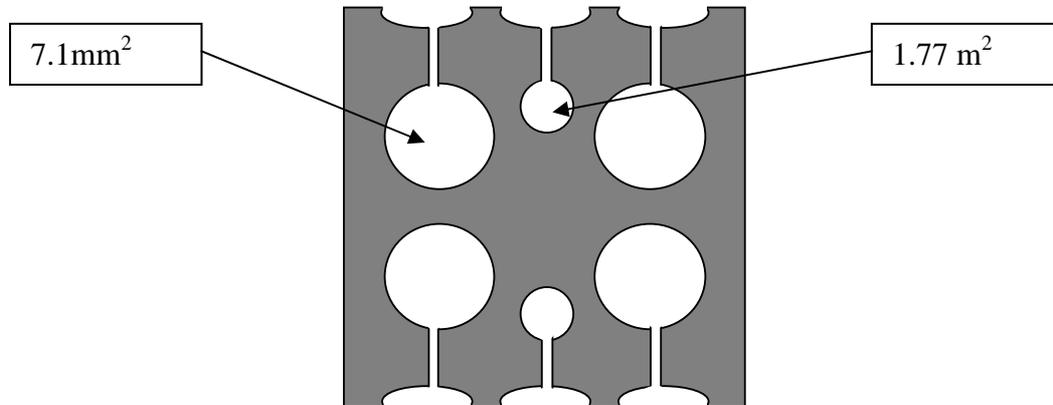


Figure 17 : Masque pour le dépôt de la cathode.

Le dépôt de la cathode (Ca, Al, Ag) s'effectue également par sublimation. Contrairement au dépôt des couches organiques qui s'effectue sur toute la surface du substrat, le dépôt de la cathode se fait à travers un masque qui détermine la surface d'émission des diodes. Dans notre cas, on obtient quatre diodes de  $7,1\text{mm}^2$  et deux diodes de  $1,77\text{mm}^2$ .

Les différentes mesures effectuées au profilomètre ont montré que l'épaisseur de chaque couche métallique déposée était voisine de 100 nm.

I. E. Les bancs de mesures utilisés pour les caractérisations optoélectroniques des diodes électroluminescentes

Après la réalisation des diodes électroluminescentes, nous effectuons leurs caractérisations optoélectroniques. Elles permettent de vérifier le bon fonctionnement des diodes et également de comparer les différents résultats obtenus selon les améliorations apportées aux structures. Nous effectuons plusieurs types de caractérisations optoélectroniques :

- La mesure du spectre d'électroluminescence des diodes.
- La mesure du courant (I) au sein des diodes en fonction de la tension (V) qui leur est appliquée :  $I = f(V)$  ;

- La mesure de la luminance ( $L$ ) des diodes en fonction de la tension ( $V$ ) qui leur est appliquée :  $L = f(V)$  ;
- Le calcul du rendement ( $\eta$ ) lumineux et du rendement quantique externe des diodes en fonction de la tension ( $V$ ) qui leur est appliquée :  $\eta = f(V)$  et  $\eta_{\text{ext}} = f(V)$  ;

Nous allons présenter les différents éléments qui constituent nos dispositifs de caractérisations optoélectroniques.

### I. E. 1. La cellule de mesure

Nous utilisons une cellule de mesure représentée sur la figure 18. Une tension continue est appliquée à la structure étudiée par l'intermédiaire d'une connexion électrique étanche reliée à des pointes métalliques par des fils de cuivre (Fig.19). La structure électroluminescente est plaquée sur les pointes qui font office de contacts.

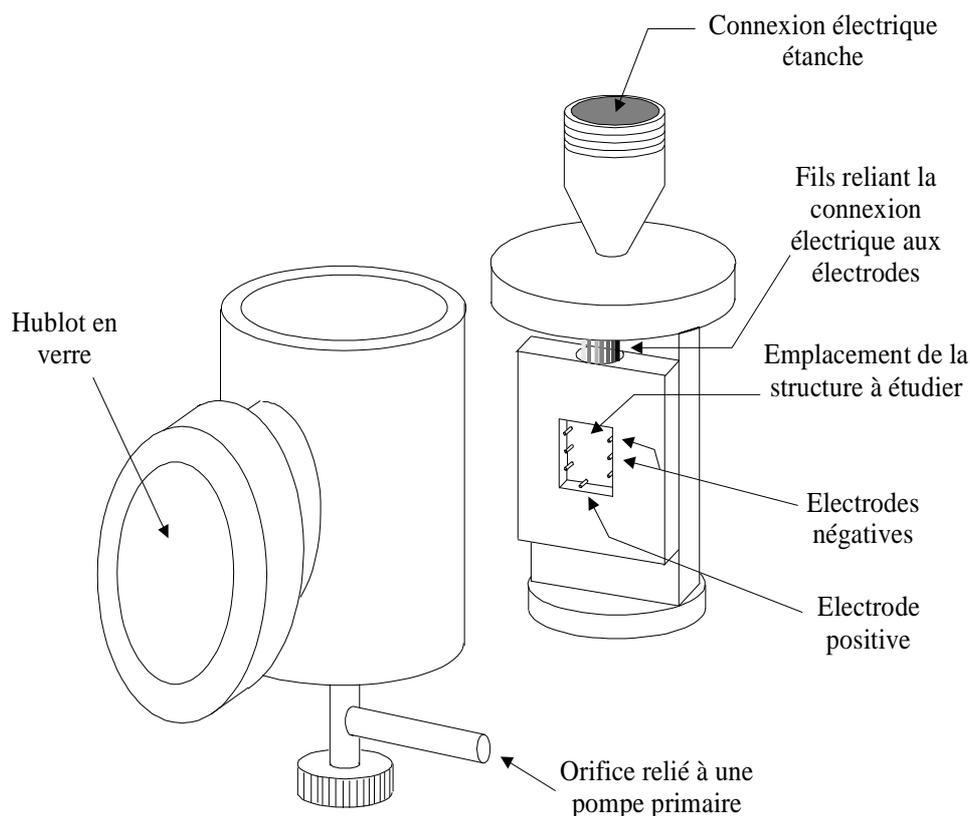


Figure 18 : La cellule de mesure et son étui étanche.

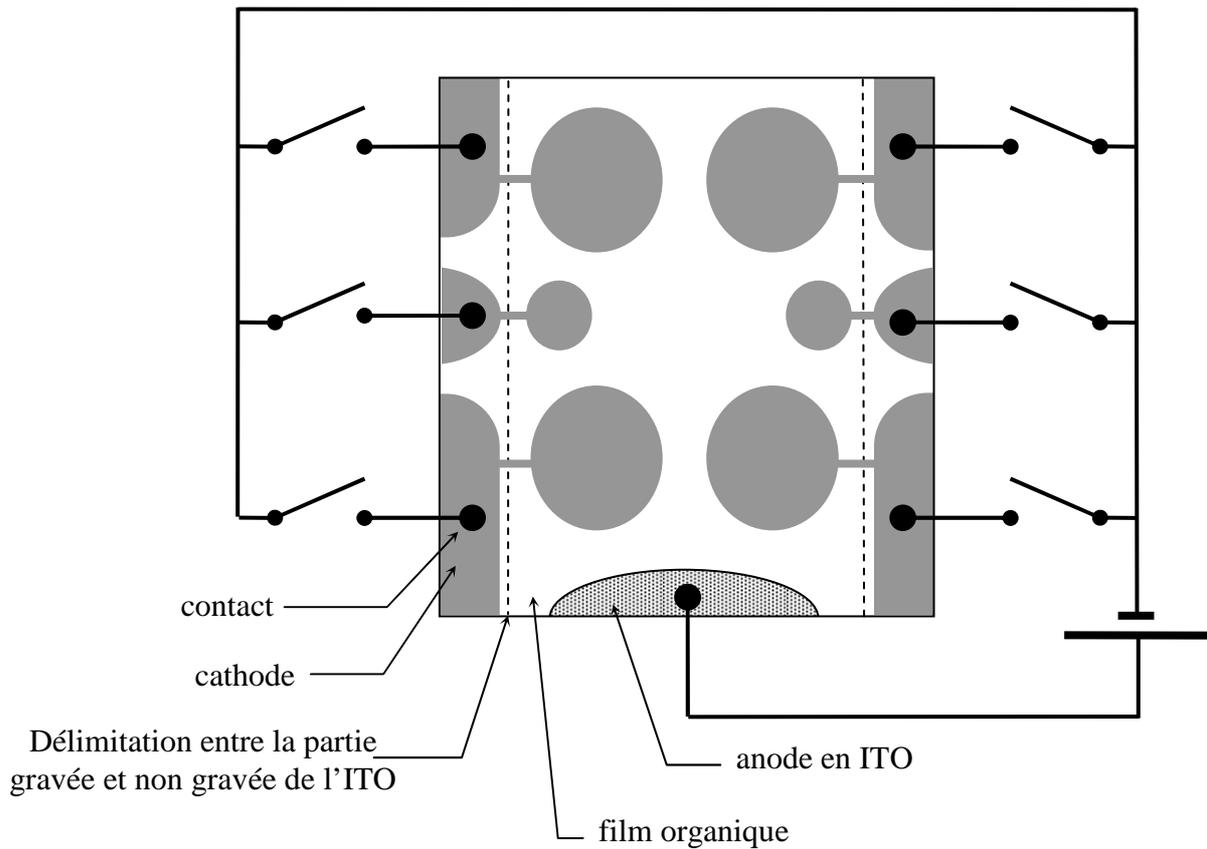


Figure 19 : Configuration finale de l'échantillon et système d'alimentation

La cellule est placée dans son étui étanche sous une atmosphère d'azote afin de limiter les risques d'oxydation de la cathode. La quantité de lumière émise par les diodes est recueillie, à travers un hublot en verre transparent dans le visible, par une photodiode. Cette cellule de mesure est intégrée dans les bancs de caractérisations.

## I. E. 2. Les bancs de caractérisations

### I. E. 2. a) La mesure du spectre d'électroluminescence

Le principe consiste à mesurer le signal lumineux émis en fonction de la longueur d'onde d'émission. La cellule de mesure utilisée pour les caractérisations optoélectroniques est fixée à l'entrée d'un monochromateur Zeiss à prisme de type MQ3. La rotation du prisme, permettant la sélection des longueurs d'onde, est assurée par un moteur à courant continu. Ce moteur est alimenté par une source de tension programmable.

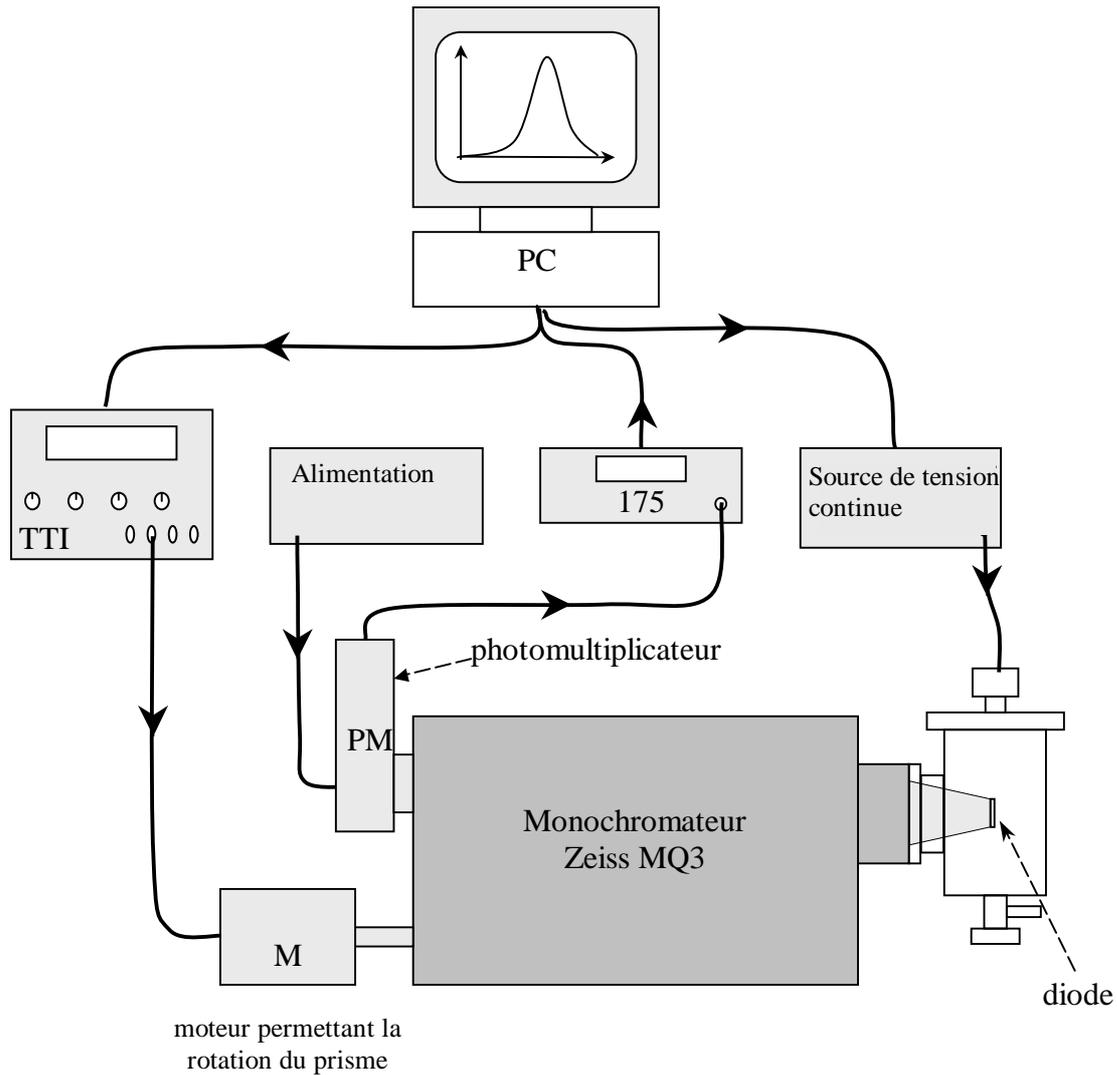


Figure 20 : Banc de mesure de spectre d'électroluminescence.

La lumière est collectée en sortie par un photomultiplicateur Hamamatsu de type R636-10. Celui-ci est équipé d'une photocathode GaAs (Cs) et a une réponse spectrale constante dans un large domaine de longueurs d'ondes (300 à 800 nm). Le photomultiplicateur est connecté à une embase Hamamatsu de type C6271. Cette embase est alimentée par une tension continue de 15 V ; elle fournit sa tension de travail (1,25 kV) au photomultiplicateur. Le signal obtenu en sortie de l'embase est collecté par un multimètre Keithley de type 175.

La tension de fonctionnement est fournie à la diode par l'électromètre Keithley qui fonctionne en source de tension. La fente d'entrée variable du monochromateur est réglée avec une largeur de 1 mm pour l'ensemble des travaux. Un ordinateur pilote les mesures spectrales. Les mesures sont effectuées sur la bande de longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm. On obtient ainsi un spectre d'électroluminescence.

I. D. 2. b) Les mesures de  $L(V)$ ,  $I(V)$  et  $\eta(V)$

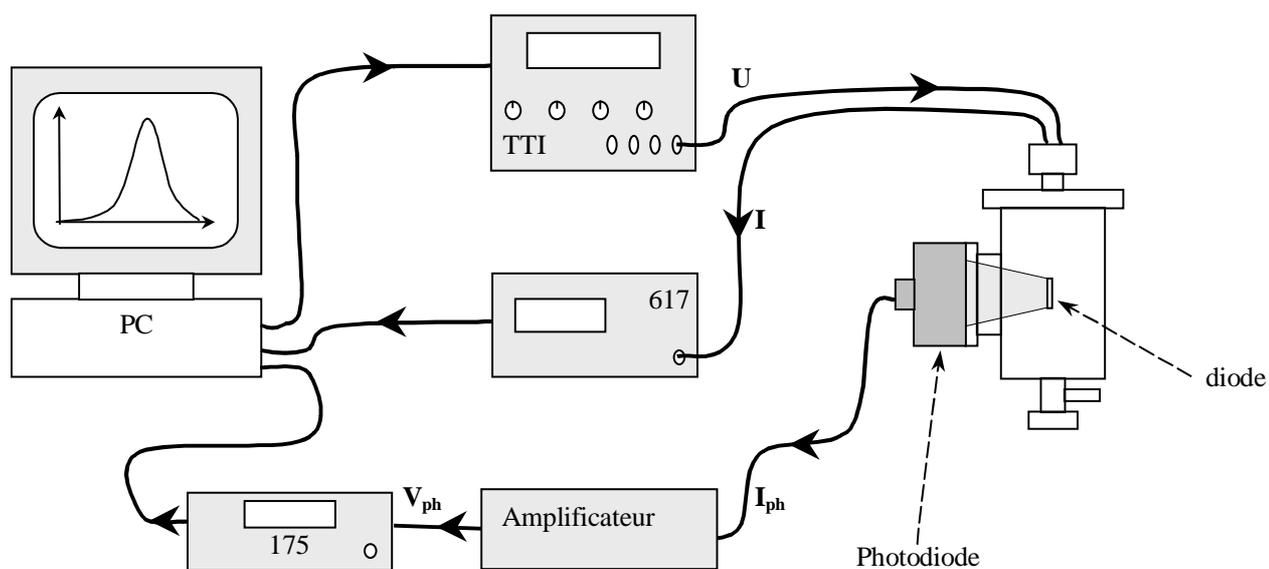


Figure 21 : Banc de caractérisations optoélectroniques

Le banc de caractérisations est composé de :

- Une source de tension Thurlby Thandar Instruments (TTI) de type PL330P pour alimenter la diode sous une tension  $U$ ;
- Un électromètre Keithley 617, remplacé par la suite par un multimètre Keithley 2700, pour mesurer l'intensité  $I$  du courant dans la diode ;
- Un montage amplificateur pour amplifier l'intensité  $I_{ph}$  à la sortie de la photodiode ;
- Un multimètre Keithley 175 pour mesurer la tension  $V_{ph}$  à la sortie de l'amplificateur ;

- Un ordinateur pour contrôler la source de tension  $U$  et relever la tension  $V_{ph}$  et l'intensité  $I$  à la sortie du multimètre et de l'électromètre.

Le principe consiste à mesurer l'évolution de la luminance de la diode en fonction de la tension appliquée. On mesure, en parallèle, l'intensité du courant dans la structure en fonction de la tension. La connaissance de l'intensité et de la luminance des structures permet de calculer différents rendements :

- Le rendement lumineux externe ;
- Le rendement quantique externe.

Nous avons décrit le procédé de fabrication des diodes en présentant les matériaux utilisés pour les différentes couches des diodes électroluminescentes ; le banc d'évaporation sous vide a été présenté puis les différentes étapes de réalisation des diodes organiques ont été détaillées. Nous avons aussi vu les bancs de mesures utilisés pour les caractérisations optoélectroniques. Ces bancs sont pilotés par des programmes en turbo-pascal qui permettent notamment de calculer directement la luminance émise par les DELOs à partir du flux lumineux collecté par la photodiode. Ces calculs vont faire l'objet du troisième chapitre où nous allons détailler les principes de caractérisations photométriques.



# CHAPITRE III



## Chapitre 3 : Mesures des caractéristiques photométriques des diodes émettrices polychromatiques

Généralement, les caractérisations optoélectroniques des OLEDs ne sont pas réalisées en considérant tout le spectre d'émission des structures ; seul le maximum d'émission est pris en compte comme si les diodes étaient des émetteurs monochromatiques. C'est le cas de certaines OLEDs à base de complexes de terres rares qui émettent à une longueur d'onde bien précise [1]; toutefois les spectres d'émission des matériaux comme l'Alq3 ou le P3OT sont relativement larges [2]. Dans un premier temps, nous allons définir les différentes caractéristiques photométriques puis nous établirons leurs expressions dans le cas où la source lumineuse étudiée est polychromatique.

## I. Les différentes caractéristiques photométriques

Ces valeurs permettent de caractériser une source lumineuse. Généralement, le flux, la luminance et l'intensité sont les grandeurs les plus utilisées; cependant les rendements sont des caractéristiques photométriques importantes car, dans le cas des OLEDs, il y a transformation d'une énergie électrique en énergie lumineuse et selon la nature du matériau émetteur cette transformation est plus ou moins efficace.

### I. A. Le flux énergétique

Considérons une source de lumière ; le flux énergétique  $\Phi_e$  émis par cette source est le rapport de la quantité d'énergie  $dW_e$  transmise par radiation durant un temps  $dt$  sur ce temps  $dt$ .

$$\Phi_e = \frac{dW_e}{dt} \quad (1)$$

Si le flux est uniforme durant le temps  $t$  alors

$$\Phi_e = \frac{W_e}{t} \quad (2)$$

Il est exprimé en watt (W).

### I. B. L'intensité radiante

L'intensité radiante  $I_e$  est définie comme le quotient du flux énergétique  $d\Phi_e$  sur l'angle solide  $d\Omega$  délimité par le rayonnement (Fig.1).

$$I_e = \frac{d\Phi_e}{d\Omega} \quad (3)$$

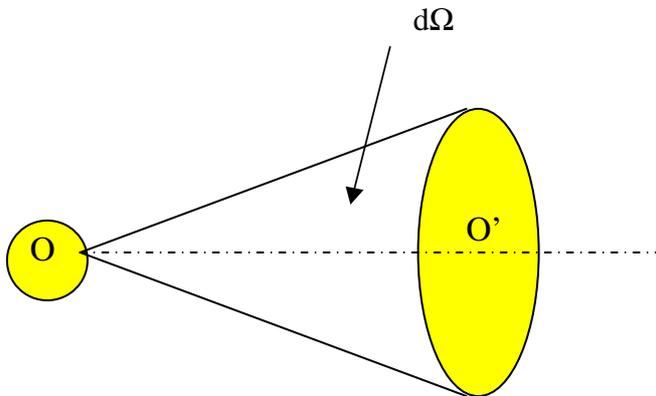


Figure 1 : Angle solide délimité par le rayonnement de la source

Si le flux est uniforme dans l'angle solide  $\Omega$  alors

$$I_e = \frac{\Phi_e}{\Omega} \quad (4)$$

L'intensité radiante est exprimée en watt/stéradian ( $W \cdot sr^{-1}$ ).

### I. C. La luminance énergétique

La luminance énergétique d'une source est définie comme le rapport de l'intensité émise sur la valeur de la surface apparente émettrice  $dS_a \cos\theta$ , si  $\theta$  est l'angle entre la direction d'émission et la normale à la surface élémentaire d'émission  $dS_a$  (Fig.2).

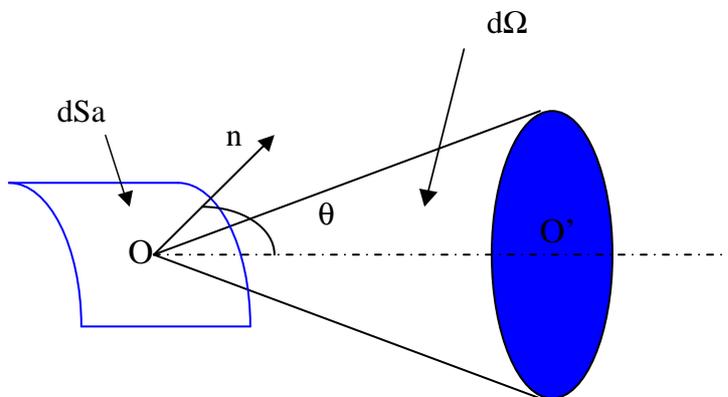


Figure 2 : Caractéristiques géométriques liées à la luminance

$$L_e = \frac{dI_e}{\cos\theta dS_a} = \frac{d^2\Phi_e}{\cos\theta dS_a d\Omega} \quad (5)$$

Si  $\Phi_e$  est constant sur  $S_a$  et dans  $\Omega$  alors l'expression de la luminance devient :

$$L_e = \frac{\Phi_e}{\cos\theta S_a \Omega} \quad (6)$$

La luminance énergétique est exprimée en  $W.sr^{-1}.m^{-2}$ .

## I. D. Les rendements

### I. D. 1. Le rendement énergétique

Il est défini comme le rapport du flux énergétique émis dans une demi-sphère sur la puissance électrique consommée.

$$\eta_e = \frac{\Phi_e}{P_{elec}} \quad (7)$$

Le rendement énergétique  $\eta_e$  s'exprime en watt par watt (W/W).

### I. D. 2. Le rendement quantique externe

Le rendement quantique externe,  $\eta_{ext}$ , est défini comme le rapport du nombre  $N_{ph}$  de photons émis durant un temps  $t$ , sur le nombre  $N_{el}$  d'électrons injectés durant le même temps.

$$\eta_{ext} = \frac{N_{ph}}{N_{el}} = \frac{N_{ph}}{t} \frac{t}{N_{el}} \quad (8)$$

Soit  $q$  la valeur de la charge élémentaire ; l'expression du courant  $I_c$  injecté dans la DELO est donnée par :

$$I_c = \frac{N_{el}q}{t} \quad (9)$$

D'où

$$\frac{I_c}{q} = \frac{N_{el}}{t} \quad (10)$$

Si l'on considère que la diode électroluminescente émet une longueur d'onde monochromatique  $\lambda_d$ , l'expression de l'énergie des photons émis est donnée par :

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda_d} \quad (11)$$

(Avec h la constante de Planck ( $h = 6,62.10^{-34}$  J.s) et c la vitesse de la lumière ( $c = 3.10^8$  m.s<sup>-1</sup>)).

Si le flux émis  $\Phi_{ext}$  est uniforme durant le temps t alors l'énergie transmise par radiation est :

$$W_e = N_{ph} E_{ph} \quad (12)$$

L'expression (2) que l'on écrit ici  $\Phi_{ext} t = W_e = N_{ph} \frac{hc}{\lambda_d}$  permet d'obtenir la relation entre le flux émis et le nombre de photons émis :

$$\frac{N_{ph}}{t} = \Phi_{ext} \frac{\lambda_d}{hc} \quad (13)$$

L'expression (8) du rendement quantique externe est déterminée avec les expressions (10) et (13) :

$$\eta_{ext} = \frac{q\lambda_d}{hc} \frac{\Phi_{ext}}{I_c} \quad (14)$$

### I. D. 3. Le rendement quantique interne

La définition de ce rendement est pratiquement identique à celle du rendement quantique externe. Le nombre de photons considérés est, dans ce cas, le nombre de photons émis à l'intérieur de la structure électroluminescente  $N_{int}$ . L'expression du rendement quantique interne est donc :

$$\eta_{int} = \frac{N_{int}}{N_{el}} = \frac{N_{int}}{t} \frac{t}{N_{el}} \quad (15)$$

Si on applique l'expression (13) aux photons émis de façon interne, il est possible d'établir l'expression du rendement quantique interne en fonction du flux interne en utilisant les expressions (10) et (15) :

$$\frac{N_{\text{int}}}{t} = \Phi_{\text{int}} \frac{\lambda_d}{hc}$$

$$\eta_{\text{int}} = \frac{q\lambda_d}{hc} \frac{\Phi_{\text{int}}}{I_c} \quad (16)$$

La relation entre le flux interne et le flux externe a été montrée et détaillée dans plusieurs publications [ 2, 3]. Si on appelle  $I_{0\text{ext}}$  l'intensité émise par rapport à la normale à la surface de la DELO, alors les auteurs montrent que :

$$\Phi_{\text{int}} = 2 \pi n^2 I_{0\text{ext}} \quad \text{et} \quad \Phi_{\text{ext}} = \pi I_{0\text{ext}}$$

On obtient ainsi, avec  $n$  l'indice de réfraction du matériau émetteur :

$$\Phi_{\text{int}} = 2 n^2 \Phi_{\text{ext}} \quad (17)$$

Cette relation permet d'exprimer le rendement quantique interne en fonction du flux externe mesuré :

$$\eta_{\text{int}} = 2 n^2 \frac{q\lambda_d}{hc} \frac{\Phi_{\text{ext}}}{I_c} \quad (18)$$

## II. Caractérisation optique des DELOs

### II. A. Distribution spectrale

Les mesures photométriques sont généralement effectuées à partir du flux énergétique  $\Phi_e$  dont la distribution spectrale est définie par le flux énergétique spectrique  $\Phi'_e(\lambda)$  selon la relation suivante [4, 5] :

$$\lim_{\delta\lambda \rightarrow 0} \left( \frac{\delta\Phi_e}{\delta\lambda} \right) = \Phi'_e(\lambda) \quad (19)$$

avec  $\delta\Phi_e$  la fraction du flux énergétique  $\Phi_e$  incluse dans la bande spectrale  $\delta\lambda$  centrée sur la longueur d'onde  $\lambda$ . Il est ainsi possible de calculer le flux total sur une bande de longueur d'onde  $[\lambda_A, \lambda_B]$  en effectuant la somme des différents flux spectraux déterminés sur cette bande :

$$\Phi_e(\lambda_a, \lambda_b) = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} d\Phi_e(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} \Phi'_e(\lambda) d\lambda \quad (20)$$

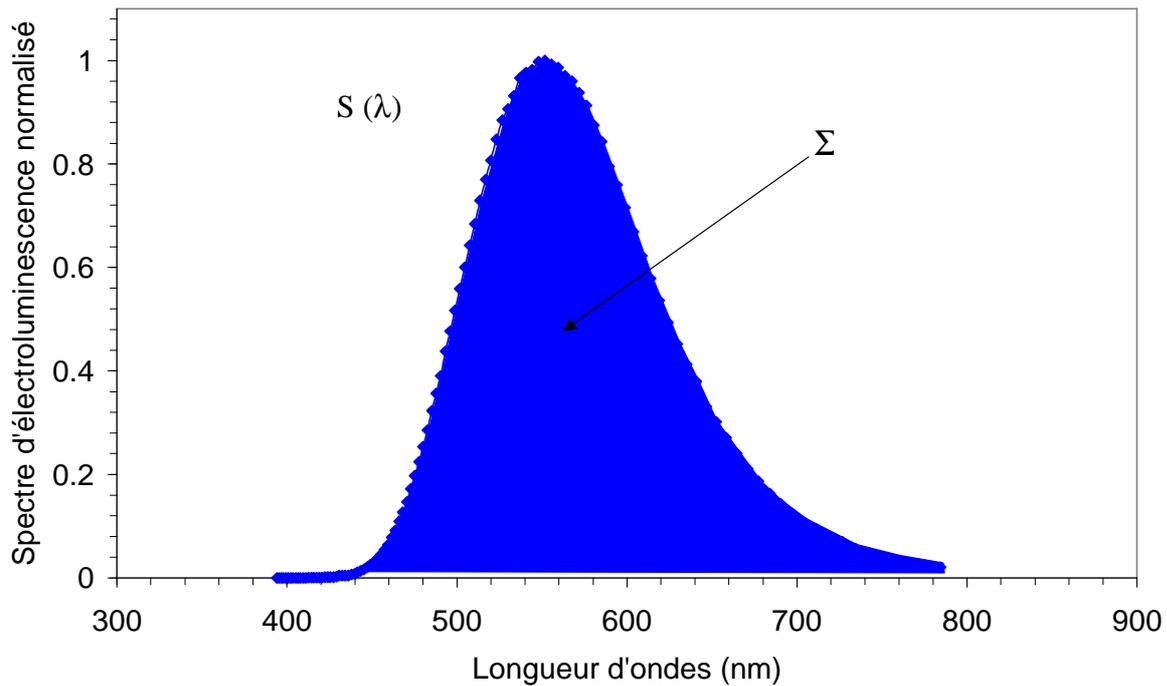


Figure 3 : Aire ( $\Sigma$ ) du spectre d'électroluminescence d'une DELO en Alq3.

En pratique, pour calculer  $\Phi'_e(\lambda)$  à partir du flux total  $\Phi_e$ , il faut mesurer le spectre d'électroluminescence normalisé de la diode  $S(\lambda)$ . Si  $\Sigma = \int_0^{\infty} S(\lambda) d\lambda$  représente la surface du spectre d'électroluminescence expérimental normalisé (Fig.3) alors le flux total  $\Phi_e$  est proportionnel à  $\Sigma$  et tel que :

$$\Phi_e = a \Sigma = \int_0^{\infty} a S(\lambda) d\lambda \quad (21)$$

où  $a$  est une constante,

Ainsi nous avons :

$$\Phi_e'(\lambda) = a S(\lambda) \quad (22)$$

A partir des deux relations précédentes, on déduit :

$$a = \frac{\Phi_e}{\Sigma} = \frac{\Phi_e'(\lambda)}{S(\lambda)} \quad (23)$$

La mesure du spectre d'électroluminescence  $S(\lambda)$  et du flux énergétique total  $\Phi_e$  permet de calculer le flux énergétique spectrique  $\Phi_e'(\lambda)$  tel que :

$$\Phi_e'(\lambda) = \frac{\Phi_e S(\lambda)}{\Sigma} = \frac{\Phi_e S(\lambda)}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (24)$$

## II. B. Relations entre valeurs énergétiques et valeurs lumineuses

Les grandeurs photométriques exprimées dans le chapitre I définissent des caractéristiques énergétiques. Dans le domaine du visible, ces caractéristiques peuvent être exprimées également en fonction de la perception des longueurs d'ondes émises par l'œil humain. On parle alors de caractéristiques visuelles ou lumineuses.

### II. B. 1. Flux énergétique et flux lumineux

Pour une source monochromatique, émettant à la longueur donnée d'onde  $\lambda_d$ , la relation entre le flux énergétique et le flux lumineux est :

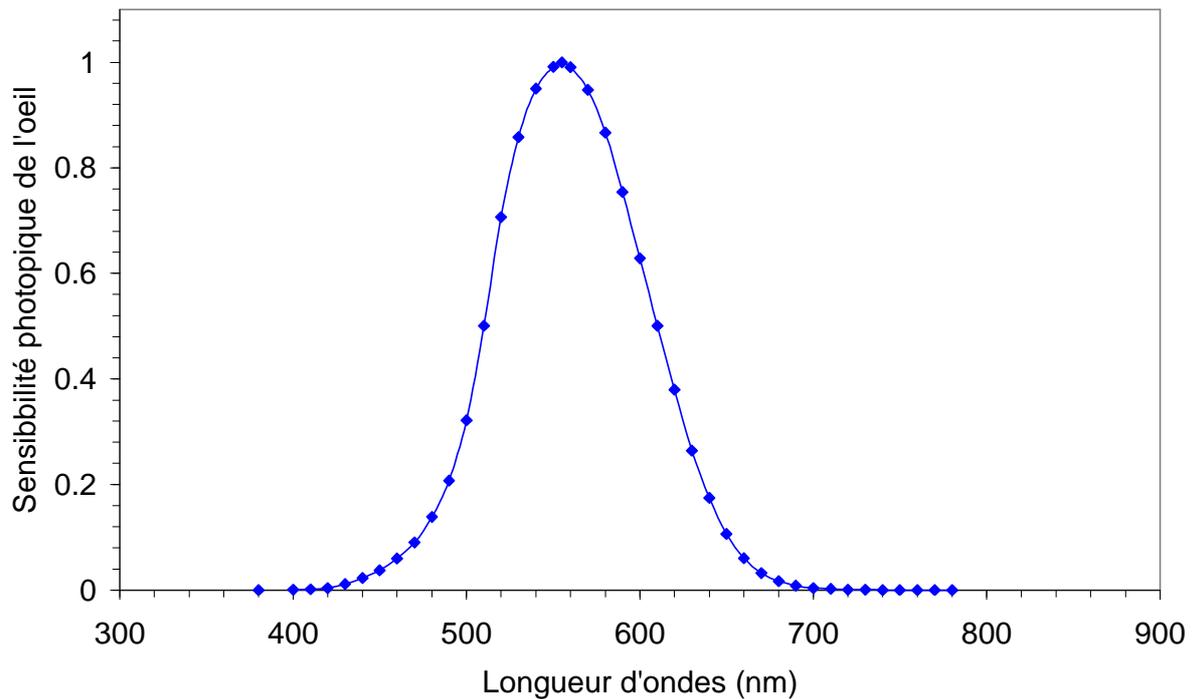
$$\Phi_v(\lambda_d) = K_m V(\lambda_d) \Phi_e(\lambda_d) \quad (25)$$

$K_m$  est une constante égale à 683 lm/W et  $V(\lambda)$  correspond à la sensibilité photopique (diurne) normalisée de l'œil (figure 4).

Comme pour le flux énergétique spectrique, il est possible de définir un flux lumineux spectrique  $\Phi_v'(\lambda)$  en fonction du flux lumineux  $\Phi_v(\lambda)$  :

$$\Phi_v(\lambda_a, \lambda_b) = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} \Phi_v'(\lambda) d\lambda \quad (26)$$

La relation (25) entre flux énergétique et lumineux est également applicable aux flux spectriques ; le flux lumineux spectrique a ainsi comme expression :



$$\Phi'_v(\lambda_d) = K_m V(\lambda_d) \Phi'_e(\lambda_d) \quad (27)$$

Figure 4 : Sensibilité photopique de l'œil

La somme des différents flux lumineux spectraux sur un spectre  $[\lambda_a, \lambda_b]$  permet de calculer le flux lumineux total émis par une source polychromatique sur le spectre  $[\lambda_a, \lambda_b]$ .

$$\Phi_v = \int \Phi'_v(\lambda) d\lambda = K_m \int V(\lambda) \Phi'_e(\lambda) d\lambda \quad (28)$$

d'où avec (24) :

$$\Phi_v = K_m \Phi_e \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (29)$$

Le flux lumineux  $\Phi_v$  est exprimé en lumen (lm).

## II. B. 2. Intensité énergétique et intensité lumineuse

La relation entre ces deux intensités est similaire à la relation entre les deux flux (relation (25)). Pour une source monochromatique, émettant à la longueur d'onde  $\lambda_d$ , la relation est :

$$I_v(\lambda_d) = K_m V(\lambda_d) I_e(\lambda_d) \quad (30)$$

A partir de l'équation (4), il est possible de définir l'intensité visuelle en fonction du flux énergétique mesuré :

$$I_v(\lambda_d) = K_m V(\lambda_d) \frac{\Phi_e}{\Omega} \quad (31)$$

Pour une source polychromatique, les calculs réalisés pour les flux peuvent être refaits pour les intensités ; l'intensité visuelle peut s'exprimer en fonction de l'intensité énergétique spectrique :

$$I_v = \int I'_v(\lambda) d\lambda = K_m \int V(\lambda) I'_e(\lambda) d\lambda \quad (32)$$

où l'intensité énergétique spectrique est donnée par une relation analogue à la relation (24) :

$$I'_e(\lambda) = \frac{I_e S(\lambda)}{\Sigma} = \frac{I_e S(\lambda)}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (33)$$

L'utilisation des relations (4), (32) et (33) permet finalement d'exprimer l'intensité visuelle en fonction du flux énergétique mesuré  $\Phi_e$  :

$$I_v = K_m I_e \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} = \frac{K_m \Phi_e}{\Omega} \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (34)$$

L'intensité lumineuse est exprimée en lumen/stéradian ( $\text{lm} \cdot \text{sr}^{-1}$ ) ou candela (cd).

### II. B. 3. Luminance énergétique et luminance visuelle

La relation entre ces deux luminances est similaire à la relation entre les deux flux (relation (25)). Pour une source monochromatique, émettant à la longueur d'onde  $\lambda_d$ , la relation est :

$$L_v(\lambda_d) = K_m V(\lambda_d) L_e(\lambda_d) \quad (35)$$

A partir de l'équation (6), il est possible de définir la luminance visuelle en fonction du flux énergétique mesuré :

$$L_v(\lambda_d) = K_m V(\lambda_d) \frac{\Phi_e}{\cos\theta \Omega S_a} \quad (36)$$

Pour une source polychromatique, les calculs réalisés pour les flux et pour les intensités peuvent être refaits pour les luminances ; la luminance visuelle peut s'exprimer en fonction de la luminance énergétique spectrique :

$$L_v = \int L'_v(\lambda) d\lambda = K_m \int V(\lambda) L'_e(\lambda) d\lambda \quad (37)$$

La luminance spectrique est déterminée de façon analogue à la relation (24) ou (33) :

$$L'_e(\lambda) = \frac{L_e S(\lambda)}{\Sigma} = \frac{L_e S(\lambda)}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (38)$$

Ces deux dernières relations permettent alors d'obtenir l'expression de la luminance visuelle en fonction de la luminance énergétique :

$$L_v = K_m L_e \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (39)$$

L'utilisation des relations (6) et (39) permet finalement d'exprimer la luminance visuelle en fonction du flux énergétique mesuré  $\Phi_e$  :

$$L_v = \frac{K_m \Phi_e}{\cos\theta \Omega S_a} \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (40)$$

La luminance visuelle est exprimée en  $\text{cd.m}^{-2}$ .

#### II. B. 4. Rendement énergétique et rendement visuel

De façon semblable relation (7), il est possible de définir le rendement visuel  $\eta_v$  en fonction du flux visuel  $\Phi_v$  :

$$\eta_v = \frac{\Phi_v}{P_{\text{elec}}} \quad (41)$$

La relation (29) permet d'exprimer le rendement visuel en fonction du flux énergétique mesuré :

$$\eta_v = \frac{K_m \Phi_e \int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{P_{\text{elec}} \int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (42)$$

Le rendement visuel  $\eta_v$  est exprimé en lumen par watt ( $\text{lm.W}^{-1}$ ).

### II. C. Les rendements quantiques pour une source polychromatique

#### II. C. 1. Le rendement quantique externe

L'expression du rendement quantique externe donnée par la relation (14) a été calculé en considérant une source monochromatique émettant un flux énergétique extérieur  $\Phi_{\text{ext}}$  associé à un flux  $\Phi_{\text{ph}}$  de photons de longueur d'onde  $\lambda_d$ . Dans le cas d'une source polychromatique, il faut considérer un flux élémentaire de photons  $d\Phi_{\text{ph}}$  dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E+dE$ , et tel que :

$$d\Phi_{\text{ph}} = \Phi'_{\text{ph}} dE$$

Le flux élémentaire d'énergie  $d\Phi_{\text{ext}}$  associé à ce flux  $d\Phi_{\text{ph}}$  de photons vaut :

$$d\Phi_{\text{ext}} = E d\Phi_{\text{ph}} = E \Phi'_{\text{ph}} dE = \Phi'_{\text{ext}}(\lambda) d\lambda$$

$$\Phi'_{\text{ph}} dE = \frac{1}{E} \Phi'_{\text{ext}}(\lambda) d\lambda$$

$$\Phi'_{\text{ph}} dE = \frac{1}{hc} \Phi'_{\text{ext}}(\lambda) \lambda d\lambda$$

$$\frac{N_{\text{ph}}}{t} = \Phi_{\text{ph}} = \int \phi'_{\text{ph}} dE$$

$$\frac{N_{\text{ph}}}{t} = \frac{1}{hc} \int \phi'_{\text{ext}}(\lambda) \lambda d\lambda \quad (43)$$

$$\frac{N_{\text{ph}}}{t} = \frac{\Phi_{\text{ext}}}{hc} \frac{\int \lambda S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} S(\lambda) d\lambda} \quad (44)$$

Cette relation, combinée avec les relations (8) et (10), permet de calculer l'expression du rendement quantique externe total :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{q \Phi_{\text{ext}}}{hcI_c} \frac{\int \lambda S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} S(\lambda) d\lambda} \quad (45)$$

### II. C. 2. Le rendement quantique interne

L'indice  $n$  d'un milieu dépend de la longueur d'onde de la lumière qui traverse le milieu. D'une manière générale, lorsque la longueur d'onde diminue, l'indice augmente. On appelle ce phénomène la dispersion optique qui peut être quantifié par les lois de Cauchy ou de Sellmeier. Si on considère une source polychromatique, l'expression du flux interne spectrique  $\Phi'_{\text{int}}$  est déduite de la relation (17):

$$\Phi'_{\text{int}} = 2 n^2(\lambda) \Phi'_{\text{ext}}$$

Le rapport du nombre total de photons émis sur le temps  $t$  est donc donné par une relation similaire à la relation (43) :

$$\frac{N_{\text{ph}}}{t} = \frac{1}{hc} \int \lambda \Phi'_{\text{int}}(\lambda) d\lambda = \frac{1}{hc} \int \lambda 2 n^2(\lambda) \Phi'_{\text{ext}}(\lambda) d\lambda \quad (46)$$

L'utilisation de la relation (24) donne immédiatement :

$$\frac{N_{\text{ph}}}{t} = \frac{2 \Phi_{\text{ext}}}{hc} \frac{\int \lambda n^2(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} S(\lambda) d\lambda} \quad (47)$$

Comme pour le rendement quantique externe, l'expression du rendement quantique interne total est obtenue en combinant cette relation avec les relations (8) et (10) :

$$\eta_{\text{int}} = 2 \frac{q \Phi_{\text{ext}}}{hc I_c} \frac{\int \lambda n^2(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} S(\lambda) d\lambda} \quad (48)$$

### III. Mesure de luminances et de rendements avec une photodiode

#### III. A. Propriétés générales d'une photodiode

Une photodiode est une jonction p-n dont la caractéristique courant-tension dépend de son éclairage, en raison de ses propriétés photoconductrices. Si  $I_{\text{ph}}$  est l'intensité à travers la photodiode utilisée comme photodétecteur pour une DELO, on a la relation :

$$I_{\text{ph}} = I_0 + I_p \quad (49)$$

où  $I_0$  le courant d'obscurité et  $I_p$  le courant photoélectrique.

Si les conditions de mesures restent inchangées lors de l'analyse d'une DELO, le courant d'obscurité reste constant et seul  $I_p$  varie proportionnellement au flux lumineux  $\Phi_e$  qui éclaire la jonction. La sensibilité d'une photodiode est déterminée par :

$$\sigma = \frac{dI_{ph}}{d\Phi_e} \quad (50)$$

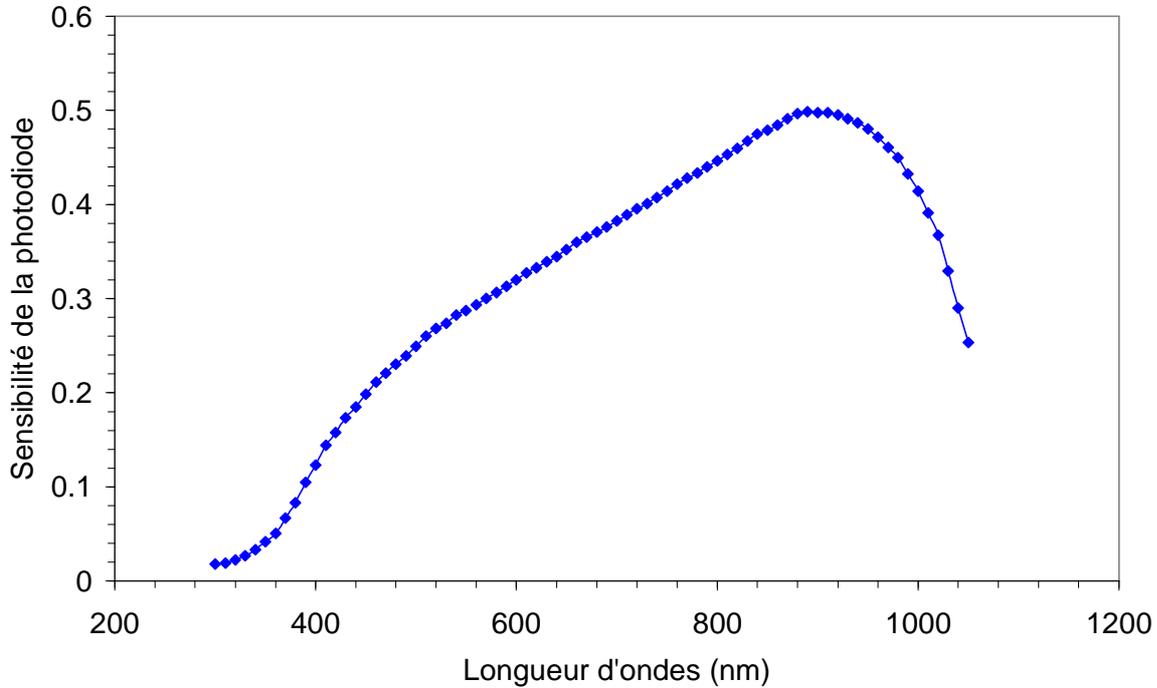


Figure 5 : Sensibilité de la photodiode

Si  $\Phi_s$  est le flux lumineux maximum au delà duquel la photodiode est saturée, alors pour un photodétecteur linéaire,  $\sigma$  est une constante tant que  $\Phi_e < \Phi_s$ . Dans ce cas, la relation (49) donne :

$$I_{ph} = I_0 + \sigma\Phi_e \quad (51)$$

avec

$$\sigma = \frac{I_p}{\Phi_e} \quad (52)$$

### III. A. 1. Cas d'une source monochromatique ou pseudo-monochromatique ( $\lambda = \lambda_d$ )

Pour une longueur d'onde particulière, la sensibilité de la photodiode est donnée par la relation :

$$\sigma(\lambda) = \frac{dI_p(\lambda)}{d\Phi_e(\lambda)} \quad (53)$$

L'utilisation de l'intensité spectrique du courant  $I'_p(\lambda)$  dans la photodiode conduit à l'expression de la sensibilité :

$$\sigma(\lambda) = \frac{dI_p(\lambda)}{d\Phi_e(\lambda)} = \frac{I'_p(\lambda)}{\Phi'_e(\lambda)} \quad (54)$$

### III. A. 2. Cas d'une source polychromatique

La relation (20) donne l'expression du flux en fonction du flux spectrique

$$\Phi_e = \int d\Phi_e(\lambda) = \int \Phi'_e d\lambda$$

En utilisant la relation (53), il est possible de calculer le courant  $I_p$  :

$$I_p = \int dI_p = \int \sigma(\lambda) d\Phi_e(\lambda) = \int \sigma(\lambda) \Phi'_e(\lambda) d\lambda = \int I'_p(\lambda) d\lambda \quad (55)$$

Le rapport défini par la relation (52) devient dans ce cas :

$$\frac{I_p}{\Phi_e} = \frac{\int \sigma(\lambda) \Phi'_e(\lambda) d\lambda}{\Phi_e} \quad (56)$$

En remplaçant  $\Phi'_e$  par son expression en fonction de  $\Phi_e$  (relation 24), on obtient l'expression suivante :

$$\frac{I_p}{\Phi_e} = \frac{\int \sigma(\lambda) \Phi_e S(\lambda) d\lambda}{\Phi_e \int S(\lambda) d\lambda} = \frac{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int S(\lambda) d\lambda} \quad (57)$$

Cette relation donne ainsi :

$$\Phi_e = I_p \frac{\int S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (58)$$

Et la relation (24) devient :

$$\Phi'_e(\lambda) = I_p \frac{\int S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \frac{S(\lambda)}{\int S(\lambda) d\lambda} = I_p \frac{S(\lambda)}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (59)$$

En utilisant la relation (54), on obtient l'expression de l'intensité spectrique  $I'_p$  en fonction de l'intensité totale dans la photodiode  $I_p$  :

$$I'_p(\lambda) = I_p \frac{\sigma(\lambda) S(\lambda)}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (60)$$

### III. B. Calcul de la luminance

La mesure de la luminance est effectuée avec une photodiode placée face à la diode émettrice. La surface  $S_{ph}$  de la photodiode est de  $1 \text{ cm}^2$ , la distance  $L$  séparant la structure électroluminescente de la photodiode est égale à  $4,8 \text{ cm}$  et la surface  $S_D$  d'une diode émettrice est  $7.1 \text{ mm}^2$ . La figure 6 représente cette situation.

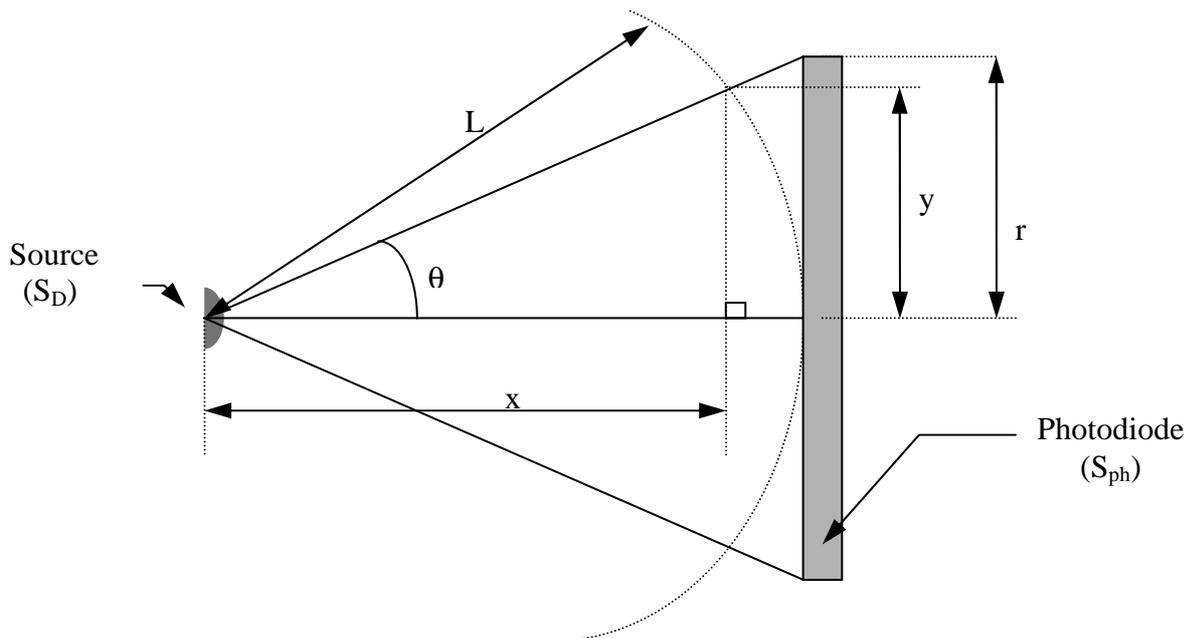


Figure 6 : Schématisation du système diode

Comme  $S_{ph} \gg S_D$ , on peut donc considérer la source comme ponctuelle devant le récepteur. De plus  $L \gg r$  (le rayon de la photodiode), ce qui permet de considérer que la majorité du rayonnement est émis dans un angle solide dont l'angle au sommet  $\theta$  est très petit. Avec l'approximation des petits angles, il est possible de considérer que le terme  $\cos\theta$  présent dans la relation (6) est voisin de 1. L'expression de la luminance devient ainsi :

$$L_e = \frac{\Phi_e}{S_a \Omega} \quad (61)$$

### III. B. 1. Cas d'une source monochromatique

Si on appelle  $\Phi_{ph}$  le flux reçu par la photodiode et  $\Omega_{ph}$  l'angle solide sous lequel la photodiode voit la DELO, alors l'expression de la luminance peut s'écrire :

$$L_e = \frac{\Phi_e}{S_a \Omega} = \frac{\Phi_{ph}}{S_D \Omega_{ph}} \quad (62)$$

Les courants générés dans la photodiode étant faibles, on utilise un montage amplificateur [6] qui permet de mesurer le courant  $I_p$  à partir de la mesure de la tension  $V_p$  aux bornes d'une résistance de charge  $R_c$  ( $V_p = R_c I_p$ ).

Finalement, à la longueur d'onde donnée  $\lambda_d$ , la luminance énergétique est obtenue à partir des expressions (52) et (62) :

$$L_e = \frac{I_p}{S_D \Omega_{ph} \sigma(\lambda_d)} = \frac{V_p}{R_c S_D \Omega_{ph} \sigma(\lambda_d)} \quad (63)$$

La luminance visuelle est déterminée en introduisant la relation (63) dans la relation (35) :

$$L_v = \frac{K_m V_p V(\lambda_d)}{R_c S_D \Omega_{ph} \sigma(\lambda_d)} \quad (64)$$

### III. B. 2. Cas d'une source polychromatique

Dans le cas d'une source polychromatique, la luminance énergétique est obtenue en insérant la relation (58) dans l'expression (62) :

$$L_e = \frac{\Phi_e}{\Omega S_a} = \frac{\Phi_{ph}}{\Omega S_D} = \frac{V_p}{R_c \Omega_{ph} S_D} \frac{\int S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (65)$$

L'insertion de cette dernière relation dans la relation (39) permet de déterminer l'expression de la luminance visuelle :

$$L_v = K_m \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int S(\lambda) d\lambda} \frac{I_p}{\Omega_{ph} S_D} \frac{\int S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda}, \text{ soit}$$

$$L_v = \frac{K_m V_p}{R_c \Omega_{ph} S_D} \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (66)$$

### III. C. Calcul des rendements quantiques

#### III. C. 1. Cas d'une source monochromatique

Comme cela a déjà été rappelé au paragraphe I.D.3, le flux externe est donné par la relation :

$$\Phi_{ext} = \pi I_{0ext}$$

Avec une émission lambertienne [2,4,3] l'intensité dans une direction est :

$$I_{ext} = \cos \theta I_{0ext}$$

où  $\theta$  est l'angle par rapport à la normale à la surface de la diode (Fig.6).

Dans notre cas,  $\theta$  est petit et l'approximation des petits angles permet d'écrire :

$$I_{ext} \approx I_{0ext}$$

Donc

$$\Phi_{\text{ext}} \approx \pi I_{\text{ext}} \quad (67)$$

Pour une source monochromatique, l'intensité énergétique est donnée par la relation (4) :

$$I_{\text{ext}} = \frac{\Phi_e}{\Omega} = \frac{\Phi_{\text{ph}}}{\Omega_{\text{ph}}} \quad (68)$$

Avec la relation (52), on obtient :

$$I_{\text{ext}} = \frac{I_p}{\Omega_{\text{ph}} \sigma(\lambda_d)} \quad (69)$$

ce qui donne avec la relation (67):

$$\Phi_{\text{ext}} = \frac{\pi I_p}{\Omega_{\text{ph}} \sigma(\lambda_d)} \quad (70)$$

Les rendements quantiques externe et interne sont respectivement donnés par les relations (14) et (18) qui s'écrivent maintenant :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{q\pi}{hc} \frac{\lambda_d}{\Omega_{\text{ph}} \sigma(\lambda_d)} \frac{I_p}{I_c} \quad (71)$$

$$\eta_{\text{int}} = 2 n^2 \frac{q\pi}{hc} \frac{\lambda_d}{\Omega_{\text{ph}} \sigma(\lambda_d)} \frac{I_p}{I_c} \quad (72)$$

En considérant la résistance de charge du montage amplificateur, les expressions des rendements quantiques sont :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{q\pi}{hc} \frac{\lambda_d}{\Omega_{\text{ph}} \sigma(\lambda_d)} \frac{V_p}{R_c I_c} \quad (73)$$

$$\eta_{\text{int}} = 2 n^2 \frac{q\pi}{hc} \frac{\lambda_d}{\Omega_{\text{ph}} \sigma(\lambda_d)} \frac{V_p}{R_c I_c} \quad (74)$$

### III. C. 2. Cas d'une source polychromatique

La combinaison des relations (67) et (68) permet de calculer le flux énergétique externe :

$$\Phi_{\text{ext}} \approx \pi I_{\text{ext}} = \pi \frac{\Phi_e}{\Omega} = \pi \frac{\Phi_{\text{ph}}}{\Omega_{\text{ph}}} \quad (75)$$

Les rendements quantiques externes et internes sont obtenus en combinant respectivement les relations (45) et (75) et les relations (48) et (75) :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{q}{hc I_c} \frac{\pi \Phi_{\text{ph}}}{\Omega_{\text{ph}}} \frac{\int \lambda S(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (76)$$

$$\eta_{\text{int}} = 2 \frac{q}{hc I_c} \frac{\pi \Phi_{\text{ph}}}{\Omega_{\text{ph}}} \frac{\int \lambda n^2(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (77)$$

En utilisant la relation (58) et en considérant la résistance de charge du montage amplificateur, les expressions des rendements quantiques deviennent :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{q \pi}{hc} \frac{V_p}{R_c \Omega_{\text{ph}} I_c} \frac{\int \lambda S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (78)$$

$$\eta_{\text{int}} = 2 \frac{q \pi}{hc} \frac{V_p}{R_c \Omega_{\text{ph}} I_c} \frac{\int \lambda n^2(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (79)$$

### III. D. Calcul des rendements énergétiques et visuels

#### III. D. 1 Le rendement énergétique

##### III. D. 1. a) Cas d'une source monochromatique

La relation (7) donne l'expression du rendement énergétique :

$$\eta_e = \frac{\Phi_e}{P_{elec}}$$

Avec  $\Phi_e = \pi I_e = \pi L_e S_D$  et  $P_{elec} = U I_c$ , on obtient la relation suivante :

$$\eta_e = \frac{\pi L_e S_D}{U I_c} \quad (80)$$

La relation (63) donne  $L_e$  dans le cas d'une source monochromatique :

$$L_e = \frac{I_p}{S_D \Omega_{ph} \sigma(\lambda_d)} = \frac{V_p}{R_c S_D \Omega_{ph} \sigma(\lambda_d)}$$

La combinaison des relations (63) et (80) permet de calculer le rendement énergétique pour une source monochromatique:

$$\eta_e = \frac{\pi V_p}{R_c \Omega_{ph} U I_c \sigma(\lambda_d)} \quad (81)$$

##### III. D. 1. b) Cas d'une source polychromatique

La relation (65) donne  $L_e$  dans le cas d'une source polychromatique :

$$L_e = \frac{\Phi_e}{\Omega S_a} = \frac{\Phi_{ph}}{\Omega S_D} = \frac{V_p}{R_c \Omega_{ph} S_D} \frac{\int S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda}$$

La combinaison des relations (65) et (80) permet de calculer le rendement énergétique pour une source polychromatique:

$$\eta_e = \frac{\pi V_p}{R_c \Omega_{ph} U I_c} \frac{\int S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (82)$$

### III. D. 2. Le rendement visuel

#### III. D. 2. a) Cas d'une source monochromatique

En utilisant un raisonnement analogue à ce qui permet d'obtenir la relation (80) on obtient l'expression suivante :

$$\eta_v = \frac{\Phi_v}{P_{elec}} = \frac{\pi L_v S_D}{U I_C} \quad (83)$$

La relation (64) donne  $L_v$  dans le cas d'une source monochromatique

$$L_v = \frac{K_m V_p V(\lambda_d)}{R_c S_D \Omega_{ph} \sigma(\lambda_d)}$$

La combinaison des relations (64) et (83) permet de calculer le rendement énergétique pour une source monochromatique:

$$\eta_v = \frac{\pi K_m V_p V(\lambda_d)}{U I_C R_c \Omega_{ph} \sigma(\lambda_d)} \quad (84)$$

#### III. D. 2. b) Cas d'une source polychromatique

La relation (66) donne  $L_v$  dans le cas d'une source polychromatique

$$L_v = \frac{K_m V_p \int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{R_c \Omega_{ph} S_D \int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda}$$

La combinaison des relations (66) et (83) permet de calculer le rendement énergétique pour une source polychromatique:

$$\eta_v = \frac{K_m \pi V_p}{R_c \Omega_{ph} U I_C} \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (85)$$

## IV. Application des calculs photométriques : étude de diodes électroluminescentes organiques rouges, vertes et bleues.

### IV. A. Les différentes structures étudiées

Les DELOs réalisées pour cette étude sont des structures bicouches utilisant une couche d'injection de trous en PEDOT-PSS et une couche émettrice (Fig. 7).

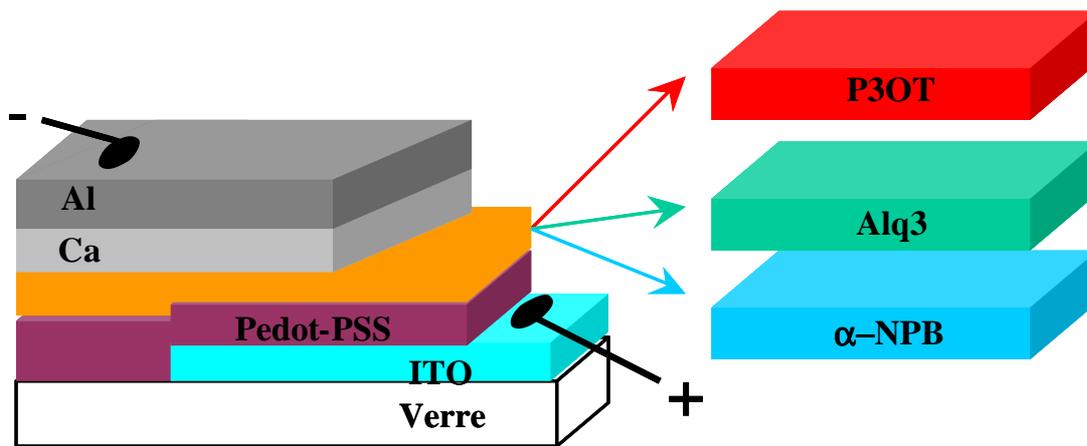


Figure 7 : Les différentes structures bicouches

Le matériau utilisé pour obtenir une émission dans le rouge est le P3OT, celui utilisé pour obtenir une émission dans le vert est l'Alq3 et le  $\alpha$ -NPB est utilisé pour obtenir une émission dans le bleu. Chaque couche organique a une épaisseur voisine de 100 nm.

Les deux couches organiques sont prises en sandwich entre un substrat d'ITO (origine MERCK) utilisé comme anode et une couche de Calcium d'environ 100 nm d'épaisseur utilisée comme cathode. Une couche de 100 nm d'Aluminium est déposée sur la cathode afin de prévenir les risques d'oxydation.

### IV. B. Analyse spectrale

#### IV. B. 1. Diodes électroluminescentes avec du P3OT.

La lumière émise a une couleur rouge (Fig.8) parfaitement visible à l'œil nu.

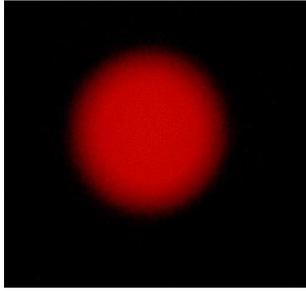


Figure 8 : Photographie d'une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al

Les mesures spectrales faites sur les structures sont représentées sur la figure 9. Les spectres d'électroluminescence montrent une émission maximale voisine de 700 nm, ce qui correspond à une énergie de 1,77 eV. Le phénomène nommé « déplacement de Stokes » ou « Stokes shift » est clairement visible sur les courbes. Il correspond à la différence entre le maximum d'absorption et le maximum d'émission, et il montre que l'émission radiative est due à des transitions entre deux niveaux situés à proximité des bords de bandes : les niveaux de l'exciton à l'état singulet.

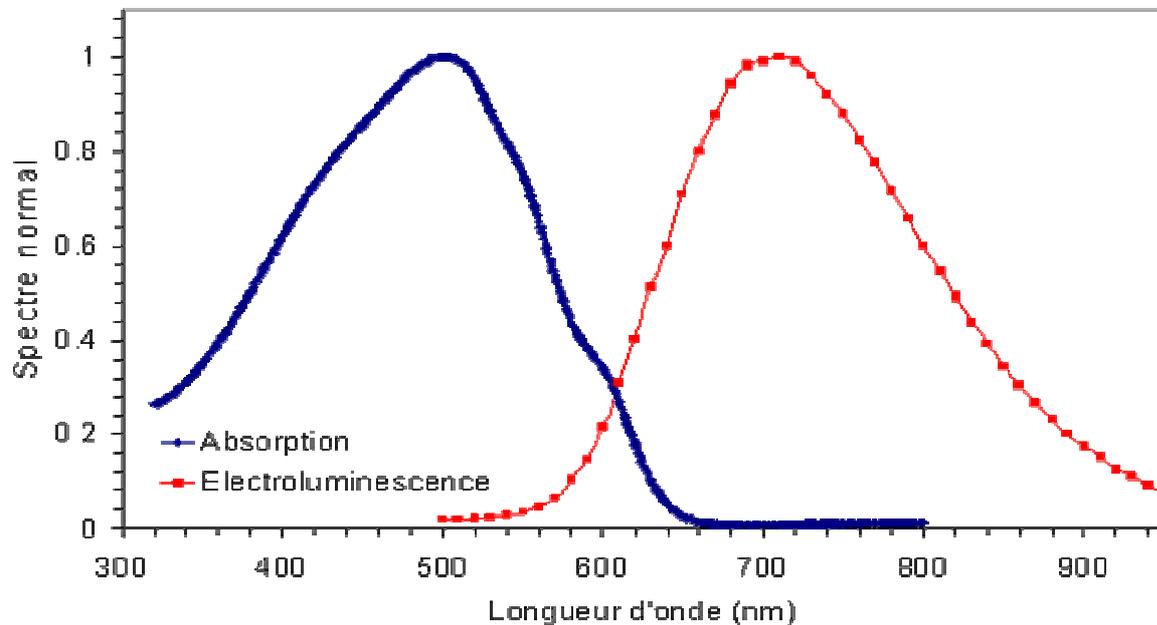


Figure 9 : Spectre d'absorption et d'électroluminescence du P3OT

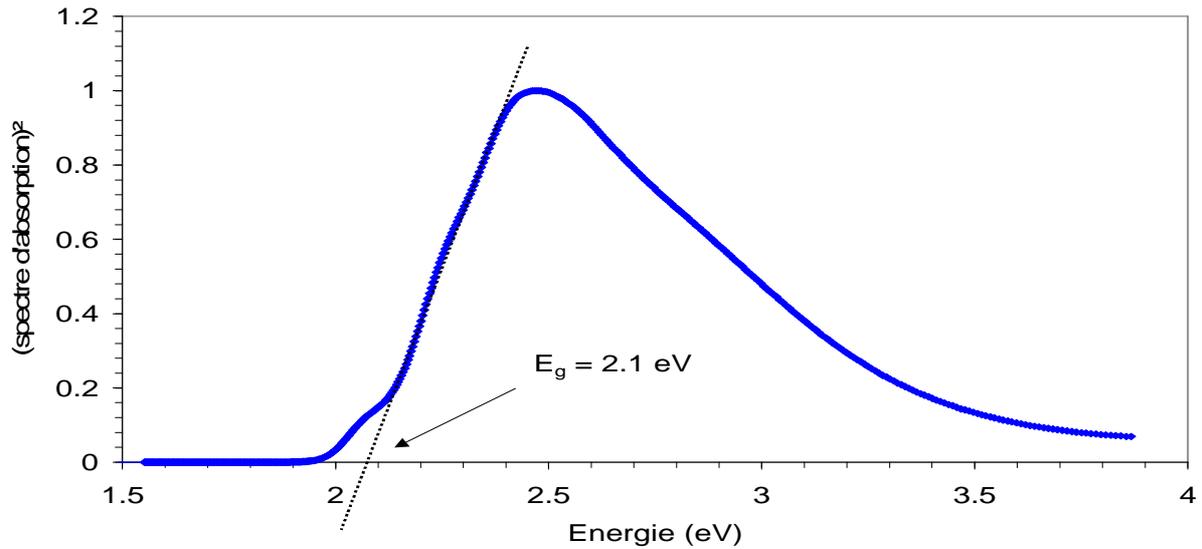
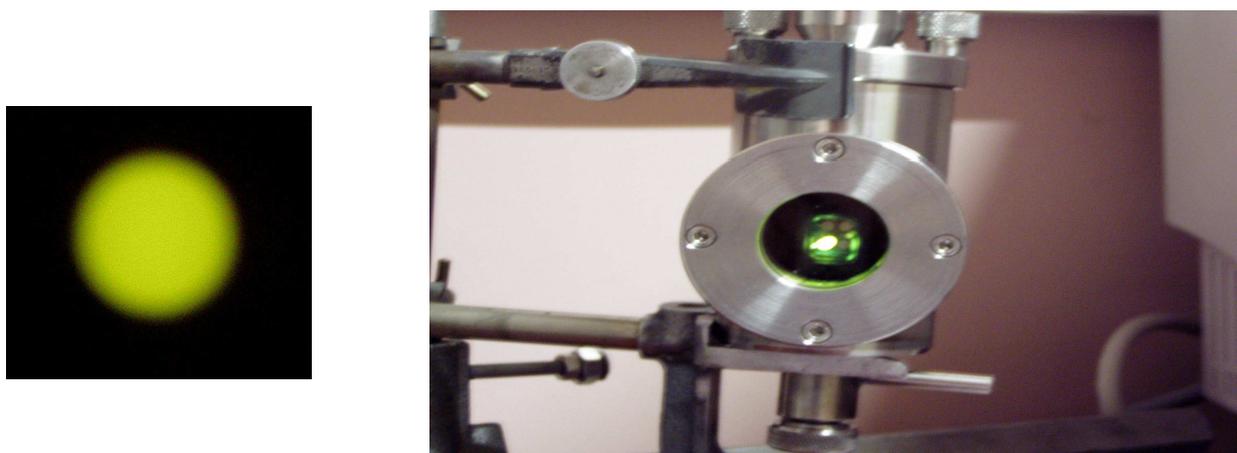


Figure 10 : Evaluation de la largeur du gap du P3OT

La figure 10 représente le carré du spectre d'absorption du P3OT en fonction de l'énergie. Ce tracé permet d'évaluer la largeur du gap du P3OT ; en effet, en admettant que le coefficient d'absorption  $\alpha$  et le gap  $E_G$  sont reliés par une relation du type  $\alpha(h\nu)=A(h\nu-E_G)^{1/2}$ , l'interpolation au pied de bande du spectre donne  $E_g = 2,1$  eV, ce qui correspond à la valeur citée dans la littérature [7].

#### IV. B. 2. Diodes électroluminescentes avec de l'Alq3.

La lumière émise a une couleur verte (Fig.11) parfaitement visible à l'œil nu.



a)

b)

Figure 11 : Photographie d'une DELO ITO/PEDOT-PSS/Alq3/Ca/Al (a : gros plan, b : photographie dans une pièce éclairée)

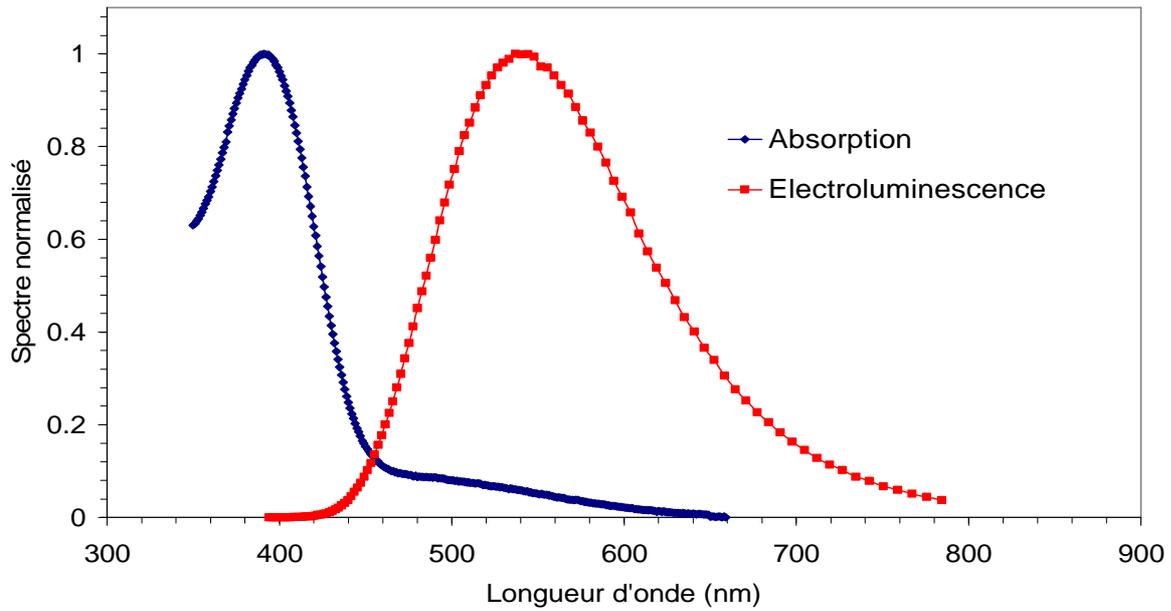


Figure 12 : Spectre d'absorption et d'électroluminescence de l'Alq3

Les spectres d'absorption et d'électroluminescence, représentées sur la figure 12, montrent une absorption maximale à 390 nm et une émission maximale voisine de 537 nm, ce qui correspond à une énergie de 2,25 eV.

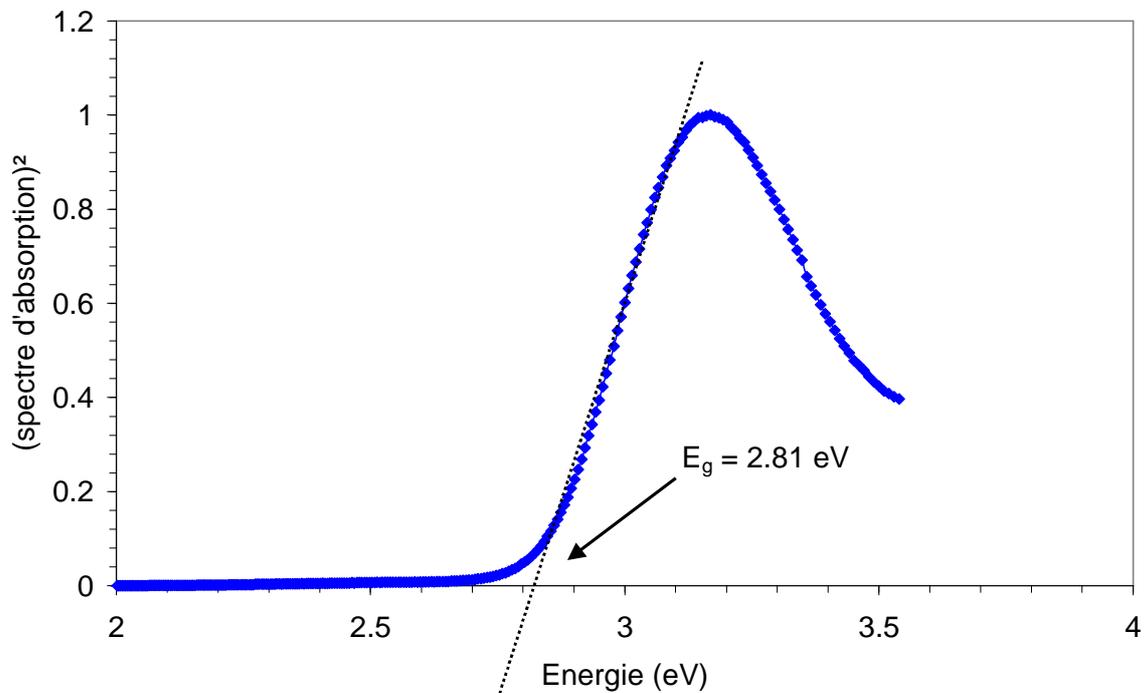


Figure 13 : Evaluation de la largeur du gap de l'Alq3

Le phénomène nommé « déplacement de Stokes » est clairement visible sur les courbes. Le tracé du carré du spectre d'absorption en fonction de l'énergie (Fig.13) donne une valeur du gap voisine de 2,8 eV, ce qui est légèrement supérieur à la valeur citée dans la littérature [8].

#### IV. B. 3. Diodes électroluminescentes avec du $\alpha$ -NPB.

La lumière émise a une couleur bleue (Fig.14) parfaitement visible à l'œil nu.



Figure 14 : Photographie d'une DELO ITO/PEDOT-PSS/  $\alpha$ -NPB /Ca/Al

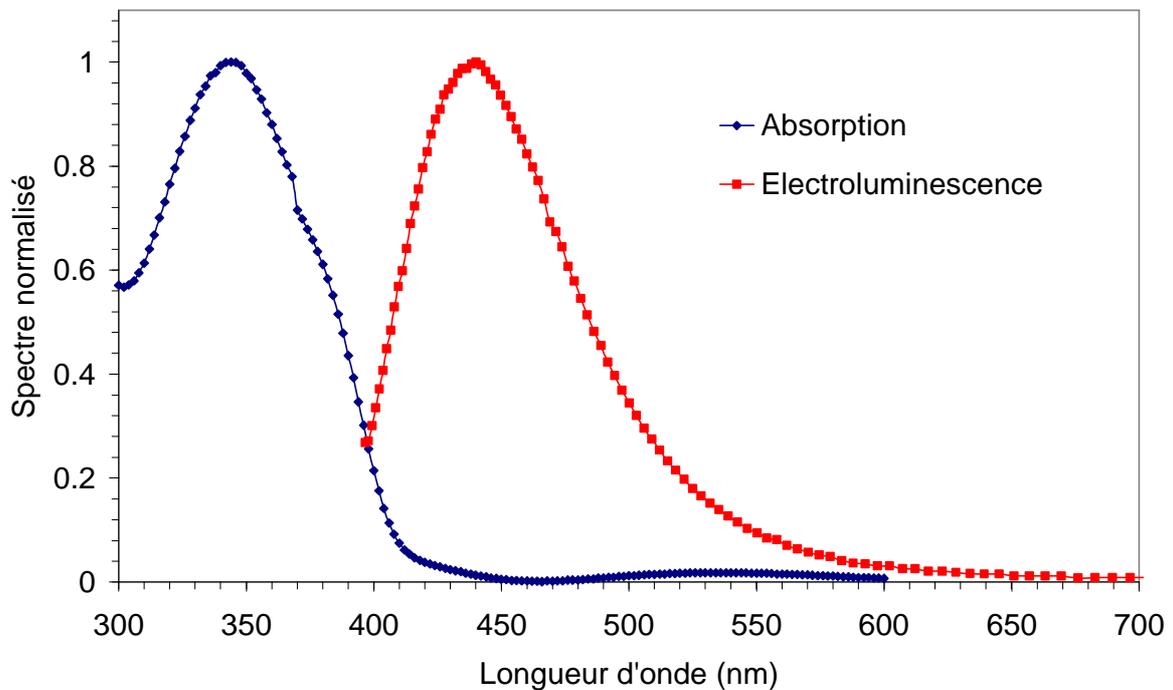


Figure 15 : Spectre d'absorption et d'électroluminescence du  $\alpha$ -NPB.

Les spectres d'absorption et d'électroluminescence, représentés sur la figure 15, montrent une absorption maximale à 344 nm et une émission maximale voisine de 440 nm, ce qui correspond à une énergie de 2,82eV. Comme pour les autres structures, le phénomène nommé « déplacement de Stokes » est clairement visible sur les courbes. Le tracé du carré du spectre d'absorption en fonction de l'énergie (Fig.16) donne une valeur du gap voisine de 3,1 eV, ce qui est légèrement supérieur à la valeur citée dans la littérature [9].

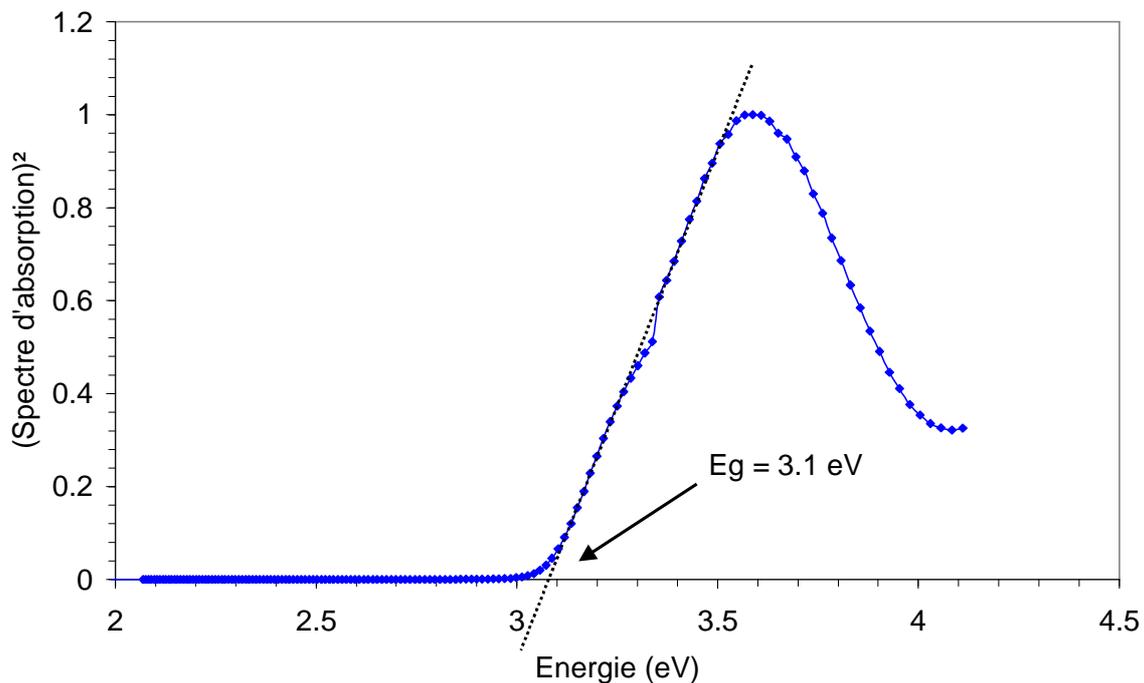


Figure 16 : Evaluation de la largeur du gap du  $\alpha$ -NPB

#### IV. C. Effet de la correction polychromatique sur les luminances et les rendements

##### IV. C. 1. Diodes électroluminescentes réalisées avec du P3OT

La figure 17 représente les courbes de la luminance énergétique en fonction de la tension appliquée pour une structure avec du P3OT comme matériau émetteur. Les calculs sont effectués en considérant dans un cas une émission pseudo-monochromatique à  $\lambda_d = 710$  nm, et dans l'autre cas l'émission réelle polychromatique. Le maximum de luminance est obtenu dans les deux cas à 14 V et il est égal à  $2,69 \text{ W}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  en considérant

une émission pseudo-monochromatique et à  $2,62 \text{ W}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour une émission polychromatique.

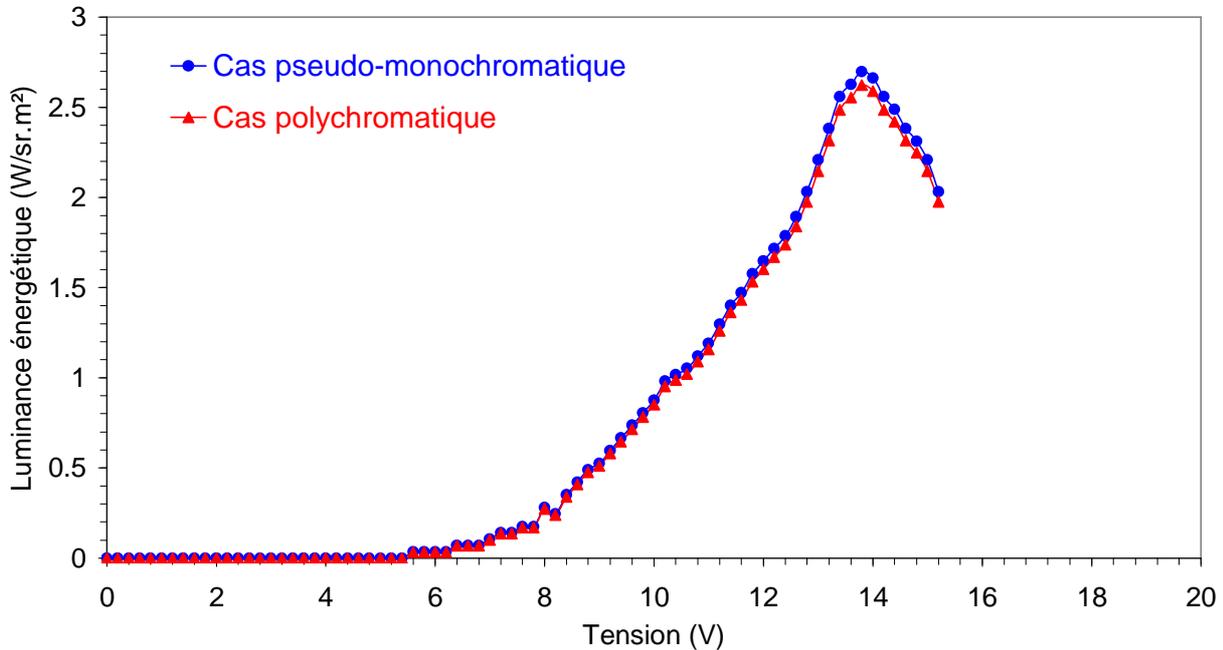


Figure 17 : Caractéristiques  $L_e = f(V)$  pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al

Le calcul du rapport entre les deux luminances énergétiques maximales est donc voisin de 1 :

$$\frac{L_e(\text{polychromatique})}{L_e(\text{monochromatique})} = 0.97$$

Effectuer le calcul de la luminance énergétique d'une DELO émettant dans le rouge en considérant que son émission est monochromatique, ne change pas le résultat final qui reste très proche du cas réel polychromatique. Les mêmes courbes sont tracées pour la luminance visuelle (Fig.18).

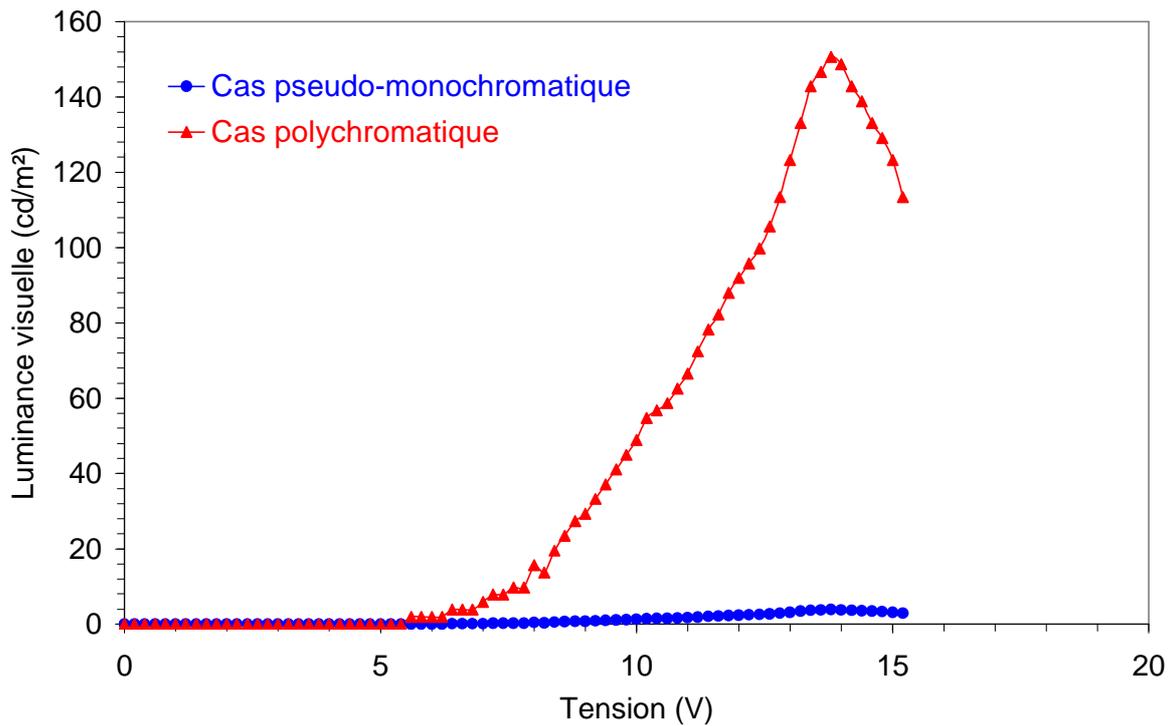


Figure 18 : Caractéristiques  $L_v = f(V)$  pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al

Comme la luminance énergétique, la luminance visuelle est maximale à 14 V dans les deux cas. Cependant, la différence entre les deux courbes apparaît très importante puisque la luminance visuelle maximale est égale à  $3,85 \text{ cd.m}^{-2}$  si on considère une émission pseudo-monochromatique tandis qu'elle augmente jusqu'à  $150 \text{ cd/m}^2$  dans le cas réel polychromatique. Pour cette caractéristique, le rapport des valeurs maximales est ainsi très différent de 1 :

$$\frac{L_v(\text{polychromatique})}{L_v(\text{monochromatique})} = 38.96$$

Ce rapport montre que calculer la luminance visuelle d'une DELO émettant dans le rouge en considérant que son émission est monochromatique, conduit à une sous évaluation importante de la luminance réelle de la structure.

La figure 19 représente les courbes de rendement énergétique en fonction de la tension appliquée.

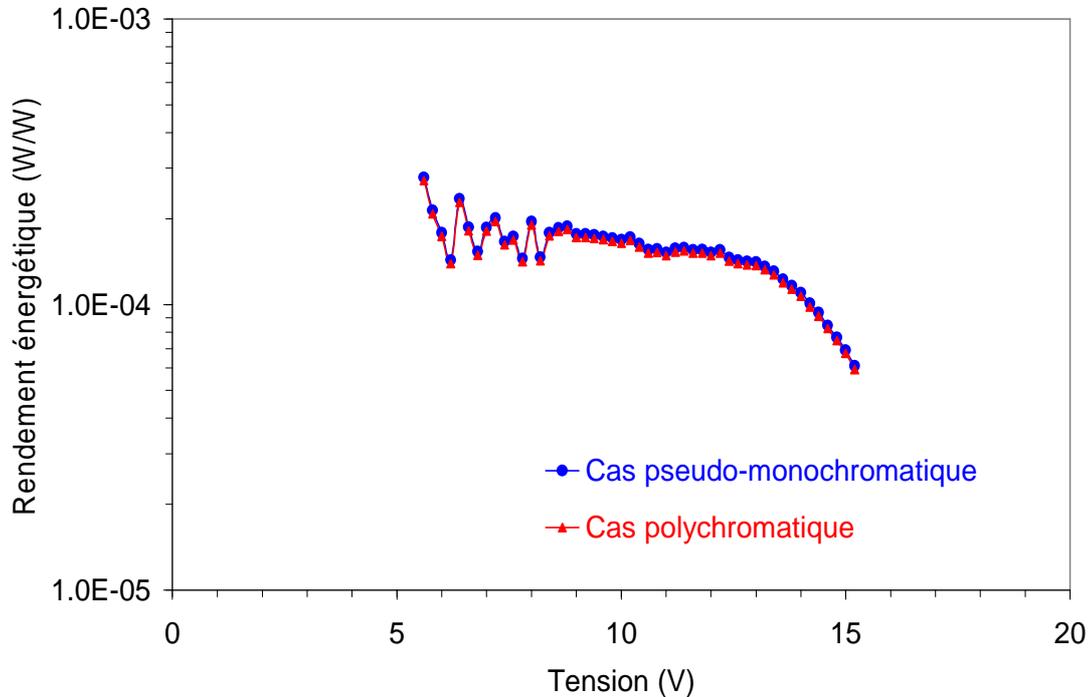


Figure 19 : Caractéristiques  $\eta_e = f(V)$  pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al

De façon identique au calcul de la luminance énergétique, effectuer le calcul du rendement énergétique en considérant une émission pseudo-monochromatique de la part de la DELO, ne modifie pas de façon sensible le résultat par rapport au cas réel polychromatique. Le rapport des rendements est ici égal à :

$$\frac{\eta_e(\text{polychromatique})}{\eta_e(\text{monochromatique})} = 0,97$$

La figure 20 représente les courbes de rendement lumineux en fonction de la tension appliquée. On retrouve la différence observée sur les courbes de luminances visuelles. Le rendement maximal est égal à  $2,5 \cdot 10^{-4}$  lm/W si on suppose une émission pseudo-monochromatique tandis qu'il augmente à  $9,8 \cdot 10^{-3}$  lm/W dans le cas réel polychromatique. On obtient ainsi un rapport de rendement égal à :

$$\frac{\eta_v(\text{polychromatique})}{\eta_v(\text{monochromatique})} = 39.2$$

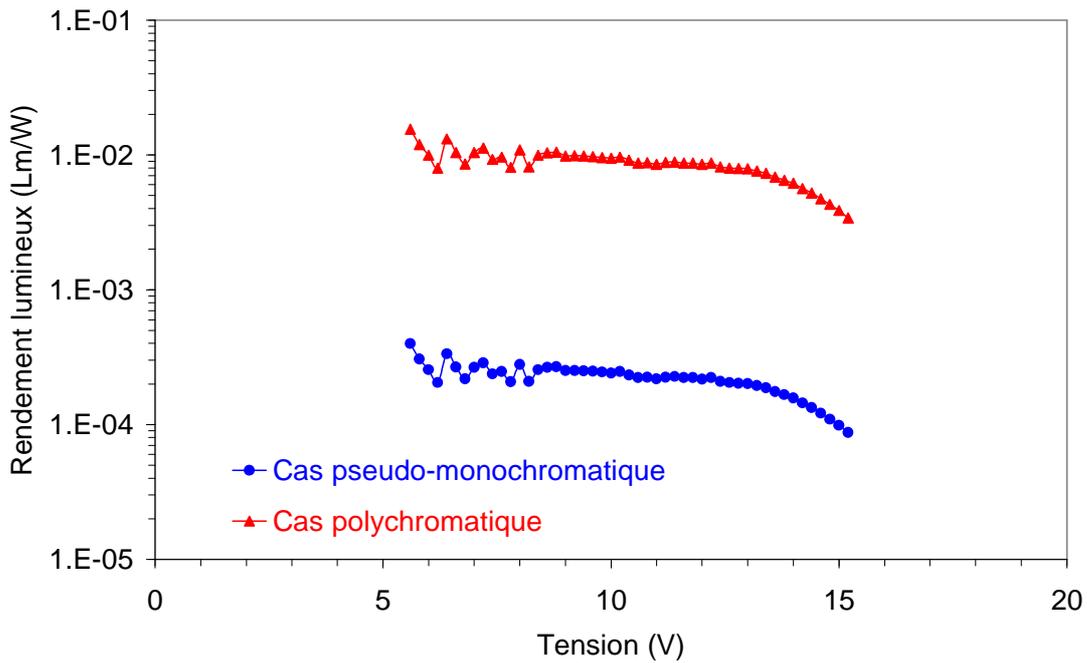


Figure 20 : Caractéristiques  $\eta_v = f(V)$  pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al

La valeur du rapport est quasi identique à celle obtenue avec les luminances visuelles. Dans ce cas, il convient d'utiliser le cas réel polychromatique pour obtenir un résultat juste.

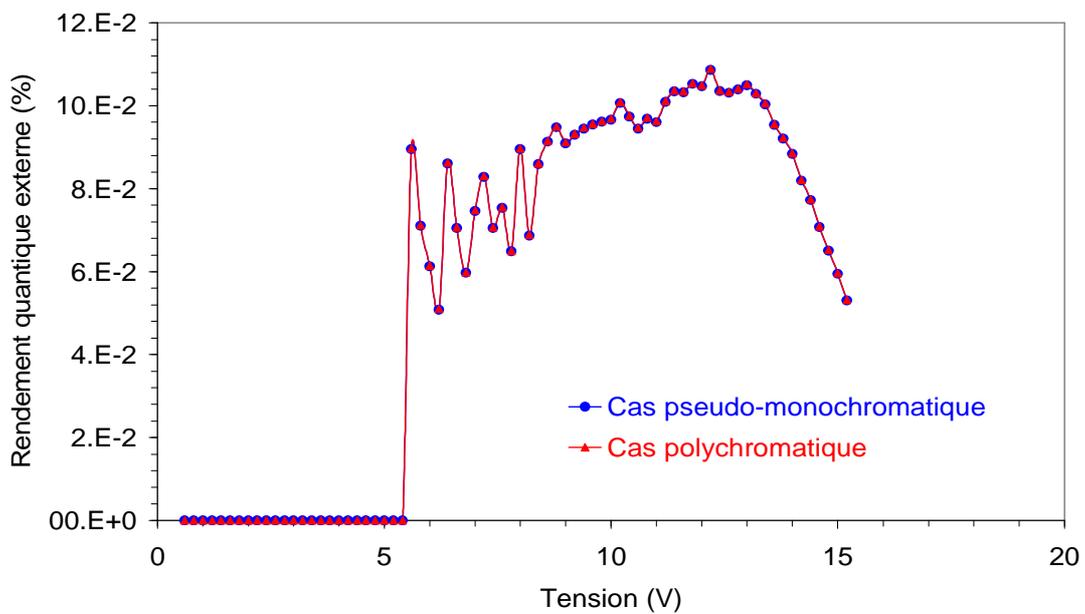


Figure 21 : Caractéristiques  $\eta_{ext} = f(V)$  pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/P3OT/Ca/Al

L'observation des diverses caractéristiques énergétiques montre que l'utilisation de l'hypothèse d'une émission quasi monochromatique de la DELO à 710 nm n'induit pas d'erreurs de calculs sensibles par rapport à l'utilisation du cas réel polychromatique. Ces erreurs de résultats n'apparaissent que dans le calcul des différentes valeurs visuelles. Si on observe la différence entre les expressions des valeurs énergétiques (45) et celles des valeurs lumineuses( 42), on note que cette différence est liée à l'utilisation de la réponse photopique de l'œil  $V(\lambda)$ .

Le calcul du rendement quantique externe utilise ces longueurs d'ondes émises mais il ne fait pas intervenir le terme  $V(\lambda)$ . Le tracé du rendement quantique externe en fonction de la tension (Fig.21) montre que quelle que soit l'hypothèse de calcul, le rendement maximal est égal à 0.1 % et que les deux courbes sont parfaitement superposées.

Ainsi, il est clair que tous les paramètres photométriques qui sont dépendants du terme  $V(\lambda)$  doivent être calculés en considérant le cas réel d'une émission polychromatique si la diode étudiée émet dans le rouge.

IV. C. 2. Diodes électroluminescentes réalisées avec de l'Alq3.

La figure 22 représente les courbes de la luminance énergétique en fonction de la tension appliquée pour une structure avec de l'Alq3 comme matériau émetteur. Lorsque l'émission est supposée pseudo-monochromatique, les calculs sont effectués avec une longueur d'onde maximale égale à 550 nm.

En comparaison aux structures utilisant du P3OT, les luminances énergétiques maximales obtenues dans le cas de l'Alq3 sont 2,3 fois plus importante.  $L_e = 6,44 \text{ W.sr}^{-1}.\text{m}^{-2}$  en considérant une émission pseudo-monochromatique et  $L_e = 6,01 \text{ W.sr}^{-1}.\text{m}^{-2}$  en considérant une émission polychromatique. Le maximum de luminance est obtenue dans les deux cas à 13 V.

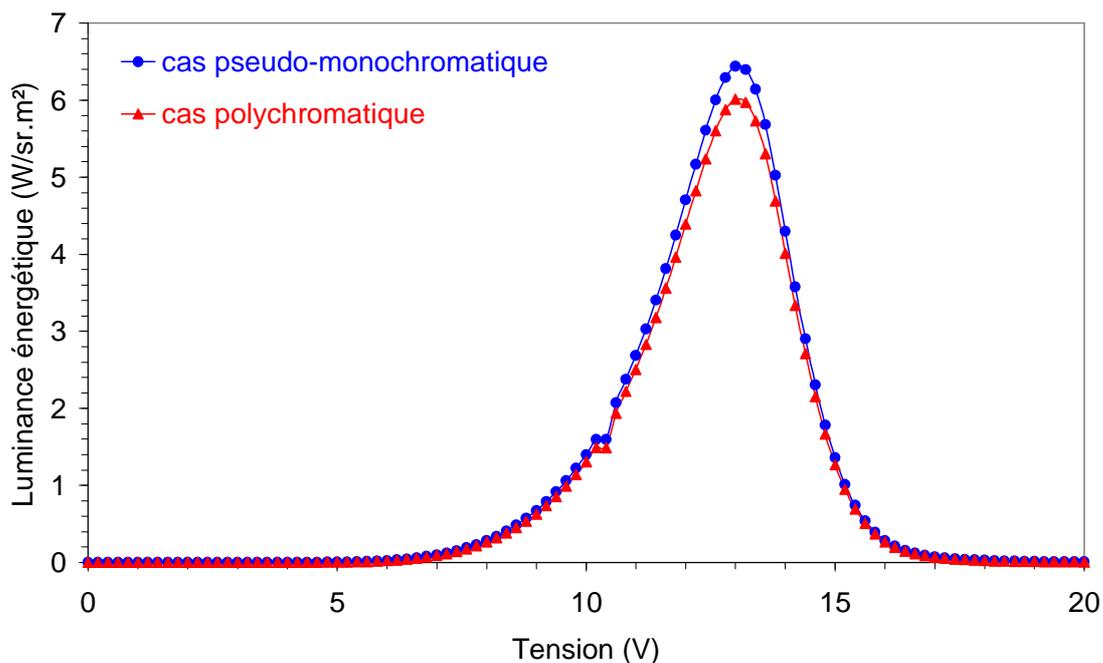


Figure 22 : Caractéristiques  $L_e = f(V)$  pour une DELO à base d'Alq3

Le calcul du rapport entre les deux luminances énergétiques maximales donne :

$$\frac{L_e(\text{polychromatique})}{L_e(\text{monochromatique})} = 0.93$$

Comme pour les structures émettant dans le rouge, effectuer le calcul de la luminance énergétique d'une DELO émettant dans le vert en considérant que son émission est

monochromatique, ne change pas le résultat final qui reste très proche du cas réel polychromatique.

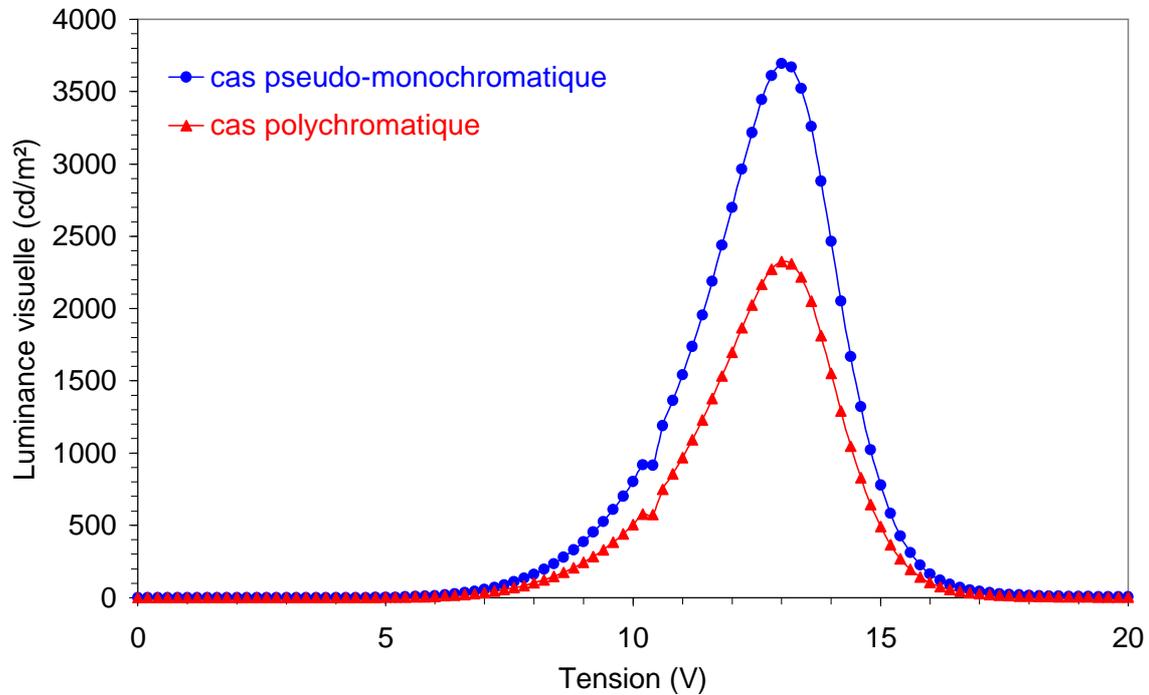


Figure 23 : Caractéristiques  $L_v = f(V)$  pour une DELO à base d'Alq3

Le tracé des caractéristiques « luminance visuelle en fonction de la tension appliquée » est représenté sur la figure 23. Les maximums de luminance sont toujours observés à une tension de 13 V mais l'utilisation de l'hypothèse d'une émission pseudo-monochromatique donne un résultat plus important que le calcul effectué en considérant le cas réel polychromatique :  $L_e = 3695 \text{ cd/m}^2$  en considérant une émission pseudo-monochromatique et  $L_e = 2324 \text{ cd.m}^{-2}$  en considérant une émission polychromatique. Pour cette caractéristique, le rapport des valeurs maximales est ainsi assez différent de 1 :

$$\frac{L_v(\text{polychromatique})}{L_v(\text{monochromatique})} = 0.63$$

Ce rapport montre que calculer la luminance visuelle d'une DELO émettant dans le vert en considérant que son émission est monochromatique, conduit à une surévaluation non négligeable de la luminance réelle de la structure.

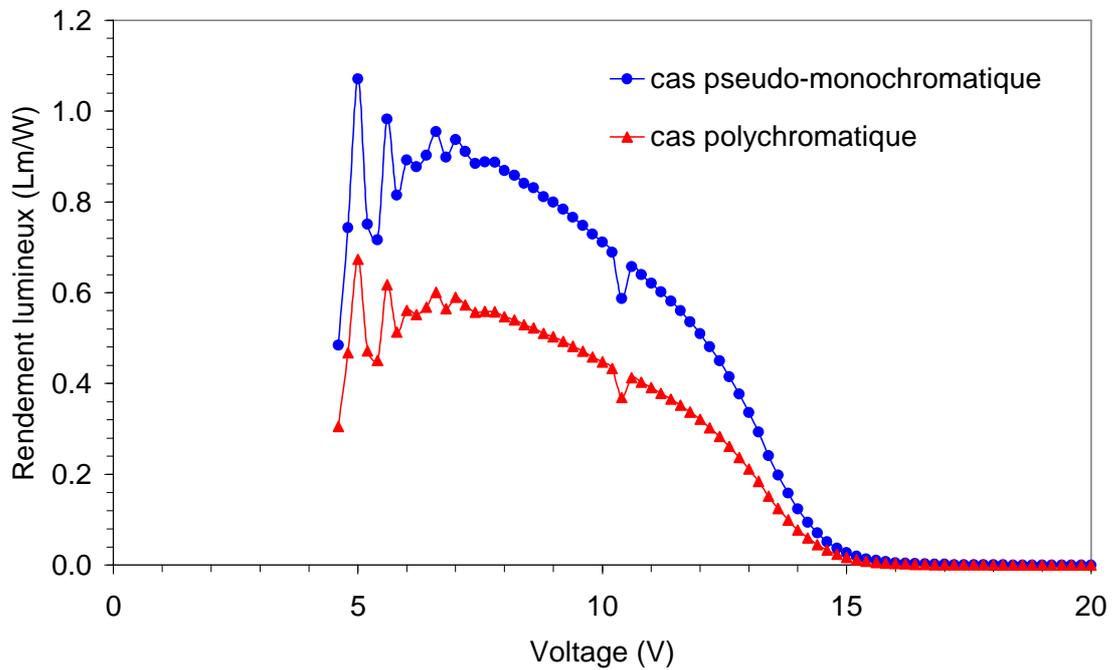


Figure 24 : Caractéristiques  $\eta_v = f(V)$  pour une DELO à base d'Alq3

Ce résultat est confirmé par le tracé des courbes représentant le rendement lumineux en fonction de la tension appliquée (Fig.24). Le rendement maximal est égal à 0,89 lm/W si on suppose une émission pseudo-monochromatique tandis qu'il est réduit à 0,56 lm/W dans le cas réel. On obtient ainsi un rapport de rendement lumineux égal à :

$$\frac{\eta_v(\text{polychromatique})}{\eta_v(\text{monochromatique})} = 0.63$$

Le tracé du rendement énergétique en fonction de la tension appliquée (Fig.25) rejoint les résultats obtenus avec les structures en P3OT. Quelle que soit l'hypothèse de calcul utilisée, les deux courbes sont sensiblement identiques et le rendement énergétique maximum est voisin dans les deux cas de  $15 \cdot 10^{-4}$  W/W.

Le tracé du rendement quantique externe en fonction de la tension appliquée est représenté sur la figure 26. Dans cette caractéristique également, l'utilisation de l'hypothèse d'une émission monochromatique est suffisante pour déterminer le rendement maximal : dans le cas pseudo-monochromatique comme dans le cas polychromatique, le rendement maximal est proche de 0,5% et les deux courbes sont pratiquement identiques.

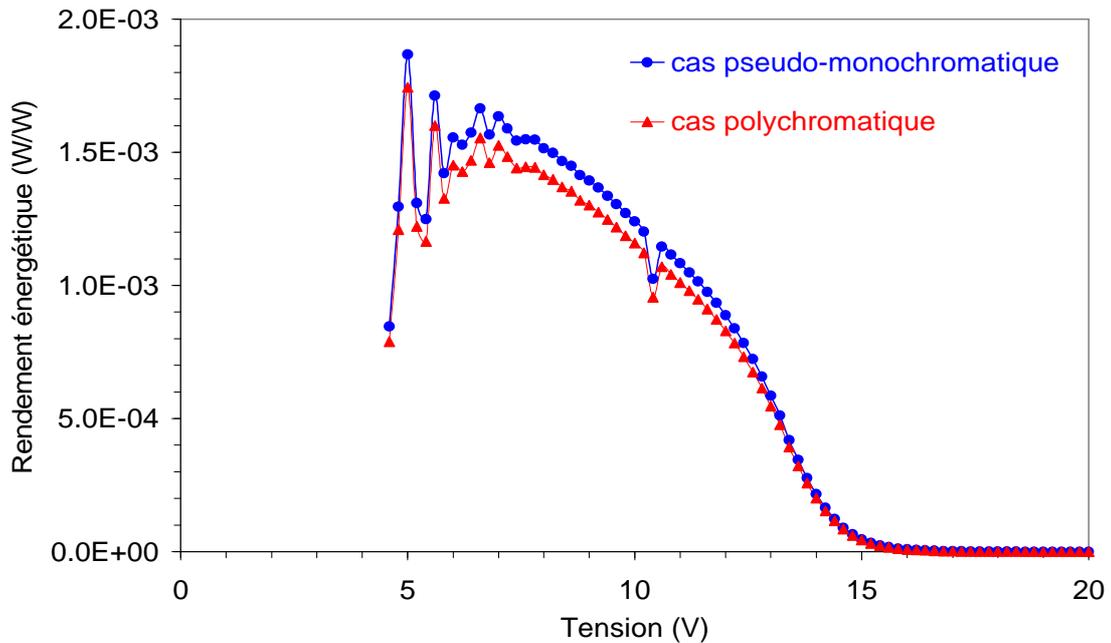


Figure 25 : Caractéristiques  $\eta_e = f(V)$  pour une DELO à base d'Alq3

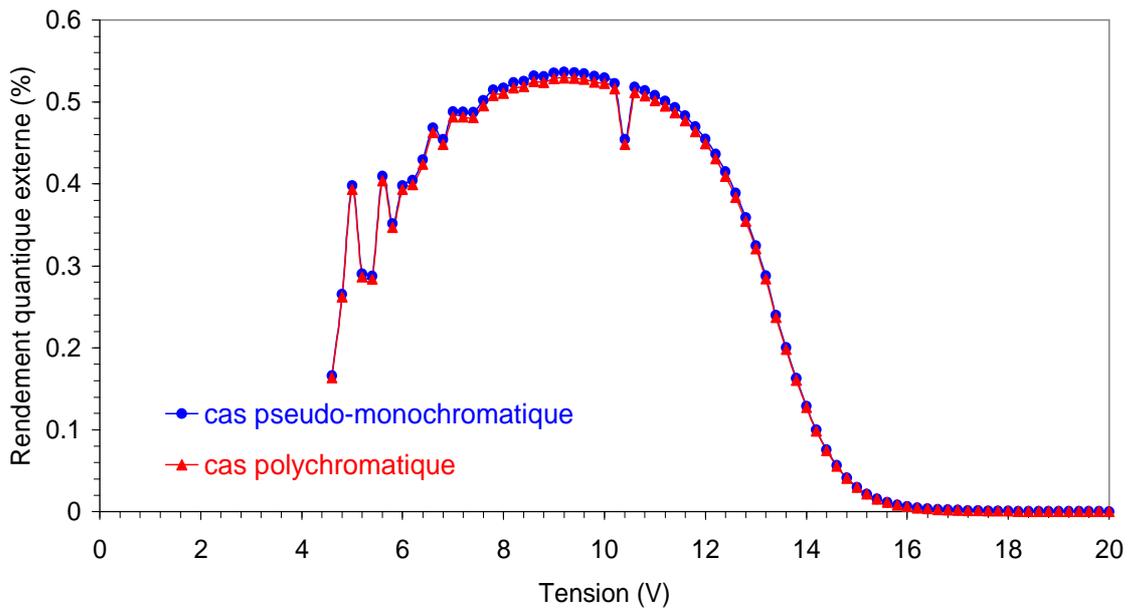


Figure 26 : Caractéristiques  $\eta_{ext} = f(V)$  pour une DELO à base d'Alq3

IV. C. 3. Diodes électroluminescentes réalisées avec du  $\alpha$ -NPB.

La figure 27 représente les courbes de la luminance visuelle en fonction de la tension appliquée pour une structure avec du  $\alpha$ -NPB comme matériau émetteur. Lorsque l'émission est supposée pseudo-monochromatique, les calculs sont effectués avec une longueur d'onde maximale égale à 440 nm.

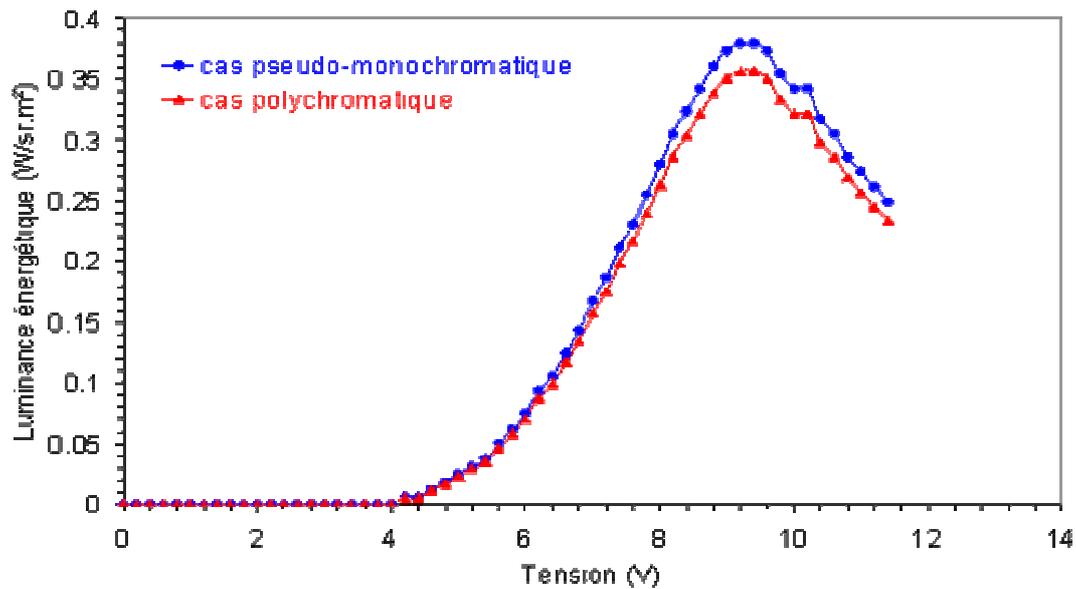


Figure 27 : Caractéristiques  $L_e = f(V)$  pour une DELO à base de  $\alpha$ -NPB

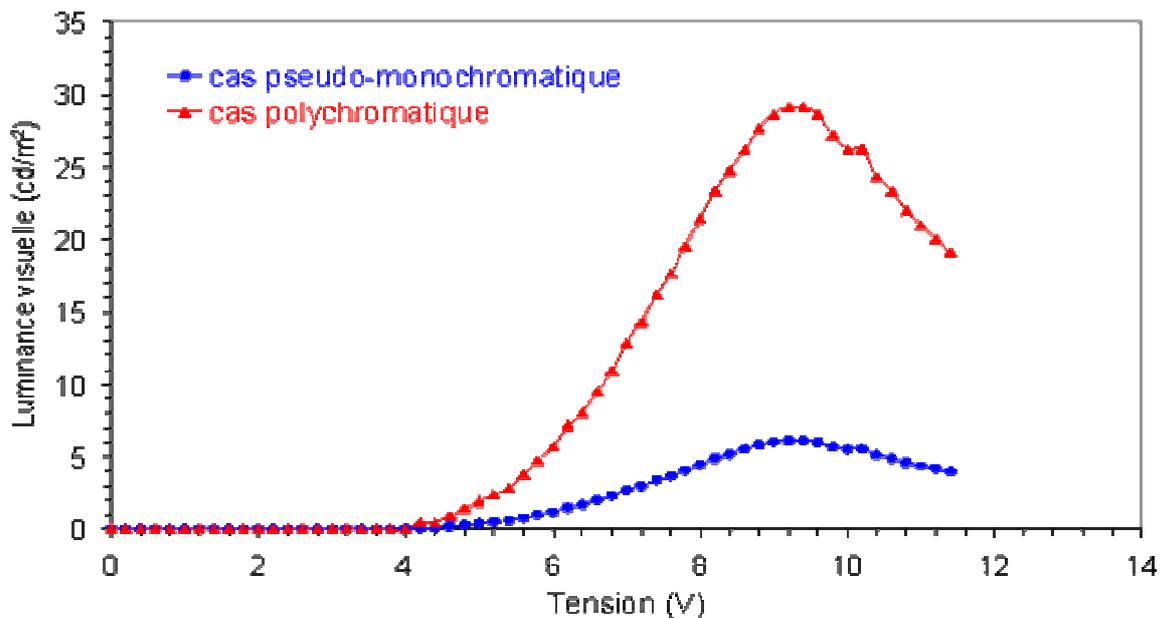


Figure 28 : Caractéristiques  $L_v = f(V)$  pour une DELO à base de  $\alpha$ -NPB

Sur la figure 27, nous avons représenté les courbes de luminance énergétique en fonction de la tension appliquée. Le maximum de luminance est obtenue dans les deux cas à 9,5 V et il est égal à  $0,38 \text{ W}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  en considérant une émission pseudo-monochromatique et à  $0,35 \text{ W}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  en considérant une émission polychromatique. Le rapport de ces deux valeurs donne un résultat voisin de 1 :

$$\frac{L_e(\text{polychromatique})}{L_e(\text{monochromatique})} = 0,93$$

Comme pour les structures émettant dans le rouge ou dans le vert, effectuer le calcul de la luminance énergétique d'une DELO émettant dans le bleu en considérant que son émission est monochromatique, ne change pas le résultat final qui reste très proche du cas réel polychromatique.

Sur la figure 28, on retrouve des résultats similaires à ceux obtenus avec les caractéristiques des diodes en P3OT. La luminance visuelle maximale est de  $29 \text{ cd}/\text{m}^2$  dans le cas polychromatique alors qu'elle est seulement de  $6 \text{ cd}/\text{m}^2$  si le calcul est effectué en considérant l'émission monochromatique. Pour cette caractéristique visuelle, le rapport des valeurs maximales donne le résultat suivant :

$$\frac{L_v(\text{polychromatique})}{L_v(\text{monochromatique})} = 4,77$$

Ce rapport montre que calculer la luminance visuelle d'une DELO émettant dans le bleu en considérant que son émission est monochromatique, conduit à une sous évaluation importante de la luminance visuelle réelle de la structure.

La figure 29 représente les courbes de rendement énergétique en fonction de la tension appliquée.

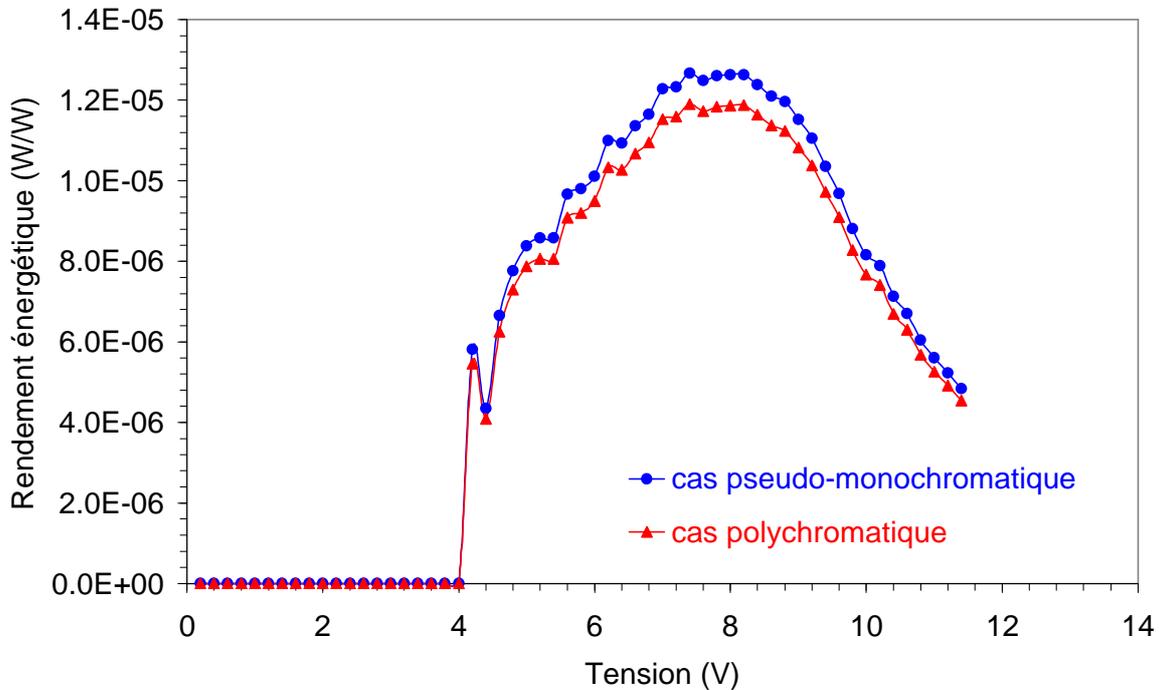


Figure 29 : Caractéristiques  $\eta_e = f(V)$  pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/ $\alpha$ -NPB/Ca/Al

De façon identique au calcul de la luminance énergétique, effectuer le calcul du rendement énergétique en considérant une émission pseudo-monochromatique de la part de la DELO, ne modifie pas de façon sensible le résultat par rapport au cas réel polychromatique. Le rapport des rendements est ici égal à :

$$\frac{\eta_e(\text{polychromatique})}{\eta_e(\text{monochromatique})} = 0.94$$

La figure 30 représente les courbes de rendement lumineux en fonction de la tension appliquée. On retrouve la différence observée sur les courbes de luminances visuelles. Le rendement maximal est égal à  $2 \cdot 10^{-4}$  lm/W si on suppose une émission pseudo-monochromatique tandis qu'il augmente à  $10^{-3}$  lm/W dans le cas réel. On obtient ainsi un rapport de rendement égal à :

$$\frac{\eta_v(\text{polychromatique})}{\eta_v(\text{monochromatique})} = 5$$

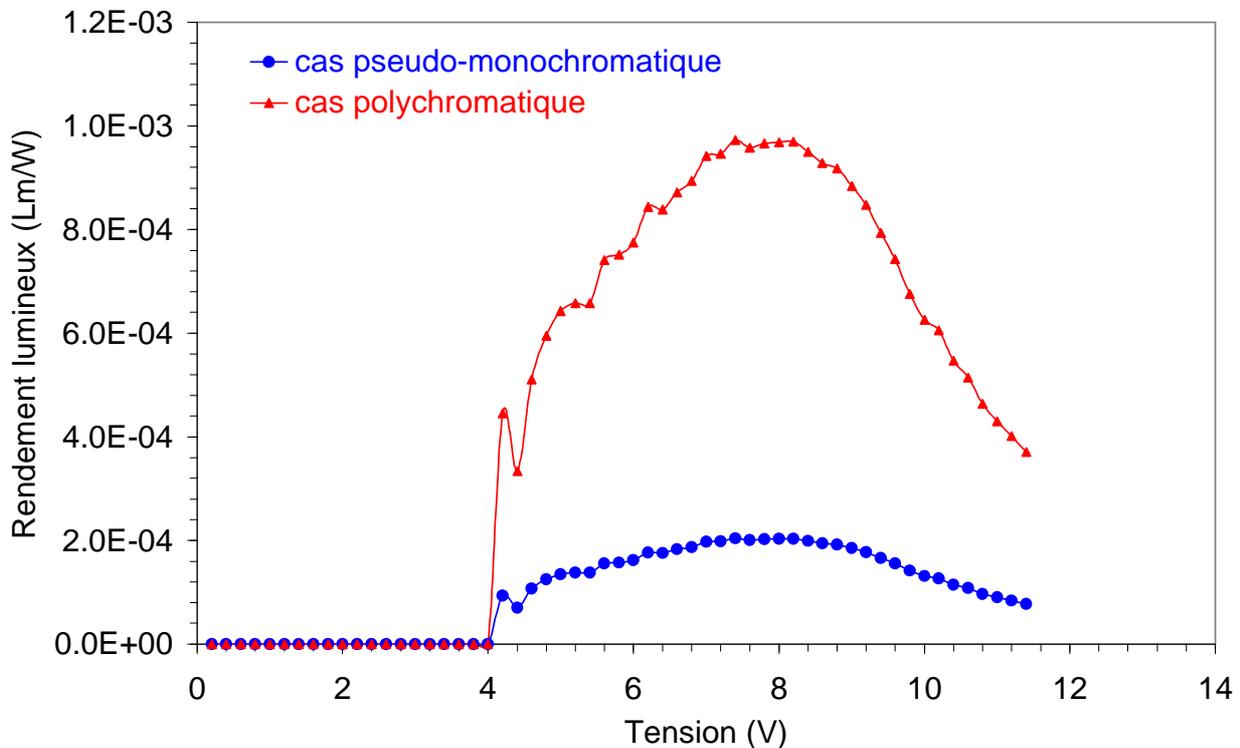


Figure 30 : Caractéristiques  $\eta_v = f(V)$  pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/ $\alpha$ -NPB/Ca/Al

La valeur du rapport est quasi identique à celle obtenue avec les luminances visuelles. Dans ce cas, il convient d'utiliser le cas réel polychromatique pour obtenir un résultat juste. L'observation des diverses caractéristiques énergétiques en rendement montre que l'utilisation de l'hypothèse d'une émission quasi monochromatique de la DELO à 440 nm n'induit pas d'erreurs de calculs sensibles par rapport à l'utilisation du cas réel polychromatique. Ces erreurs de résultats n'apparaissent que dans le calcul des différentes valeurs visuelles. Si on observe la différence entre les expressions des valeurs énergétiques (45) et celles des valeurs lumineuses(42), on note que cette différence est liée à l'utilisation de la réponse photopique de l'œil  $V(\lambda)$ .

Le calcul du rendement quantique externe utilise ces longueurs d'ondes émises mais il ne fait pas intervenir le terme  $V(\lambda)$ . Le tracé du rendement quantique externe en fonction de

la tension (Fig.31) montre que quelle que soit l'hypothèse de calcul, le rendement maximal est proche de  $4.10^{-3}$  % et que les deux courbes sont pratiquement superposées.

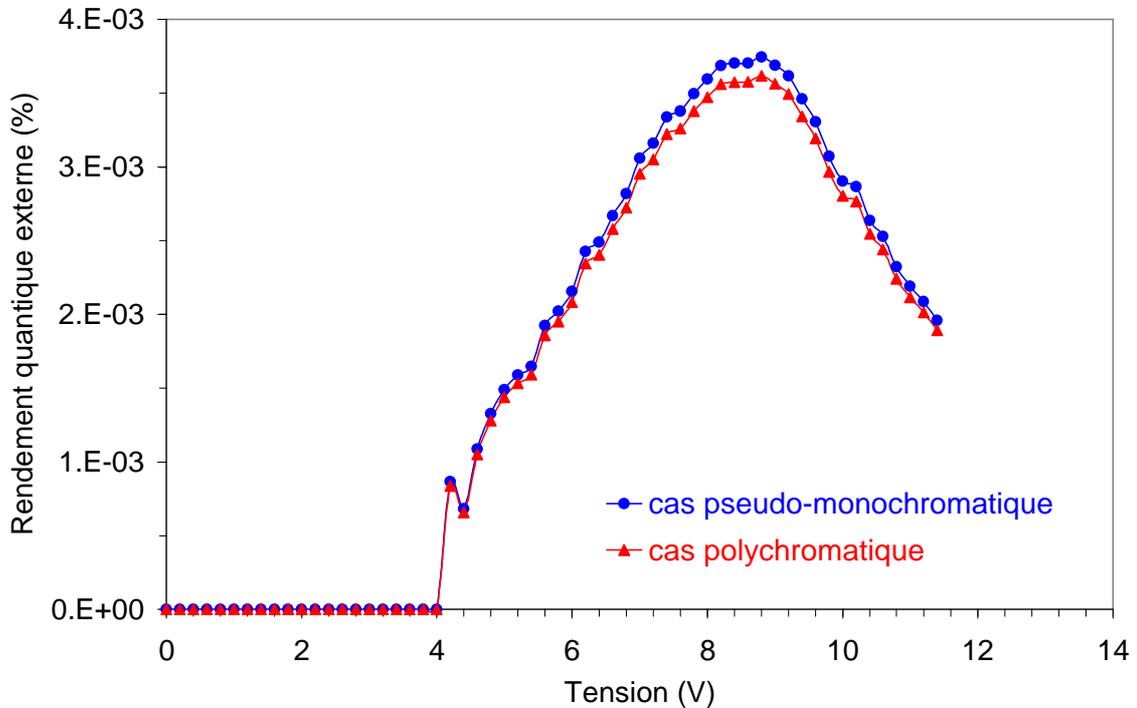


Figure 31 : Caractéristiques  $\eta_{ext} = f(V)$  pour une DELO ITO/PEDOT-PSS/α-NPB /Ca/Al

Ainsi, il est clair que tous les paramètres photométriques qui sont dépendants du terme  $V(\lambda)$  doivent être calculés en considérant le cas réel d'une émission polychromatique si la diode étudiée émet dans le bleu.

IV. C. 4. Etude théorique avec un matériau unique émettant à différentes longueurs d'ondes.

Nous avons effectué les calculs photométriques qui vont suivre en considérant les deux hypothèses, pseudo-monochromatique et polychromatique, et en considérant une DELO dont le spectre d'émission aurait théoriquement la même forme quelle que soit la longueur d'onde émise et dont le flux énergétique maximum émis serait le même quelque soit la longueur d'onde émise. Pour effectuer ces calculs, nous avons considéré le spectre d'électroluminescence de l'Alq3 ainsi que le flux énergétique maximum émis par les structures à base d'Alq3. Nous avons ensuite refait les calculs photométriques (uniquement la détermination des valeurs maximales) en considérant que le maximum d'émission était décalé vers le bleu ou vers le rouge et en conservant la sensibilité de la photodiode représentée sur la figure 5. Nous avons représenté sur la figure 32 les différents spectres d'électroluminescence théoriques utilisés.

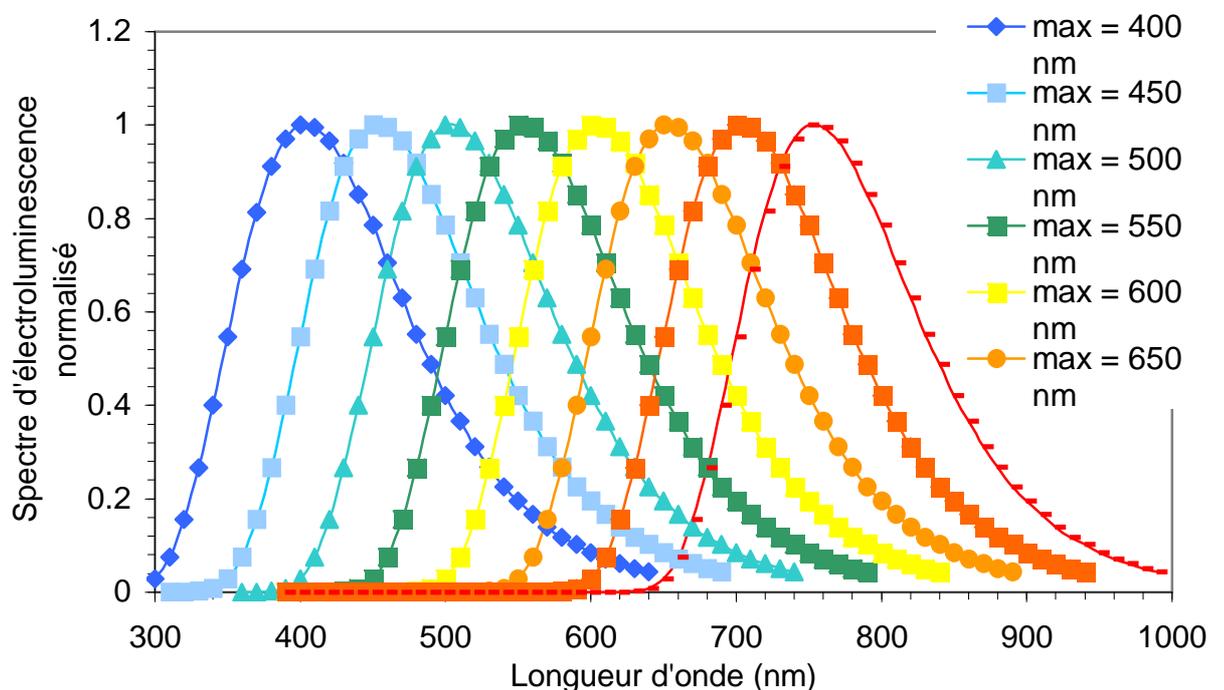


Figure 32 : Spectres d'électroluminescence théoriques utilisés

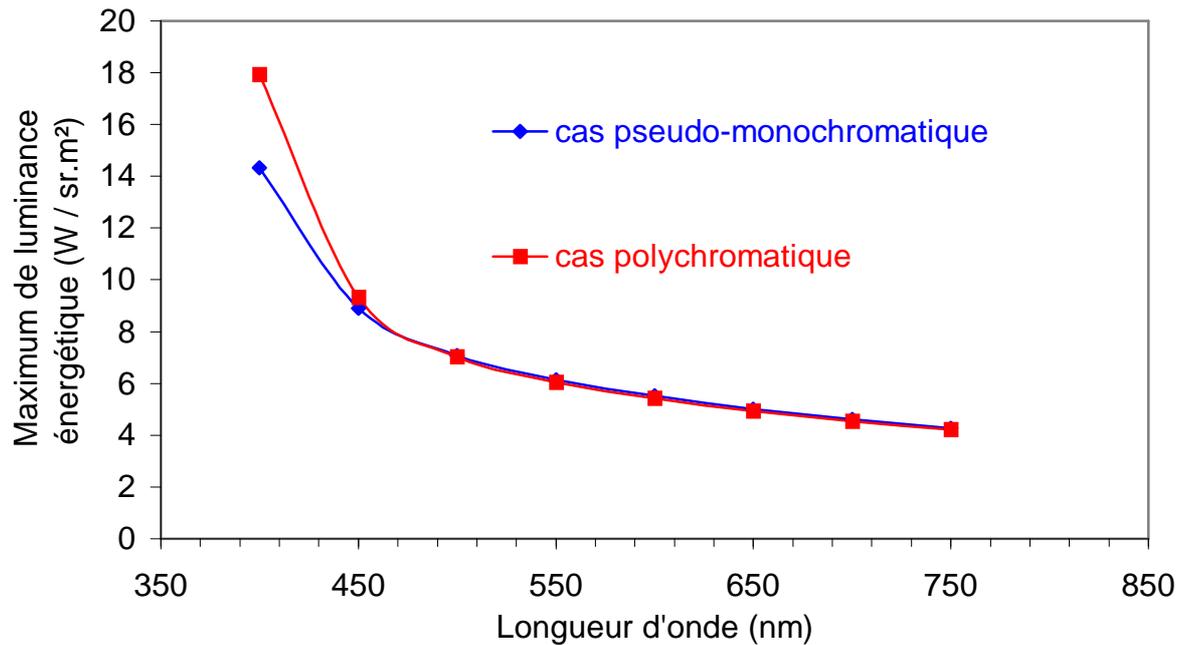


Figure 33 : Maximum de luminance énergétique en fonction de la longueur d'onde

Les calculs photométriques étant effectués en considérant le même flux énergétique, le tracé du maximum de luminance énergétique en fonction de la longueur d'onde émise donne des courbes décroissantes car  $L_e$  est inversement proportionnelle à la sensibilité de la photodiode (Eq. 63 et 65). Pour des longueurs d'ondes émises supérieures à 500 nm, la luminance énergétique est la même quelque soit l'hypothèse de calcul utilisée (pseudo-monochromatique ou polychromatique). On observe une différence lorsque les longueurs d'ondes émises sont inférieures à 500 nm. Ce phénomène est lié à la réponse de la photodiode. Pour des longueurs d'ondes comprises entre 500 nm et 800 nm, la réponse de la photodiode est pratiquement linéaire alors que ce n'est pas le cas pour les longueurs d'ondes inférieures à 500 nm (Figure 5). Cette caractéristique de la photodiode induit donc un décalage dans le cas du calcul polychromatique par rapport au cas pseudo-monochromatique lors du calcul de  $L_e$ .

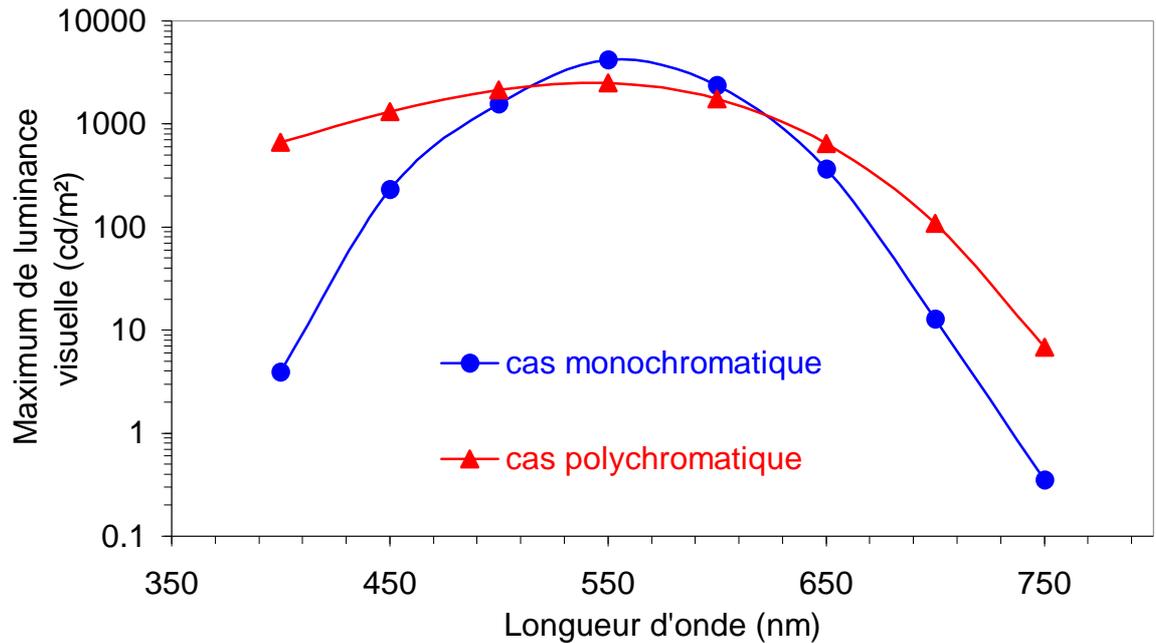


Figure 34 : Maximum de luminance visuelle en fonction de la longueur d'onde

A flux énergétique constant, la figure 34 montre que selon l'hypothèse de calcul, le tracé du maximum de luminance visuelle en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  émise est divisé en trois parties :

- Si  $\lambda$  est compris entre 400 nm et 515 nm, l'utilisation de l'hypothèse pseudo-monochromatique donne une valeur sous-estimée de la luminance réelle émise par les DELOs ; l'incertitude relative est de 99 % lorsque  $\lambda = 400$  nm.
- Si  $\lambda$  est compris entre 515 nm et 625 nm, l'utilisation de l'hypothèse pseudo-monochromatique donne une valeur surestimée de la luminance réelle émise par les DELOs ; l'incertitude relative est de 66 % lorsque  $\lambda = 550$  nm.
- Si  $\lambda$  est compris entre 625 nm et 750 nm, l'utilisation de l'hypothèse pseudo-monochromatique donne une valeur sous-estimée de la luminance réelle émise par les DELOs ; l'incertitude relative est de 95 % lorsque  $\lambda = 750$  nm.

Lorsque  $\lambda = 515$  nm et  $\lambda = 625$  nm, les deux hypothèses donnent une valeur identique de la luminance visuelle émise par les DELOs.

Les tracés des rendements énergétique et visuel sont respectivement identiques aux tracés de la luminance énergétique et de la luminance visuelle.

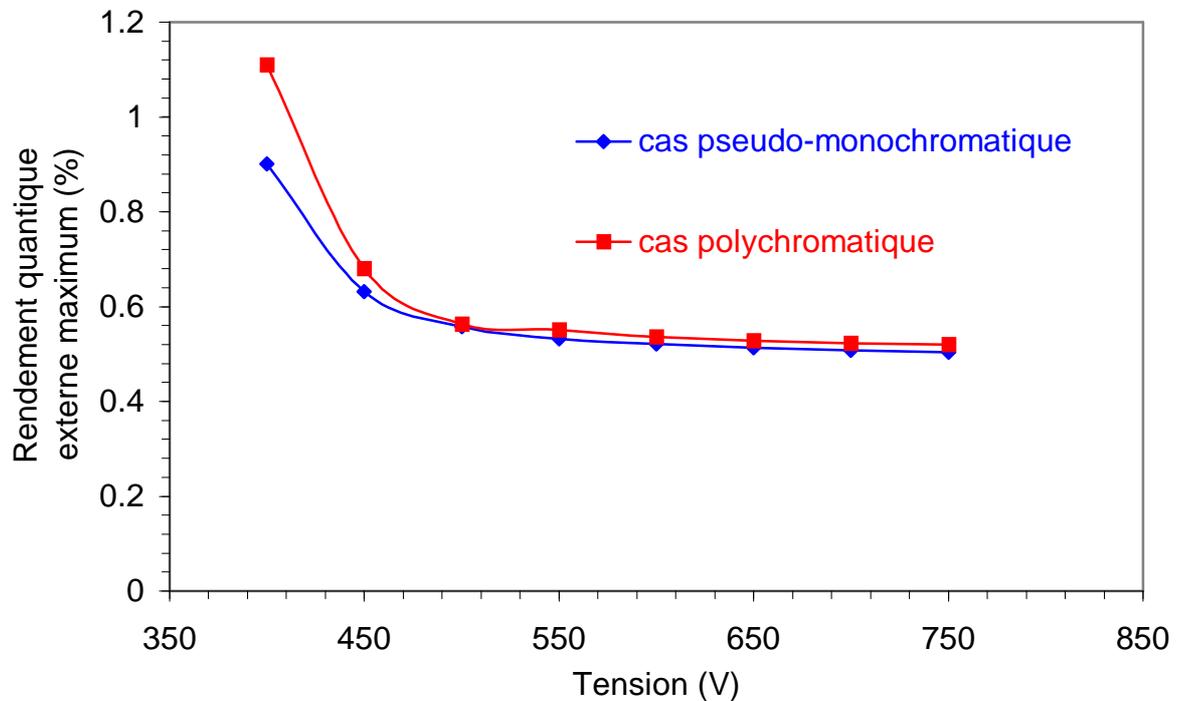


Figure 35 : Rendement quantique externe maximum en fonction de la longueur d'onde

Comme pour le rendement énergétique, la détermination du rendement quantique peut s'effectuer avec les deux hypothèses de calcul. Pour des longueurs d'ondes émises supérieures à 500 nm, le rendement quantique est pratiquement constant. L'équation (73) montre que le rendement quantique est proportionnel au rapport  $\frac{\lambda_d}{\sigma(\lambda_d)}$  qui est pratiquement constant pour des longueurs d'ondes supérieures à 500 nm ( $\frac{\lambda_d}{\sigma(\lambda_d)} = 2.10^{-6}$  si  $\lambda_d = 500$  nm et  $\frac{\lambda_d}{\sigma(\lambda_d)} = 1.8.10^{-6}$  si  $\lambda_d = 800$  nm). Comme pour le calcul de  $Le$ , les écarts observés aux faibles longueurs d'ondes sont dus à la réponse de la photodiode.

Cette dernière étude a permis de comparer les résultats obtenus avec l'hypothèse d'une émission pseudo-monochromatique des DELOs et les résultats réels obtenus avec une DELO émettant une lumière polychromatique. Cette étude montre que les calculs de paramètres photométriques visuels (utilisant la vision photoptique de l'œil) doivent toujours être effectués en considérant l'émission réelle polychromatique des DELOs. Pour les autres paramètres (énergétique et quantique), le choix de l'hypothèse de calcul ne change pratiquement pas le résultat final et il est relativement plus simple de considérer une émission pseudo-monochromatique pour effectuer ces calculs. Il faut toutefois prendre en compte la réponse de la photodiode de mesure qui modifie les résultats finaux si elle n'est pas linéaire sur tout le spectre émis.

En conclusion, dans le cas des structures étudiées pour les OLEDs, il est important de prendre en considération la caractérisation spectrale de la source d'émission. L'analyse spectrale de ces structures confirme un caractère polychromatique des sources utilisées.

En conséquence, l'utilisation de paramètres photométriques visuels qui sont dépendants de la réponse photopique de l'œil  $V(\lambda)$  nécessite une correction polychromatique. Dans le cas des paramètres photométriques énergétiques ou quantiques indépendants de cette réponse photopique de l'œil, l'hypothèse d'une émission pseudo-monochromatique est possible si la réponse de la photodiode de mesure est linéaire sur tout le spectre émis et ne nécessite pas une correction polychromatique.



# CHAPITRE IV



# Chapitre 4 : Conceptions et réalisations de dispositifs optoélectroniques organiques intégrant des couches minces déposées par IBAD

Les objectifs de la seconde partie de mes recherches durant ma thèse ont été de réaliser et de mettre au point un banc de dépôt assisté par faisceau d'ions, puis de le tester en réalisant des structures électroluminescentes organiques avec cette technique.

## I. Les premiers résultats obtenus avec les dépôts par IBAD

Les premiers travaux, au sein de notre laboratoire, concernant cette technique ont été réalisés par Antony *et al.* [1, 2, 3] sur des structures électroluminescentes organiques à base d'Alq<sub>3</sub>. Ils étaient menés sur l'utilisation d'un implantateur ionique à basse énergie pour obtenir un faisceau d'ions. Des travaux plus anciens ont été publiés par Kyokane *et al.* [4,5] montrant un système de dépôt plus simple, constitué d'une source Kaufman placée directement dans la chambre d'évaporation. C'est sur le même principe que nous avons réalisé notre banc de dépôt décrit dans le chapitre II.

Les premiers essais ont été réalisés sur des dépôts de matériaux organiques, notamment d'Alq<sub>3</sub>. Un système de multicreusets rotatif permettait de déposer plusieurs couches organiques sans faire de remise à l'air entre les différentes couches déposées et une lentille de focalisation placée devant la source Kaufman permettait de modifier les paramètres du faisceau d'ions afin d'obtenir une densité de courant d'ions de 100 nA/cm<sup>2</sup> sur les échantillons. Le mode de fonctionnement de la source d'ions impose un vide voisin de 6\*10<sup>-5</sup> mbar pour obtenir un faisceau d'ions Ar<sup>+</sup> et un vide voisin de 6\*10<sup>-4</sup> mbar pour obtenir un faisceau d'ions He<sup>+</sup>. A l'issue de nombreux essais, nous avons pu constater que ces conditions de travail ne sont pas compatibles avec la réalisation de dépôts organiques destinés à la fabrication de composants optoélectroniques : aucune structure électroluminescente utilisant un matériau organique déposé par IBAD n'a fonctionné correctement.

A la suite de ces résultats, nous avons décidé de réaliser uniquement des dépôts de matériaux inorganiques par IBAD et de faire les dépôts de matériaux organiques sans assistance ionique. Considérant les effets de densification liés à l'assistance ionique, nous avons essayé, en utilisant cette technique pour déposer la cathode de nos DELOs, de favoriser l'injection des électrons aux sein des structures tout en améliorant la durée de vie de ces dernières en renforçant, leur résistance aux attaques externes (diffusion d'oxygène et d'eau). Les premières cathodes ont été réalisées en Aluminium mais de nombreux problèmes sont

rapidement apparus. Le problème principal est lié aux propriétés de l'Aluminium. En effet lors de son évaporation, l'Aluminium s'amalgame avec le matériau constituant la nacelle d'évaporation, ce qui provoque la dégradation rapide de cette dernière. Il est alors très difficile de pouvoir réaliser deux dépôts identiques. Nous avons essayé, sans succès, plusieurs types de nacelles dont certaines étaient recouvertes d'une couche protectrice en nitrure de bore ou en alumine. Il existe des nacelles spécifiquement conçues pour l'évaporation de l'aluminium : ce sont des cellules d'évaporation utilisant un fort gradient de température associé à un système de refroidissement intégré qui évite que le métal fondu ne s'amalgame avec les parois de la nacelle. Ces cellules permettent une bonne reproductibilité de dépôt mais leur coût est relativement élevé.

Les conditions d'évaporation particulières de l'aluminium ne nous ont pas permis de réaliser des structures électroluminescentes utilisant la technique d'assistance ionique lors du dépôt métallique. Pour la suite de notre étude sur cette technique, nous avons utilisé de l'argent à la place de l'aluminium car ce matériau présente un potentiel d'ionisation voisin (4,6 eV au lieu de 4,2 eV) et il a été utilisé par de nombreux auteurs pour réaliser des OLEDs [6, 7].

## II. L'évaporation des couches minces d'argent et les modifications réalisées sur le dispositif expérimental

L'argent se présente sous forme de pépites que nous avons disposées dans une nacelle conique en tungstène enrobée d'une couche de protection d'alumine. Sa température de fusion est de 962°C, ce qui limite l'élévation de la température dans l'enceinte lors du dépôt.

Il est facile de maintenir une vitesse de dépôt très stable même pour des vitesses élevées. Durant les dépôts, après son passage en phase liquide, l'argent ne s'amalgame pas avec la nacelle d'évaporation. Celle-ci n'est donc pas fragilisée par une quelconque attaque chimique, ce qui limite les remises à l'air de l'enceinte liées au remplacement des nacelles.

On a aussi une bonne reproductibilité des dépôts qui sont toujours gris brillants et uniformes. Le vide reste stable et sa valeur initiale n'est pas modifiée au cours de l'évaporation. Durant les différentes phases d'étalonnage réalisées avec un vide de travail de  $3.10^{-6}$  mbar ou dans les conditions de fonctionnement de la source d'ions Kaufman à  $5.10^{-5}$  mbar, nous avons constaté que la quantité de matériau à évaporer est quasiment la même pour réaliser une couche mince de 100 nm aux deux pressions de travail. La réalisation d'une couche mince d'argent consomme très peu de matériau, ce qui limite les remises à l'air de l'enceinte liées au rechargement des nacelles. Les risques d'oxydation des nacelles sont donc minimisés.

L'enceinte a été finalement dédiée uniquement aux dépôts des matériaux inorganiques ; afin de ne pas polluer les matériaux organiques ; nous avons remplacé le multicreuset rotatif par un système de deux nacelles fixes. La distance nacelle d'évaporation/porte-substrat est doublée (39 cm au lieu de 20 cm) afin d'obtenir un cône d'évaporation plus important et des couches plus uniformes sur le porte-substrat.

Comme l'évaporation de l'argent ne produit pas d'élévation de température de l'enceinte à vide, le système de refroidissement à l'azote liquide est enlevé. Pour réaliser une assistance ionique de forte densité de courant, on enlève la lentille de focalisation qui permettait de limiter le flux d'ions du faisceau.

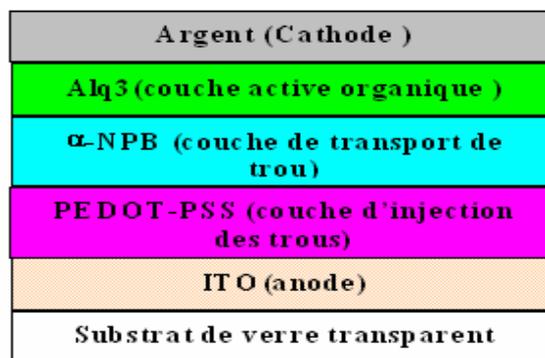
Des caches de protection supplémentaires sont mis en place, notamment pour protéger le hublot de visualisation car, durant son évaporation, l'argent se dépose sur toutes les surfaces, même celles situées en dehors du cône d'évaporation. Certains de ces caches en inox servent également à protéger les différents systèmes de refroidissement (pour la source et pour la balance à quartz) du faisceau d'ions afin de limiter les phénomènes de pulvérisation du cuivre qui les compose.

A la suite du sas de sortie et de la première vanne tiroir, une seconde vanne tiroir est ajoutée. La fermeture de la première vanne tiroir permet d'isoler le sas à vide une fois les échantillons retirés de l'enceinte de dépôt. La fermeture de la seconde vanne tiroir permet désormais d'isoler l'enceinte à vide. Cette modification permet de transférer les échantillons dans la boîte à gants sans qu'ils ne soient soumis à l'oxydation de l'air ambiant.

### III. DELOs utilisant une cathode en argent

#### III. A. Réalisations et caractérisations de diodes électroluminescentes organiques.

Les diodes électroluminescentes ont la structure suivante : ITO(100nm)/PEDOT-PSS(100nm)/  $\alpha$ -NPB (40nm)/Alq3(40nm)/Ag(100nm). Le  $\alpha$ -NPB est utilisé comme couche de transport de trous. La différence de potentiel entre les bandes HOMO de l'Alq3 et du  $\alpha$ -NPB permet le confinement des électrons au sein de la couche d'Alq3 qui est la couche émettrice de la structure. La figure 1 présente la structure et le schéma de bande de la structure :



Structure de la diode ITO/PEDOT-PSS/ $\alpha$ -NPB/ Alq3/Ag

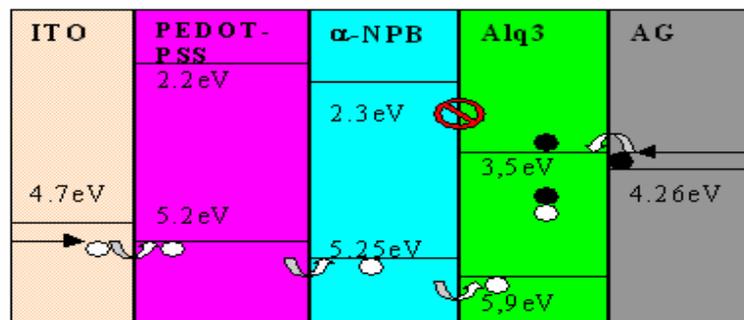


Schéma de bande de la diode ITO/PEDOT-PSS/ $\alpha$ -NPB/ Alq3/Ag

Figure 1 : Structure et schéma de bande de la diode : ITO/ PEDOT-PSS / $\alpha$ -NPB/Alq3/Ag

Nous avons réalisé deux types de diodes qui varient par leur taille ( $7,1 \text{ mm}^2$  et  $1,77 \text{ mm}^2$ ). Les différentes couches organiques sont évaporées avec un vide de travail de  $3.10^{-6}$  mbar. La couche d'argent est déposée dans différentes conditions :

- Sans assistance avec une pression dans l'enceinte de  $3.10^{-6}$  mbar (diodes n°1) ou avec une pression dans l'enceinte de  $5.10^{-5}$  mbar correspondant aux conditions de travail de la source d'ions (diodes n°2) ;
- Avec l'assistance d'un faisceau d'ions argon, réalisée sur différentes épaisseurs de couches (figure 2) avec une énergie d'ions égale à 250 eV (diodes n°3)

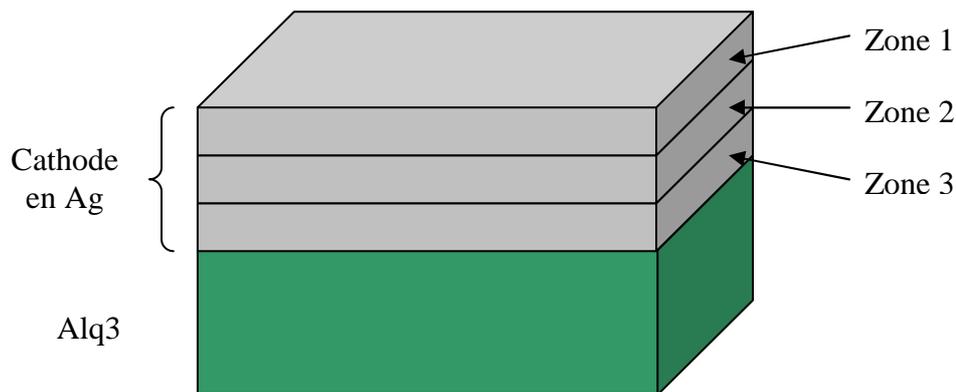


Figure 2 : Découpage en plusieurs zones de la cathode en argent pendant l'assistance du dépôt : diodes n°3.

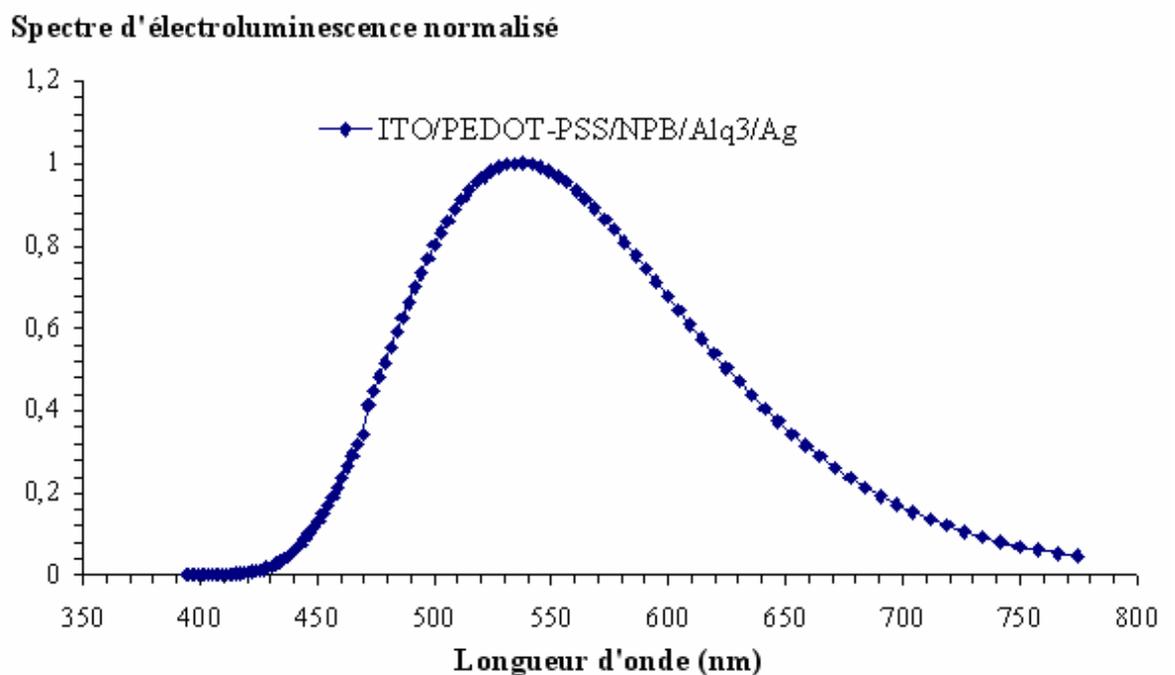


Figure 3 : Spectre d'électroluminescence normalisé des DELOs

Les structures obtenues émettent une lumière de couleur verte clairement visible à l'œil nu. Le spectre d'électroluminescence montre un maximum d'émission situé à 540 nm (Figure 3).

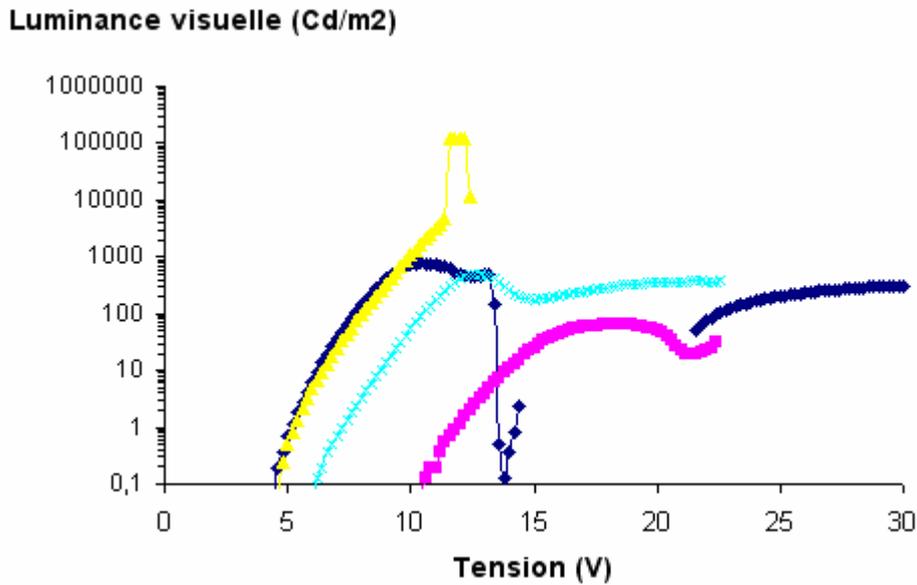


Figure 4 : Caractéristiques  $L_v = f(V)$  des diodes n°1 de 7,1 mm<sup>2</sup>

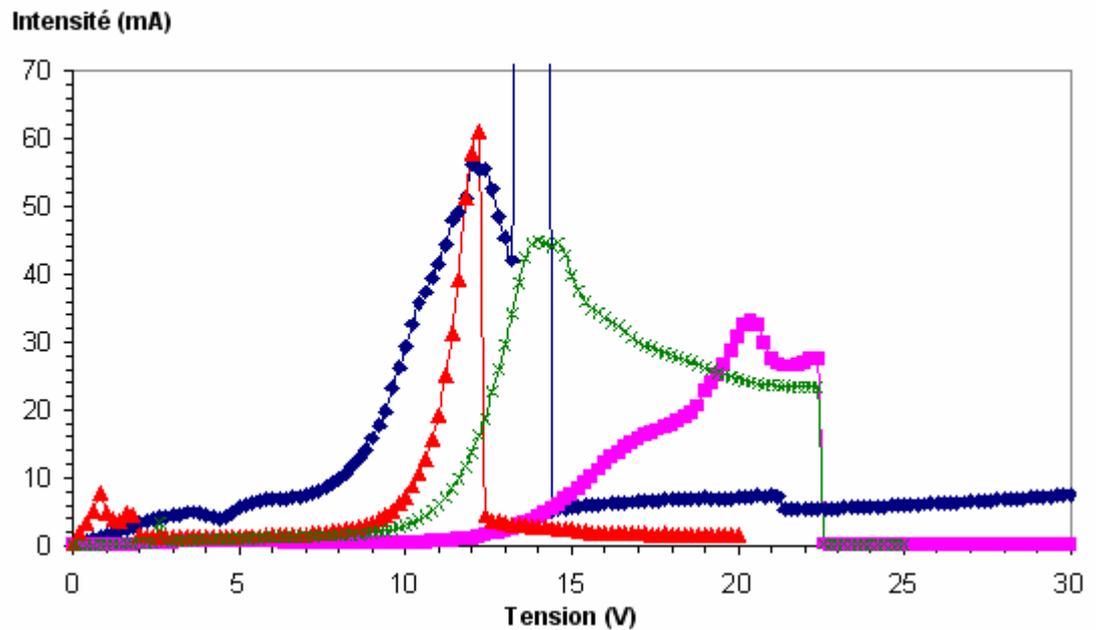


Figure 5 : Caractéristiques  $I = f(V)$  des diodes n°1 de 7,1 mm<sup>2</sup>

Les diodes n°1 de  $7,1\text{mm}^2$  de surface présentent des tensions d'allumage non reproductibles variant entre 5 V et 11,6 V (figure 5). Les valeurs de luminance visuelle maximale sont également non reproductibles :  $100\text{ cd/m}^2 < L_{V_{\max}} < 199\ 000\text{ cd/m}^2$  (Figure 4). On observe une forte intensité maximale ( $I_{\max} = 60\text{ mA}$ ) pour la plupart de ces structures. Les résultats présentés sur la figure 4 montrent des tensions seuil égales respectivement à 7,8 V, 10,6 V, 11,44 V et 13.1 V. Ces résultats confirment la dispersion et la non reproductibilité des tensions d'allumage, déjà soulignées pour les caractéristiques tension-courant (figure 5). Parallèlement, ces mêmes structures ont des résistances série égales respectivement à 75  $\Omega$ , 25  $\Omega$ , 50  $\Omega$  et 240  $\Omega$  (Figure 5). (Cf l'annexe1, pour la suite de la présentation des résultats non reproductibles).

Les variations de tension seuil entre deux diodes théoriquement identiques sont vraisemblablement dues à des phénomènes de diffusion de l'argent au sein des couches organiques [7 , 8]. Ces phénomènes vont se traduire par une diminution de la résistance électrique globale des différentes couches qui sera plus ou moins importante selon la profondeur de diffusion du métal.

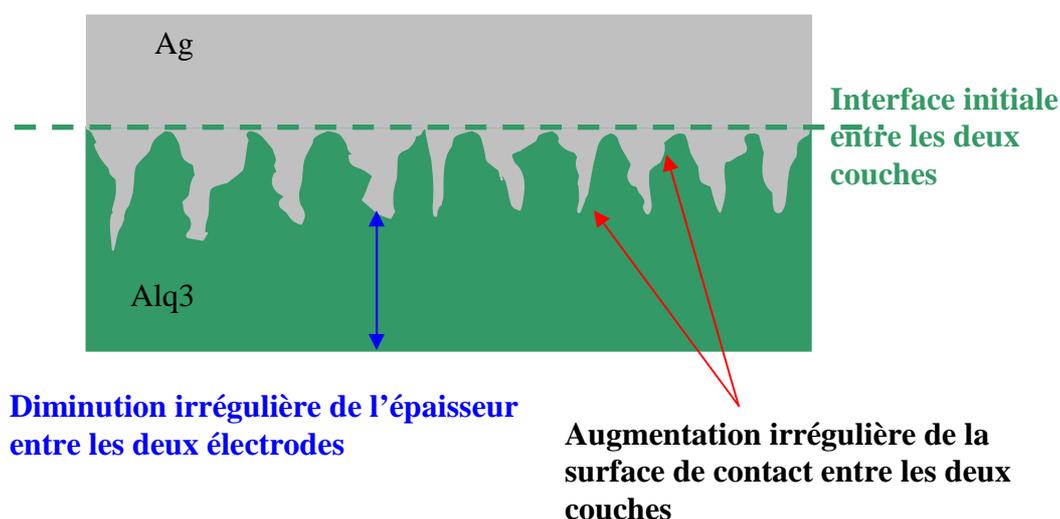


Figure 6 : Effet de la diffusion d'argent dans la couche d'Alq3

Si on considère une diffusion aléatoire de l'argent vers les couches organiques, il est possible de schématiser ce phénomène par la formation d'une interface irrégulière entre la

couche métallique et la couche organique (Figure 6). En schématisant les zones de diffusions d'argent par des cônes avec une base de petite dimension, on note que la surface de contact entre la couche d'argent et la couche organique est d'autant plus grande que la profondeur de diffusion est importante :  $S = \pi \cdot R \cdot h$  pour un cône (de profondeur  $h$  et de rayon à la base  $R$ ) au lieu de  $S = \pi \cdot R \cdot R$  pour la même base circulaire non conique. Cette augmentation de surface de contact entre les deux couches facilite l'injection d'un plus grand nombre d'électrons au sein de la couche organique. La densité de courant est ainsi augmentée en même temps que le nombre de recombinaisons radiatives (augmentation de la luminance).

La diffusion de l'argent au niveau de chaque structure est aléatoire, ce qui explique que les caractéristiques optoélectroniques observées avec des structures théoriquement identiques sont difficilement reproductibles. De plus, la schématisation de l'interface sous forme de cônes peut laisser supposer qu'il y a également des effets de pointes favorisant le passage des électrons dans certaines zones de la couche organique et entraînant les phénomènes de court-circuits.

### III. B. Visualisation au M.E.B. des cathodes en argent des diodes organiques après tests optoélectroniques

Bien que l'on n'ait pas de résultats reproductibles avec les diodes, on observe cependant les bienfaits de l'assistance ionique contre le délaminage de la cathode des structures qui fonctionnent. En effet, on peut constater que après l'utilisation d'une structure « classique », sa cathode d'argent présente une apparence délaminée caractérisée par des gonflements et la formation d'impacts en surface. Les cathodes déposées avec l'aide d'un faisceau d'ions présentent un délaminage moins important, voir l'absence de délaminage pour des conditions d'assistance ionique particulières, après utilisation des DELOs

Afin de confirmer ces observations, nous avons observé au microscope électronique à balayage différentes structures après leur fonctionnement. La figure 7 montre la photographie d'une DELO de  $1,77 \text{ mm}^2$  dont la cathode a été déposée sans assistance.

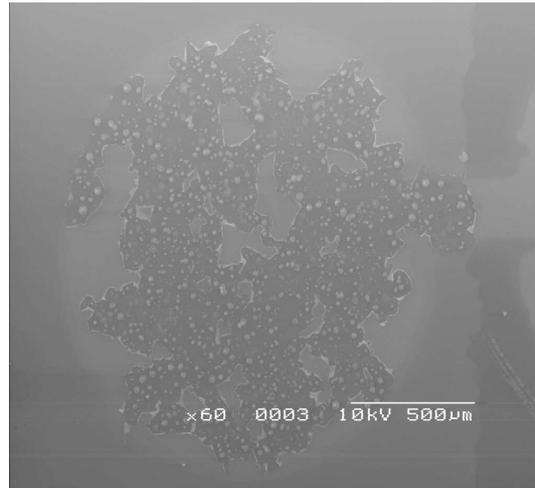


Figure 7 : Visualisation au M.E.B. d'une diode organique réalisée sans assistance ionique de la cathode après tests optoélectroniques.

Les structures sont utilisées en « configuration  $I = f(V)$  », ou l'on applique une tension la plus importante possible afin de mesurer les caractéristiques optoélectroniques maximales. Dans ce cas, on observe que la couche d'argent est pratiquement détruite dans sa totalité.

La figure 8 montre une DELO de  $1,77\text{mm}^2$  après avoir subit les tests optoélectroniques. Sa cathode a été obtenue en réalisant une assistance ionique uniquement sur la zone 1 lors du dépôt de la couche d'argent. Pour cette étude, les ions argon utilisés avaient une énergie de 150 eV et la densité de courant du faisceau était de  $5\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

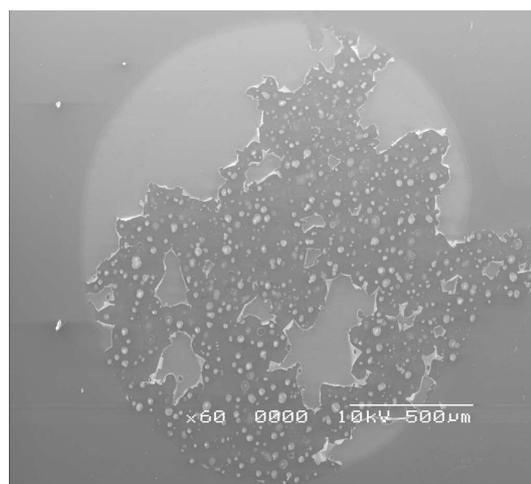


Figure 8 : Visualisation au M.E.B. d'une diode organique réalisée avec une assistance ionique de la cathode sur un tiers d'épaisseur après tests optoélectroniques.

Les résultats sont sensiblement identiques à ceux obtenus sans assistance : la diode est détruite sur pratiquement toute sa surface.

La diode observée sur la figure 9 a été réalisée en assistant le dépôt d'argent sur les zones 1 et 2. La surface ( $7,1 \text{ mm}^2$  dans ce cas) de la structure présente de nombreuses cloques et trous mais elle n'est pas détruite comme dans les cas précédents.

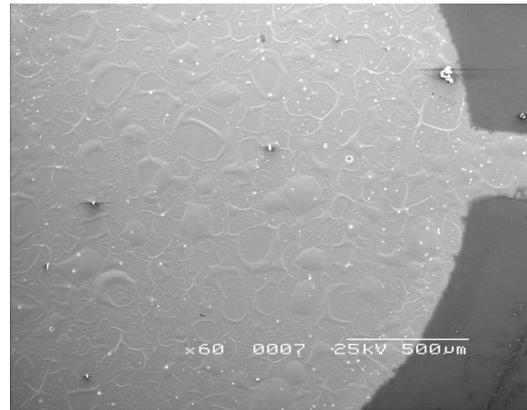


Figure 9 : Visualisation au M.E.B. d'une diode organique réalisée avec une assistance ionique de la cathode sur deux tiers de son épaisseur après tests optoélectroniques.

La réalisation d'un dépôt assisté d'argent sur toute l'épaisseur de la cathode (zones 1, 2 et 3) permet de supprimer les phénomènes de délaminage de la cathode lors de l'utilisation de la DELO (figure 10).

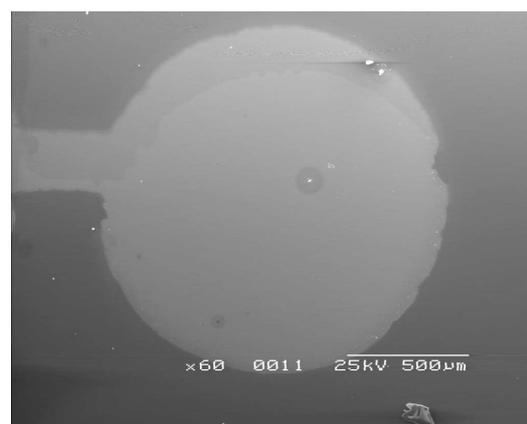


Figure 10 : Visualisation au M.E.B. d'une diode organique réalisée avec une assistance ionique totale de la cathode après tests optoélectroniques.

Les différentes cloques obtenues sur les structures testées sont généralement connues sous le nom de « dark spot ». Elles sont notamment dues à l'oxygène présent dans les structures aux interfaces et qui réagit lors de l'échauffement produit pendant le fonctionnement des DELOs [9]. Les observations au M.E.B. ont montré que le délaminage de la cathode est de moins en moins important lorsque l'épaisseur de la zone assistée augmente. La densification de la couche métallique, générée par l'utilisation de l'assistance, permet donc d'améliorer la résistance des cathodes aux « dark spots ».

Le faisceau d'ions argon utilisé pour assister le dépôt de nos différentes cathodes avait une densité de courant de  $5\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une énergie de 150 eV. Les travaux de Jeong *et al.* [10] sur des cathodes en aluminium ont été réalisés avec un faisceau d'ions identiques de même énergie mais avec une densité de courant de  $70\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Nous avons réalisé plusieurs dépôts métalliques sur des substrats en verre en modifiant la valeur de la densité de courant du faisceau d'ions afin d'observer les effets de cette variation sur le dépôt d'argent.

La figure 11 montre un dépôt d'argent réalisé sans assistance ionique. Les figures suivantes montrent des dépôts d'argent réalisés avec l'assistance d'un faisceau d'ions argon d'énergie 150 eV et ayant respectivement une densité de courant de  $12\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (figure 12) et de  $70\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (figure 13).

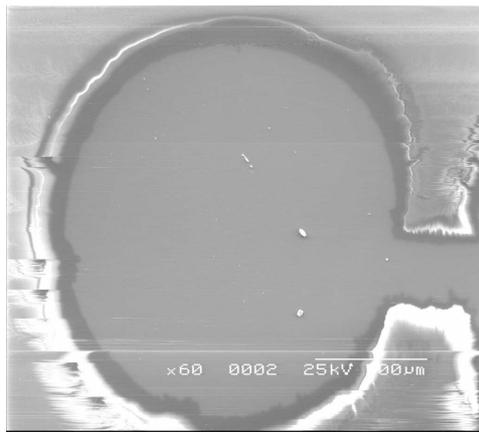


Figure 11 : Observation au M.E.B. d'un dépôt d'argent réalisé sur verre sans assistance ionique

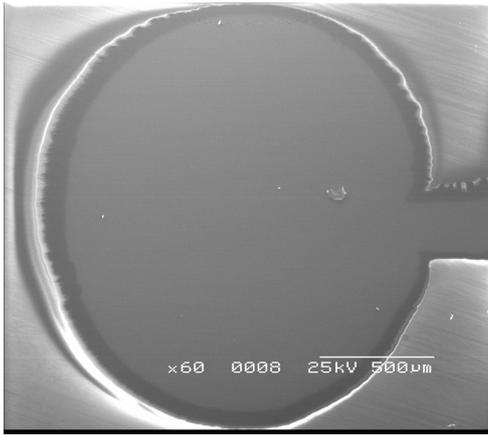


Figure 12 : Observation au M.E.B. d'un dépôt d'argent réalisé avec un faisceau d'ions de densité de courant égale à  $12 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



Figure 13 : Observation au M.E.B. d'un dépôt d'argent réalisé avec un faisceau d'ions de densité de courant égale à  $70 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

La figure 12 montre que l'utilisation d'une densité de courant de  $12 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ne modifie pas de façon apparente la couche d'argent par rapport à un dépôt non assisté.

Lorsque la densité de courant est de  $70 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , l'observation au M.E.B montre que le dépôt d'argent n'est pas uniforme et qu'il présente par endroit des zones sombres. Celles-ci sont dues à l'absence de couche conductrice. L'utilisation d'un faisceau d'ions avec de fortes densités de courant induit des phénomènes de pulvérisation en surface qui détruisent les couches déposées. Dans le cas de l'utilisation d'un tel dépôt comme cathode, la grande quantité d'ions qui arrivent sur le film d'argent en croissance peut provoquer un échauffement local et induire également des dommages d'irradiation importants au sein des couches organiques situées sous le dépôt métallique.

Pour continuer cette étude, la visualisation au M.E.B ne constitue pas un outil de caractérisation assez puissant. Nous avons donc réalisé des études d'imagerie par microscopie à force atomique (A.F.M.) pour visualiser la microstructure et la topologie de surface des couches minces d'argent déposées avec ou sans assistance ionique.

#### IV. Les caractérisations de topologies de surface des couches minces d'argent assistées par faisceau d'ions

Nous avons déposé, sur des substrats de verre, des couches minces d'argent assistées sur toute l'épaisseur. Ces dépôts ont ensuite été observés au microscope à force atomique afin de visualiser les modifications, induites par l'assistance, au sein de la microstructure de la couche mince.

##### IV. A. Présentation de la méthode de caractérisation par microscopie à force atomique (A.F.M.)

Le principe consiste à sonder la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe fine mobile placée au voisinage immédiat de cette surface. L'élément principal de l'A.F.M est une sonde constituée d'un levier flexible (cantilever) qui supporte une pointe pyramidale idéalement terminée par quelques atomes. Lorsque la distance entre l'extrémité de la pointe et la surface à caractériser est faible ( $d < \text{quelques dizaines de nanomètres}$ ), différentes forces d'interactions agissent sur la pointe. Comme l'intensité de ces forces dépend très fortement de la distance pointe-surface, la mesure de la variation de l'intensité de la force en chaque point permet de cartographier la surface. Pour ne pas heurter la surface et ses rugosités, ce qui détériorerait la pointe, un système d'asservissement ajuste en permanence la distance pointe/surface de telle sorte que l'intensité de la force soit maintenue constante.

Pour réaliser la topographie de la surface, on enregistre les modifications subies par le positionnement de la pointe par rapport à sa configuration initiale. Afin de détecter ces changements, un système optique est utilisé. Il est composé d'un faisceau laser, d'un miroir et d'un photo-détecteur. Le laser est focalisé sur la face arrière du levier et réfléchi sur une

diode photoélectrique à quatre cadrans par l'intermédiaire d'un miroir. La figure 14 présente le schéma de principe de la mesure par A.F.M :

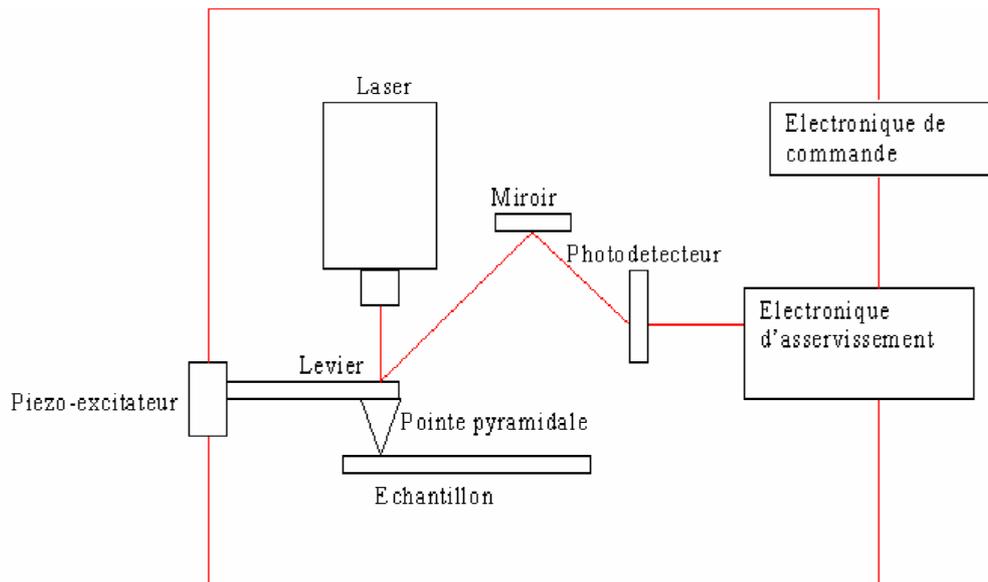


Figure 14 : Principe de fonctionnement d'un A.F.M .

On mesure ainsi en continu la déflexion que subit le levier induit par les forces d'interactions avec la surface qui peuvent être attractives (forces de Van Der Waals, capillaires, électrostatiques ) ou répulsives (coulombiennes, électrostatiques). L'A.F.M permet d'obtenir des images en trois dimensions qui représentent la topographie d'une surface. Il existe trois modes de fonctionnement possible pour l'imagerie en A.F.M :

- Mode « contact » (caractérisation à température ambiante et à pression atmosphérique)
- Mode « tapping » ou « contact intermittent » (caractérisation à température ambiante et à pression atmosphérique)
- Mode « non contact » (caractérisation sous ultra vide  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  mbar)

Pour réaliser les caractérisations des surfaces des couches minces d'argent, nous avons utilisé le mode « tapping » qui est une méthode de mesure pour laquelle la pointe ne vient que périodiquement en contact avec la surface de l'échantillon. C'est l'utilisation d'un piezo-excitateur couplé mécaniquement au levier qui permet son oscillation afin d'obtenir un mode de contact intermittent. Ce mode de mesure est approprié à l'analyse des échantillons fragiles, déformables tels que les polymères et les échantillons d'origine biologique.

#### IV. B. Etude d'imagerie par A.F.M en fonction des conditions de dépôt

La caractérisation par A.F.M permet de visualiser la répartition des grains, leur mode de croissance, l'organisation des îlots ainsi que la rugosité de surface. Afin de pouvoir faire des comparaisons entre différentes images AFM et entre les rugosités de surface correspondantes, on utilise généralement une des deux quantités statistiques suivantes :

- La rugosité moyenne arithmétique définie par :

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - z_m|$$

- La rugosité quadratique moyenne définie par :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - z_m)^2}$$

$Z_m$  est la surface de référence, et  $N$  est le nombre de points avec une hauteur égale à  $Z_i$ .

Les premières caractérisations ont été réalisées sur des dépôts de couches minces d'argent évaporées avec différentes conditions de travail dans l'enceinte :

- Pression égale à  $5.10^{-6}$  mbar → conditions n° 1 ;
- Pression égale à  $5.10^{-5}$  mbar et source d'ions en fonctionnement avec un cache qui empêche le faisceau d'atteindre l'échantillon → conditions n° 2 ;
- Pression égale à  $5.10^{-5}$  mbar et dépôt assisté sur toute l'épaisseur avec une énergie des ions de 50 eV et une densité de courant égale à  $5 \mu\text{A.cm}^{-2}$  → conditions n° 3.

La figure 15 présente les images d'une couche mince d'argent de 100nm d'épaisseur évaporée dans les conditions n° 1. La mesure, réalisée sur une surface de  $25\mu\text{m}^2$  (a) et de  $4\mu\text{m}^2$  (b), est caractérisée par une image de surface brute. Ces images présentent des grains de petites tailles très peu définis et noyés dans des zones de démouillage où il y a absence de formation de grains. La taille des grains est d'environ 40 nm. C'est une valeur légèrement supérieure à celle trouvée par Kapaklis *et al.* [11] (environ 15 à 20 nm pour des films d'argent réalisés par pulvérisation par cathode magnétron) mais elle est en accord avec les

valeurs données par Smidt [12] et par Hwangbo *et al.* [13]. On note également l'existence de zones où les grains s'agglutinent entre eux pour former des amas. La mesure de la rugosité arithmétique donne une valeur de  $R_a$  égale à 2,43 nm dans le cas (a) et une valeur de  $R_a$  égale à 1,45 nm dans le cas (b). L'écart entre les rugosités montre que la surface est particulièrement irrégulière avec vraisemblablement des zones poreuses. A droite des images, nous avons représenté une échelle de couleur afin de montrer la rugosité des échantillons ; les zones les plus sombres représentent des creux et les zones les plus claires caractérisent des bosses par rapport au niveau de mesure initial.

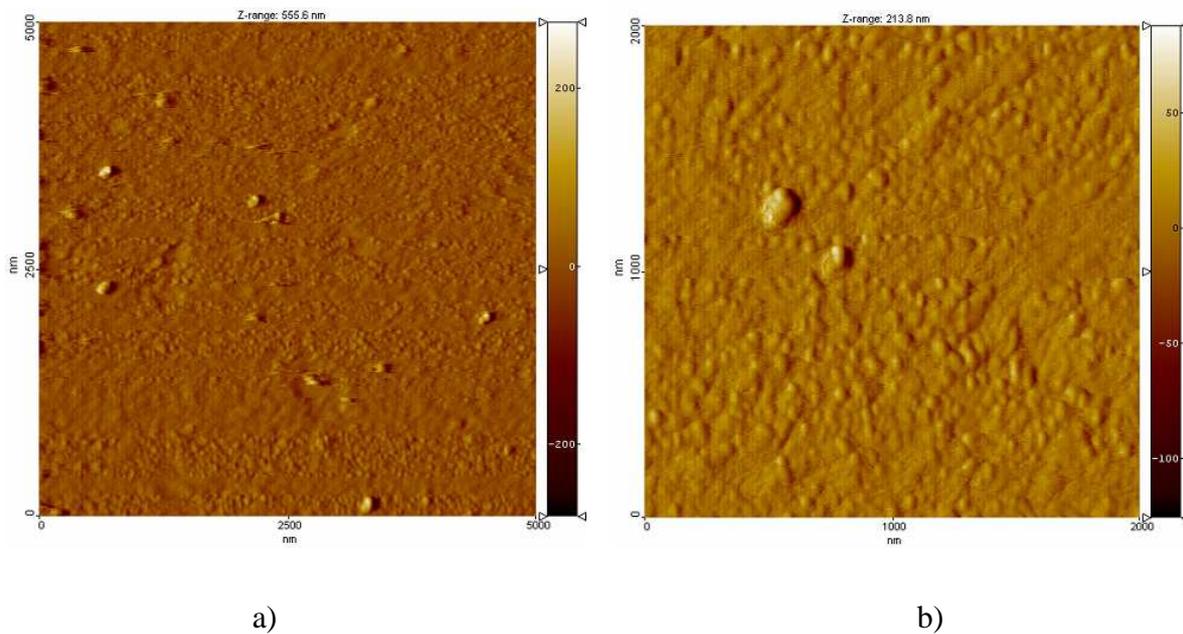


Figure 15 : Images A.F.M., sur une surface de  $25\mu\text{m}^2$  (a) et  $4\mu\text{m}^2$  (b), d'un dépôt d'argent évaporé à  $5.10^{-6}$  mbar.

La figure 16 présente les images d'une couche mince d'argent de 100 nm évaporée dans les conditions n° 2.

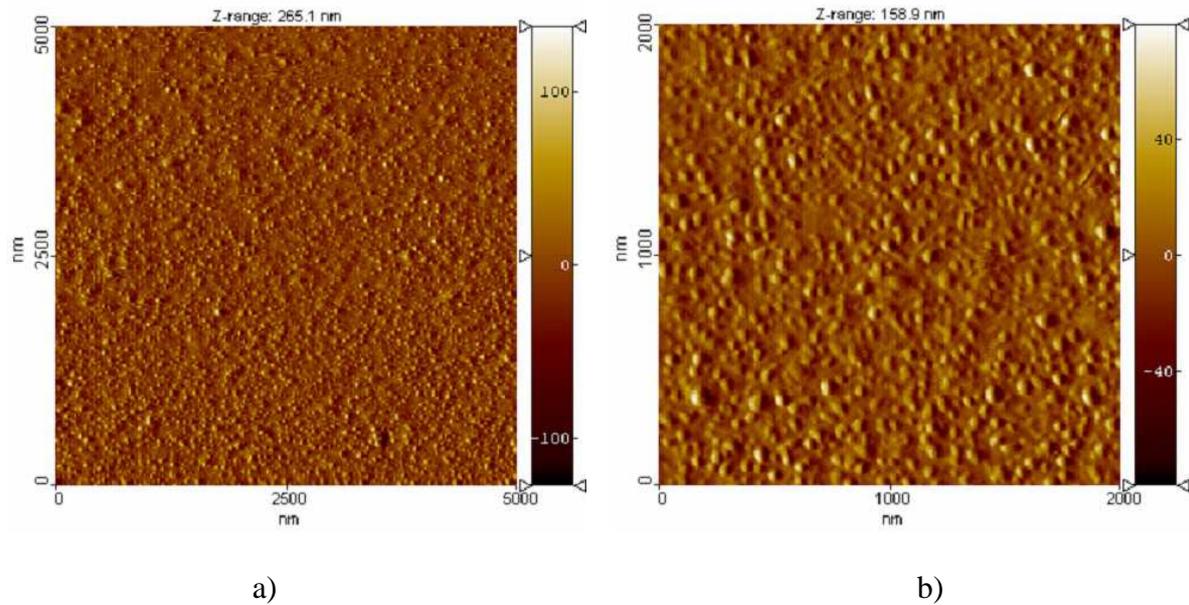


Figure 16 : Images A.F.M., sur une surface de  $25\mu\text{m}^2$  (a) et  $4\mu\text{m}^2$  (b), d'un dépôt d'argent évaporé à  $5.10^{-5}$  mbar et avec la source d'ions en fonctionnement.

Les images présentent des grains noyés dans des zones de démouillage. La taille des grains, comprise entre 50 et 60 nm, est un peu plus importante que dans le cas d'une évaporation à  $p = 10^{-6}$  mbar. La nucléation des grains est éparse et les îlots sont régulièrement espacés sur la surface de l'échantillon. Il n'existe pas de zones où les grains s'agglutinent entre eux pour former de gros amas. La mesure de la rugosité arithmétique donne une valeur de  $R_a$  égale à 0,949 nm dans le cas (a) et une valeur de  $R_a$  égale à 1,06 nm dans le cas (b). Le fait d'avoir des zones de démouillage sans présence de grain diminue fortement la valeur de la rugosité. Ces zones sont également caractéristiques d'une surface non uniforme.

Les images AFM du dépôt assisté dans les conditions n° 3 sont représentées sur la figure 17. Généralement, on observe une croissance de la taille des grains lorsqu'un dépôt est soumis à un faisceau d'ions : ce phénomène a été observé par différents auteurs tels que Wang *et al.* [14] avec des dépôts de Nickel soumis à un faisceau d'ions  $\text{Ag}^+$  ou Liu *et al.* [15] avec des dépôts de Palladium soumis à un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ . Dans le cas des dépôts d'argent assistés par faisceaux d'ions, Huang *et al.*[16] ainsi que Hwangbo *et al.*[13] ont montré que la taille des grains diminuait lorsque l'énergie des ions  $\text{Ar}^+$  augmentait. Il est donc peu probable que les « dômes » que l'on observe sur la figure 17 correspondent à des grains car leur taille est comprise entre 60 nm et 150 nm de diamètre. Ces dômes correspondent plutôt à des îlots formés de plusieurs grains agglutinés ensemble. La surface de

l'échantillon observé est exclusivement constituée d'une grande quantité d'îlots dont la taille varie. On observe aucune de zone de démouillage. La mesure de la rugosité arithmétique donne une valeur de  $R_a$  égale à 1,95 nm dans le cas (a) et une valeur de  $R_a$  égale à 2,23 nm dans le cas (b).

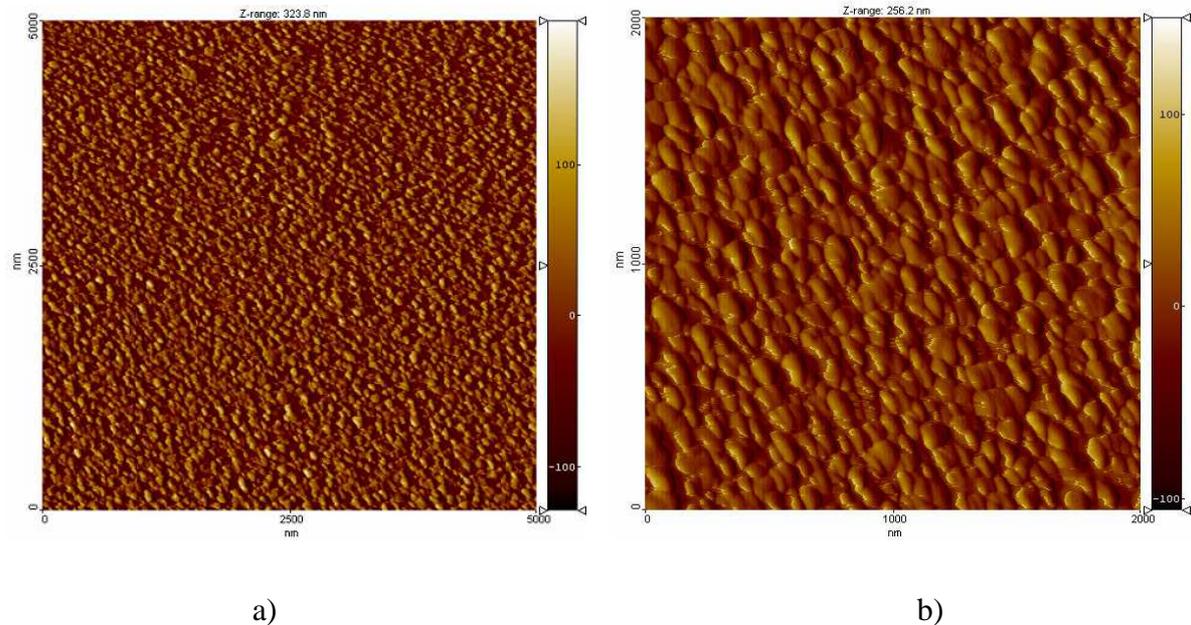


Figure 17 : Images A.F.M., sur une surface de  $25\mu\text{m}^2$  (a) et  $4\mu\text{m}^2$  (b), d'un dépôt d'argent réalisé par IBAD ( $J_i = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $E_i = 50 \text{ eV}$ )

Il est possible de travailler l'image AFM afin d'obtenir une image en 3D. On lui fait alors subir une transformée de Fourier (FFT) pour filtrer les signaux parasites et le bruit occasionné lors de la mesure. L'avantage de ce mode de visualisation est que l'on peut mettre en relief la topographie de surface des échantillons et ainsi mieux modéliser la forme des grains et leur organisation spatiale. Nous présentons sur les figures 18, 19 et 20 des images 3D qui correspondent respectivement aux conditions sans assistance n°1 et n° 2.

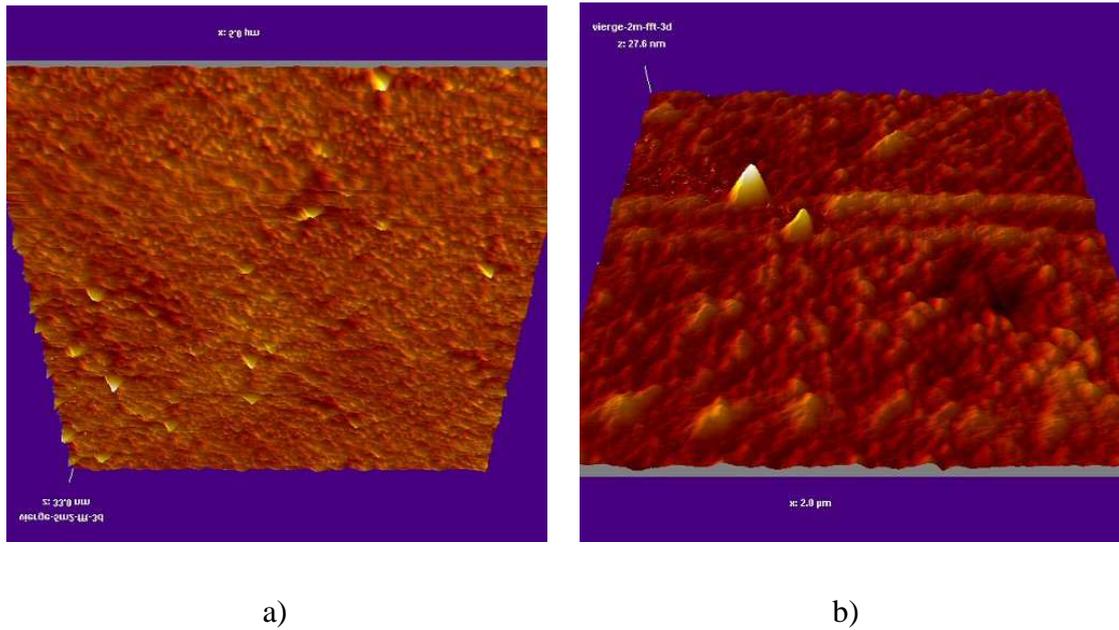


Figure 18 : Représentation AFM en 3D, sur une surface de 25  $\mu\text{m}^2$  (a) et 4  $\mu\text{m}^2$  (b), d'un dépôt non assisté déposé avec un vide égal à  $5.10^{-6}$  mbar.

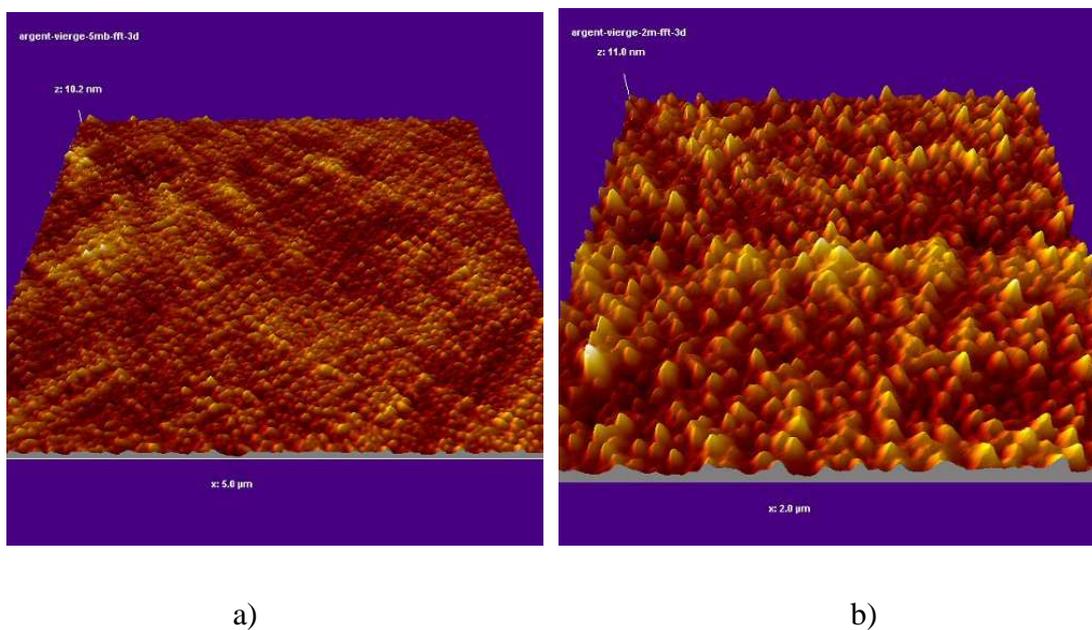


Figure 19 : Représentation AFM en 3D, sur une surface de 25  $\mu\text{m}^2$  (a) et 4  $\mu\text{m}^2$  (b), d'un dépôt non assisté déposé avec un vide égal à  $5.10^{-5}$  mbar.

Les zones sombres observées sur les images des figures 18 et 19 indiquent la présence de porosités dans les couches déposées. La température de fusion de l'argent  $T_m$  est égale à

1235 K et les dépôts se font sur un substrat à une température  $T_s$  voisine de 300 K : le rapport  $T_s/T_m$  est donc voisin de 0,24 et la microstructure des dépôts obtenus est caractéristique de la zone 1 du diagramme de Movchan et Demchisin [17]. Dans cette zone, la microstructure est constituée de colonnes coniques, avec des dessus en forme de dômes, et séparées par des vides (porosités). On ne retrouve pas ces porosités sur les images AFM en 3D d'un dépôt d'argent assisté avec un faisceau d'argon (figure 20).

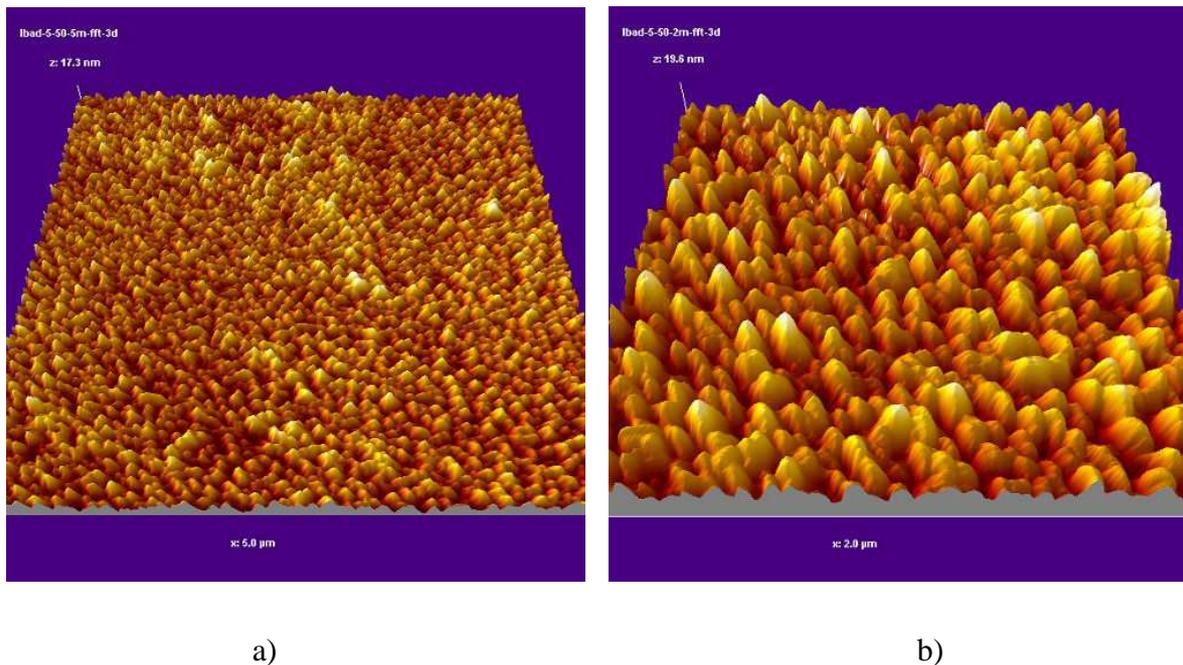


Figure 20 : Représentation AFM en 3D, sur une surface de 25 µm<sup>2</sup> (a) et 4 µm<sup>2</sup> (b), d'un dépôt assisté avec un faisceau d'argon ( $E_i = 50$  eV et  $J_i = 5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

L'assistance ionique provoque une modification importante de la microstructure du dépôt. Les grains, de forme arrondie dans le cas des dépôts non assistés, se rassemblent pour former des îlots de forme pyramidale. Ces îlots de taille variable sont répartis sur toute la surface. Les ions Argon cèdent leur énergie aux atomes d'argent durant les différentes collisions ions/atomes. Avec cet apport d'énergie, les atomes d'argent peuvent diffuser à la surface du substrat malgré la faible température de celui-ci. En dépit de la formation de ces îlots de plus grande taille, on observe seulement une faible modification de la rugosité de surface qui augmente légèrement pour un dépôt assisté ( $R_a = 2,23$  nm au lieu de  $R_a = 2,03$  nm).

#### IV. C. Etude par imagerie A.F.M en fonction de la densité de courant du faisceau d'ions pour différentes énergies constantes.

Dans cette étude, nous avons réalisé deux séries d'échantillons : une première série avec une faible énergie des ions argon ( $E_i = 50$  eV) et une seconde avec une énergie des ions plus importante ( $E_i = 250$  eV). Dans les deux cas, le dépôt d'argent est assisté sur toute l'épaisseur.

Pour chaque série, nous avons fait varier la densité de courant du faisceau d'ions entre  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  afin de modifier le nombre d'ions incidents qui arrivent à la surface du dépôt en croissance. L'étude en AFM nous a ensuite permis de caractériser les modifications engendrées sur la microstructure, sur la taille des îlots et sur leur répartition.

Les figures 21, 22, 23 et 24 présentent les images à 2 dimensions et à 3 dimensions d'une couche d'argent de 100 nm déposée à  $P = 5.10^{-5}$  mbar avec l'aide d'un faisceau d'ions ayant une énergie de 50 eV et une densité de faisceau d'ions respectivement de  $5 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ , de  $10 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ , de  $20 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$  et de  $50 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ .

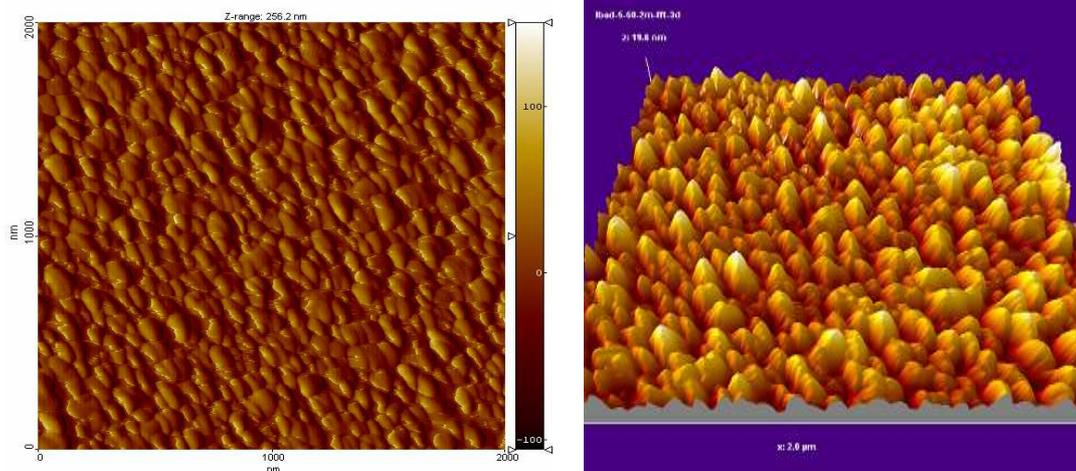


Figure 21 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50$  eV et  $J_i = 5 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ ).

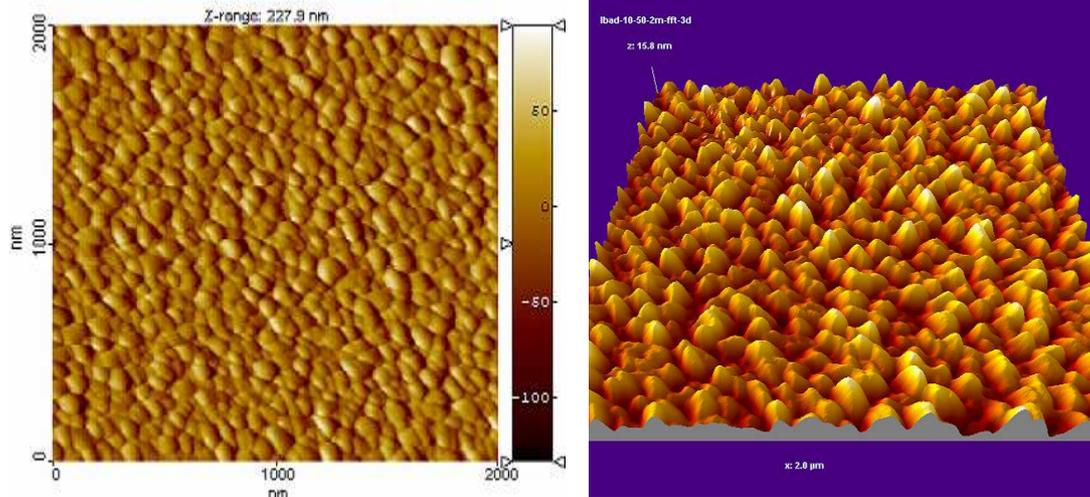


Figure 22 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50$  eV et  $J_i = 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

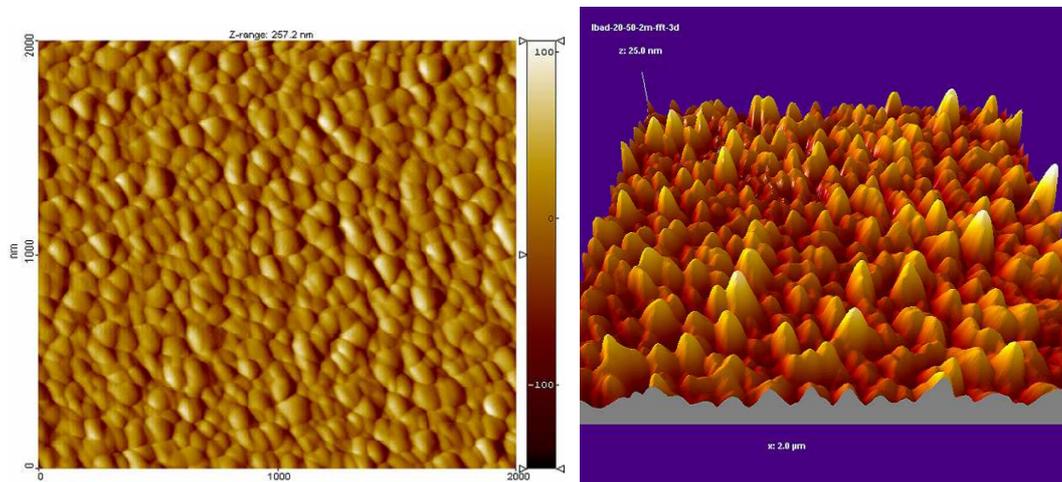


Figure 23 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50$  eV et  $J_i = 20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

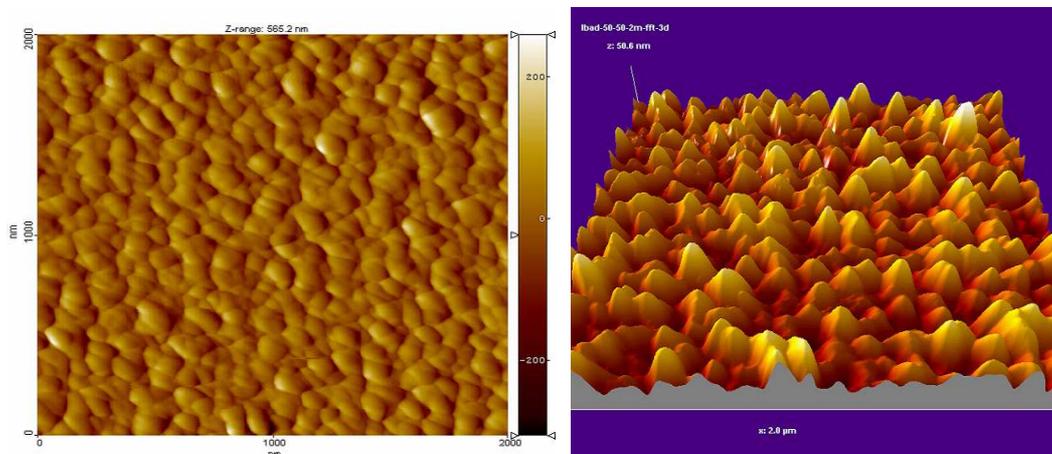


Figure 24 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50$  eV et  $J_i = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Les mesures sont réalisées sur une surface de  $4\mu\text{m}^2$ . Dans tous les cas, il n'y a aucune zones de démouillage où il y a absence de formation de grain. Lorsque la densité de courant est égale à  $5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ou à  $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , la microstructure des dépôts varie peu. Les îlots, de forme pyramidale, sont sensiblement tous de la même hauteur et de volume identique. La surface de chaque îlot (déterminée à partir de la représentation en 2D) est voisine de  $100*100\ \text{nm}^2$ . L'augmentation de la densité de courant du faisceau d'ions entraîne une variation de ces deux caractéristiques : tous les îlots grossissent (on observe une surface supérieure à  $150*150\ \text{nm}^2$  tandis que leur croissance s'effectue de façon irrégulière avec certains îlots plus hauts que d'autres. L'augmentation du volume des îlots entraîne une diminution de leur quantité et de leur hauteur. Hwangbo *et al.* [13] ont montré que la taille des grains diminue lorsque le rapport « nombre d'ions d'Ar incident arrivant sur le substrat (J) / nombre d'atomes d'Ag arrivant sur le substrat » augmentait donc pour une augmentation de J. Si on augmente la quantité d'ions arrivant à proximité du substrat en augmentant la densité du courant d'ions du faisceau, la diminution de la hauteur des îlots est compensée alors par une croissance en surface plus importante des îlots. L'augmentation de la densité du courant d'ions du faisceau induit un nombre plus important de collisions qui modifie alors la géométrie des îlots en hauteur et en surface. La mesure de la rugosité arithmétique donne des valeurs stables dans les trois premiers cas ( $R_a = 2,23\ \text{nm}$  si  $J_i = 5\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $R_a = 1,89\ \text{nm}$  si  $J_i = 10\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $R_a = 2,35\ \text{nm}$  si  $J_i = 20\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Cette rugosité est toutefois doublée lorsque la densité de courant atteint  $50\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $R_a = 5,17\ \text{nm}$ ).

Les figures 25, 26, 27 et 28 montrent les clichés AFM faits sur des dépôts d'argent déposés avec l'assistance d'un faisceau d'ions d'énergie 250 eV. Les densités du courant d'ions utilisées sont respectivement égale à  $5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

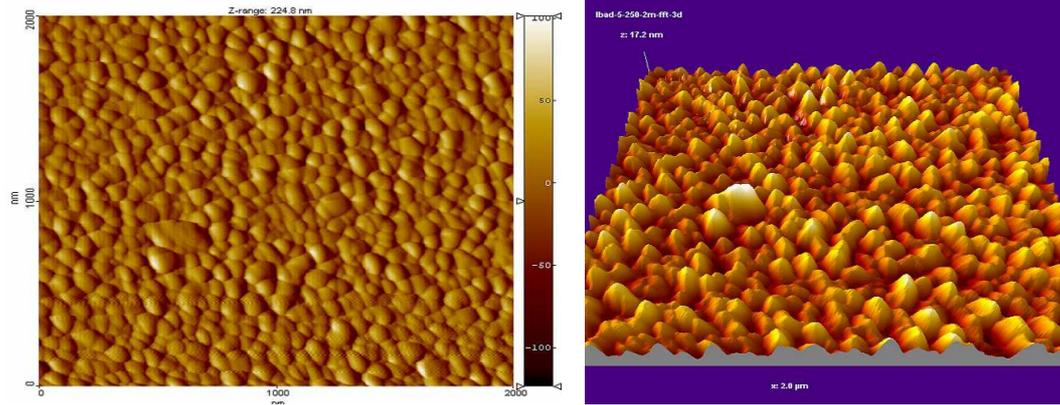


Figure 25 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250$  eV et  $J_i = 5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

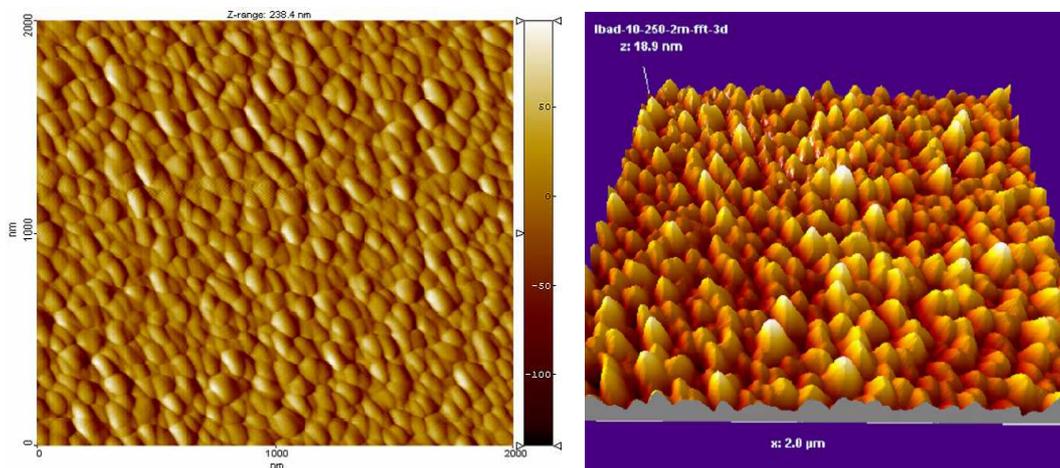


Figure 26 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250$  eV et  $J_i = 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

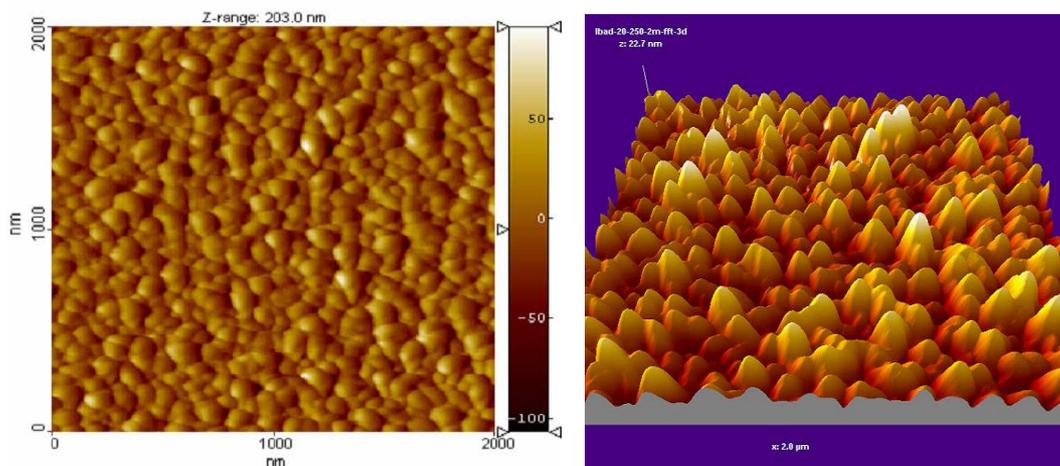


Figure 27 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250$  eV et  $J_i = 20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

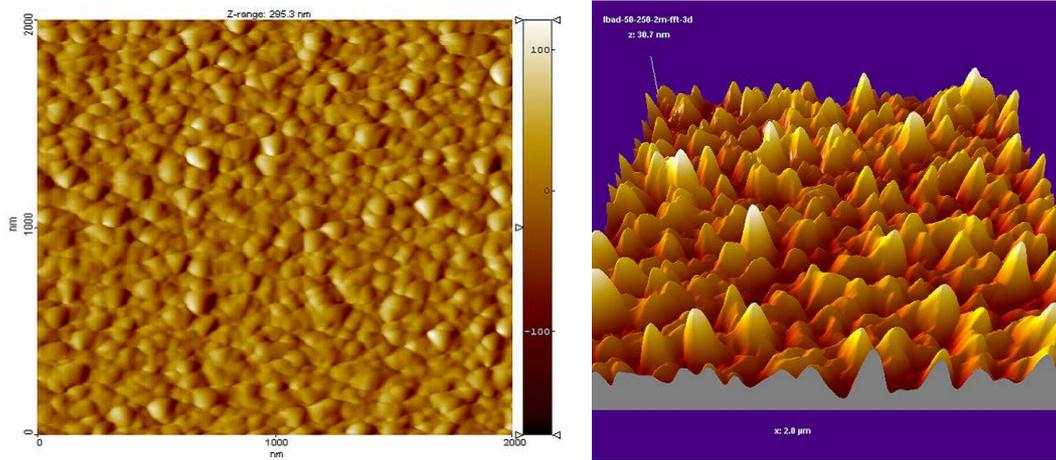


Figure 28 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250$  eV et  $J_i = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Les quatre échantillons ci-dessus confirment les observations faites à basse énergie : l'augmentation de la densité de courant induit une augmentation de la surface des îlots qui varie de  $(80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm})$  si  $J_i = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  à  $(150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm})$  si  $J_i = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . On observe également une augmentation irrégulière de la hauteur des îlots. Ce caractère irrégulier est toutefois plus prononcé avec  $E_i = 250$  eV puisque certains îlots semblent 2 fois plus haut que d'autres lorsque  $J_i = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

La mesure de la rugosité arithmétique donne des valeurs très proches de celles obtenues à basse énergie ( $R_a = 1,72 \text{ nm}$  si  $J_i = 5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $R_a = 1,89 \text{ nm}$  si  $J_i = 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $R_a = 2,41 \text{ nm}$  si  $J_i = 20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). La rugosité n'est pas tout à fait doublée lorsque la densité de courant atteint  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $R_a = 3,32 \text{ nm}$ ) mais la répartition des îlots de plus grande taille est plus aléatoire.

Cette étude montre que l'augmentation de la quantité d'ions qui arrivent sur la surface de l'échantillon pendant le dépôt favorise le regroupement des grains sous la forme d'îlots pyramidaux dont la taille augmente en même temps que la densité du courant d'ions. Ce phénomène est confirmé par la figure 29 qui représente l'écart entre les hauteurs maximale et minimale mesurées sur une surface de  $25 \mu\text{m}^2$ .

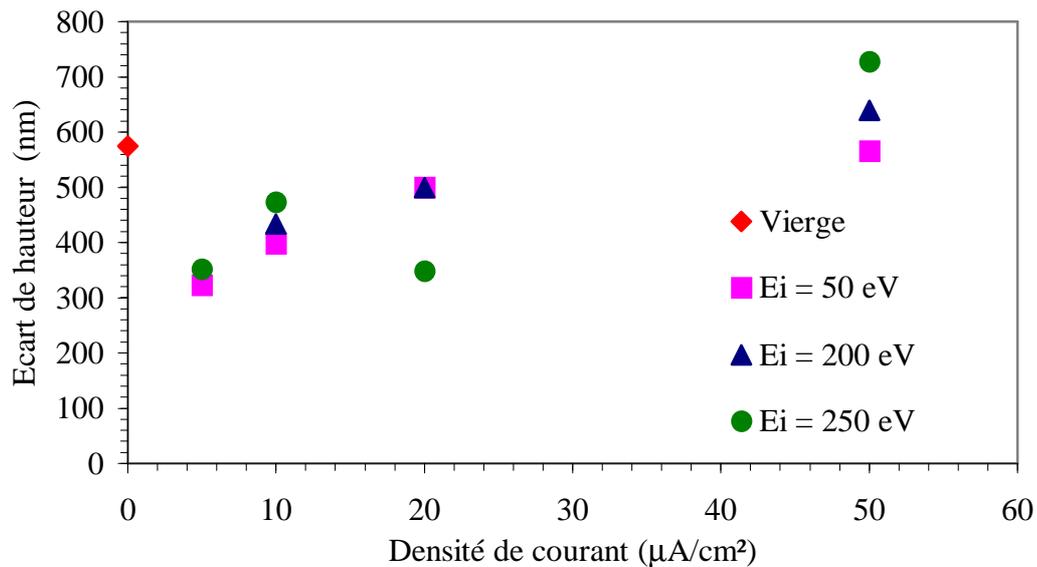


Figure 29 : Ecart entre hauteur maximale et minimale, mesurées en AFM sur une surface de  $25 \mu\text{m}^2$ , en fonction de la densité de courant du faisceau d'ions

Avec une faible densité de courant ( $J_i = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), l'écart de taille entre les sommets des îlots et les creux sur un même échantillon est proche de 350 nm quelle que soit la valeur de l'énergie des ions. Cet écart croît en même temps que la densité de courant et il devient simultanément dépendant de l'énergie des ions. L'augmentation de la densité de courant induit une augmentation du nombre de collisions ions/atomes. Durant ces collisions, l'énergie des ions est transmise aux atomes d'argent qui ont la possibilité de diffuser en surface pour former des îlots. Si l'énergie des ions est plus grande, l'énergie récupérée par les atomes est plus importante ce qui implique une augmentation des phénomènes de diffusion. On obtient ainsi des îlots de plus en plus haut selon la valeur de l'énergie.

Par rapport à l'écart de hauteur maximum entre îlots mesuré sur une surface non assistée (565 nm) avec une rugosité arithmétique égale à 2,43 nm, l'utilisation de l'assistance permet d'obtenir une microstructure avec une rugosité arithmétique semblable mais avec des écarts entre hauteurs maximale et minimale plus faibles pour  $E_i < 200 \text{ eV}$  et des surfaces d'îlots beaucoup plus grandes. Quelle que soit l'énergie des ions, on obtient ainsi une microstructure densifiée pour des densités de courants d'ions inférieures à  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Au-delà de cette valeur, la rugosité des dépôts croît, tout comme les écarts entre hauteurs maximale et minimale. On obtient alors une microstructure densifiée mais dont la surface est chaotique.

L'énergie attribuée aux atomes par l'intermédiaire des collisions ions/atomes semble influencer la densité de surface de la couche mince uniquement lorsque la densité de courant des ions est importante. Dans l'étude suivante, nous allons donc analyser le rôle de l'énergie des ions qui participent aux bombardements ioniques.

#### IV. D. Etude d'imagerie par A.F.M en fonction de l'énergie des ions pour deux densités de courant de faisceau d'ions constantes.

Dans cette étude, nous avons voulu observer l'influence de l'énergie des ions argon du faisceau d'assistance sur la microstructure de la couche d'argent déposée par IBAD. Nous avons réalisé deux séries de dépôts à densité de courant constante :

- Une première série avec une faible densité de courant :  $j_i = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ;
- Une seconde série avec une densité de courant plus importante :  $j_i = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Dans les deux cas, le dépôt d'argent est assisté sur toute l'épaisseur.

L'étude avec la série n°1 a été réalisée en faisant varier l'énergie des ions de 50 eV à 1000 eV. Les figures 30, 31, 32, 33, 34 et 35 représentent les images AFM en 2 dimensions et en 3 dimensions (après traitement par transformée de Fourier) de cette série avec respectivement une énergie égale à 50 eV, 150 eV, 250 eV, 500 eV, 750 eV et 1000 eV. Les observations ont été faites sur une surface de  $4 \mu\text{m}^2$ .

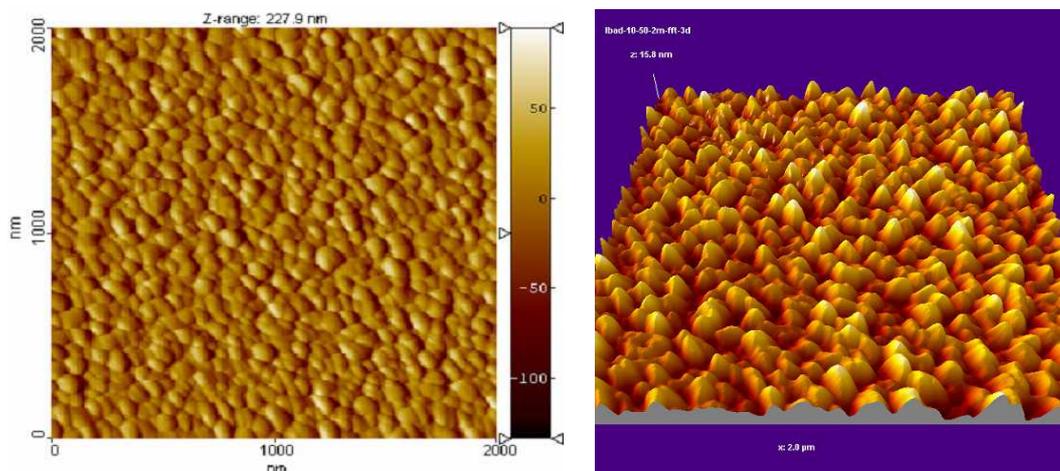


Figure 30 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50 \text{ eV}$  et  $J_i = 10 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ ).

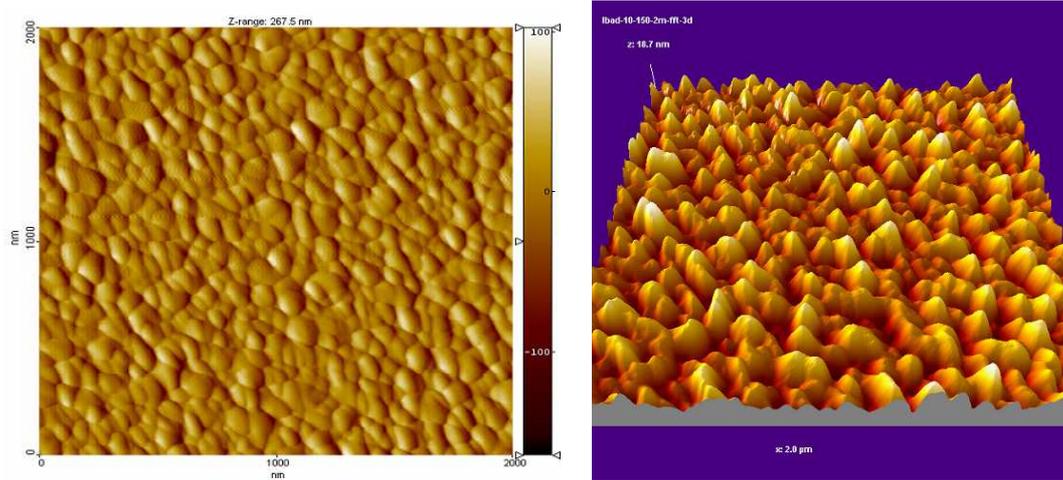


Figure 31 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 150$  eV et  $J_i = 10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

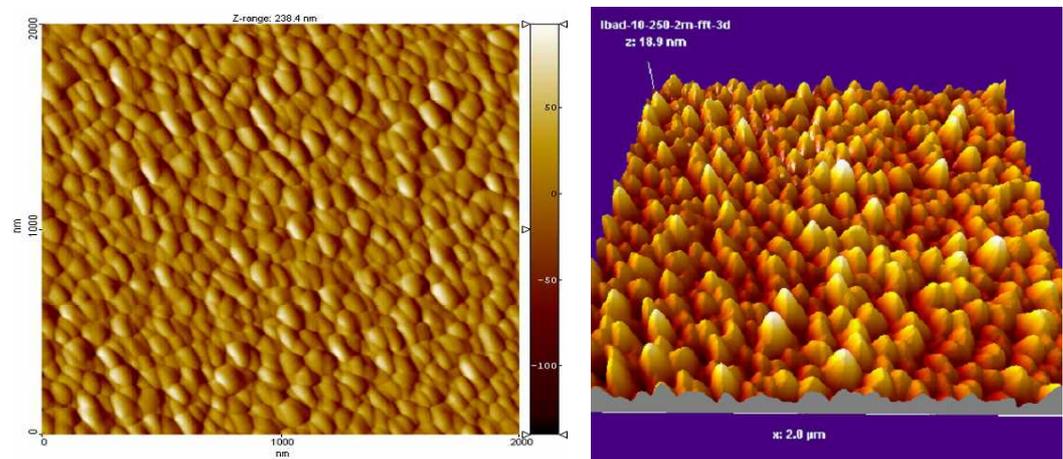


Figure 32 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250$  eV et  $J_i = 10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

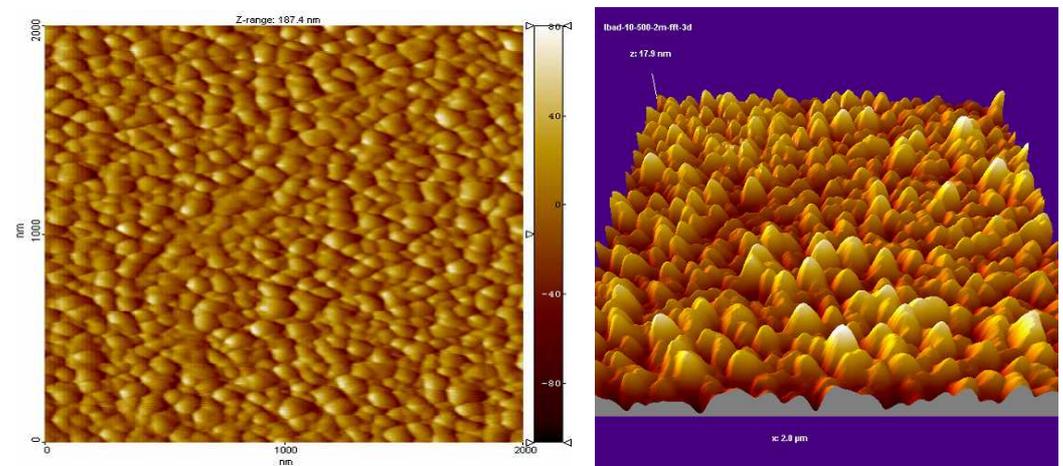


Figure 33 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 500$  eV et  $J_i = 10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

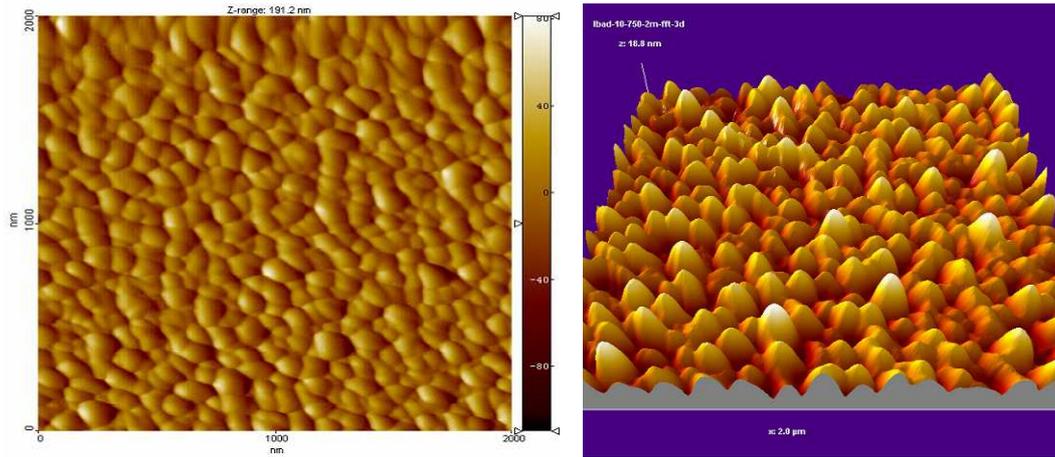


Figure 34 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 750 \text{ eV}$  et  $J_i = 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

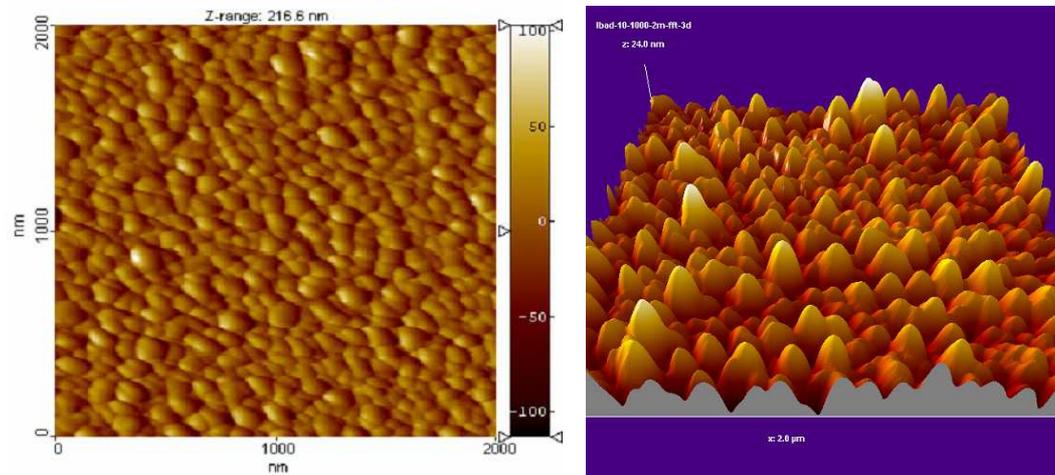


Figure 35 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 1 \text{ keV}$  et  $J_i = 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

L'augmentation de l'énergie des ions entre 50 eV et 500 eV ne modifie pratiquement pas la taille des îlots dont la surface varie entre  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  et  $150 \times 150 \text{ nm}^2$ . Ceux-ci ont pratiquement tous la même taille et la même forme pyramidale. Au delà d'une énergie des ions égale à 500 eV et plus, la croissance des îlots devient plus irrégulière : le volume de certains augmente et la répartition est chaotique, notamment à 1 keV, avec des zones contenant plusieurs îlots de grande taille et des zones contenant des îlots de taille plus petite.

La mesure de la rugosité arithmétique donne des valeurs très proches dans pratiquement tous les cas :  $R_a = 1,89 \text{ nm}$  si  $E_i = 50 \text{ eV}$ ,  $R_a = 2,05 \text{ nm}$  si  $E_i = 150 \text{ eV}$ ,  $R_a = 2,07 \text{ nm}$  si  $E_i = 250 \text{ eV}$ ,  $R_a = 2,11 \text{ nm}$  si  $E_i = 500 \text{ eV}$ ,  $R_a = 2,10 \text{ nm}$  si  $E_i = 750 \text{ eV}$ . La rugosité augmente seulement lorsque  $E_i = 1 \text{ keV}$  ; on obtient  $R_a = 2,49 \text{ nm}$ . A l'exception de

cette valeur, toutes les rugosités observées sont inférieures à la rugosité de la surface d'un dépôt non assisté.

Cette première étude montre que l'énergie, excepté à 1 keV, joue un rôle limité dans la croissance des îlots qui restent sensiblement de la même taille. Ce phénomène est vraisemblablement lié à la réduction de la taille des grains observé par Huang *et al.* [16]. Les atomes acquièrent plus d'énergie lorsque l'énergie des ions augmente mais, étant de taille plus petite, le regroupement des grains ne produit pas d'îlots de plus grande taille.

L'étude suivante avec la série n°2 ( $J_i = 50\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) a été réalisée en faisant varier l'énergie des ions de 10 eV à 250 eV. Les figures 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42 et 43 représentent les images AFM en 2 dimensions et en 3 dimensions (après traitement par transformée de Fourier) de cette série avec respectivement une énergie égale à 10 eV, 50 eV, 100 eV, 125 eV, 150 eV, 175 eV, 200 eV et 150 eV. Les observations ont été faites sur une surface de  $4\mu\text{m}^2$ .

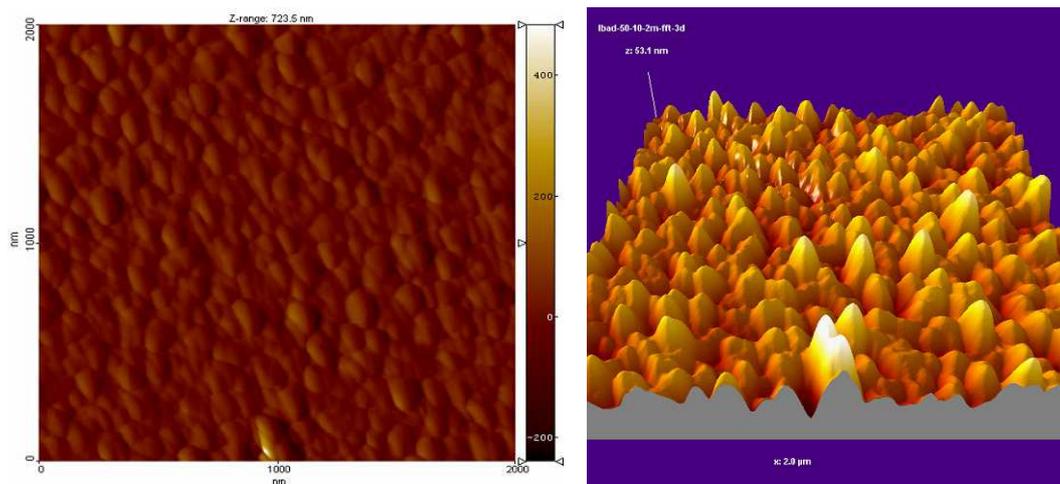


Figure 36 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 10\text{ eV}$  et  $J_i = 50\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

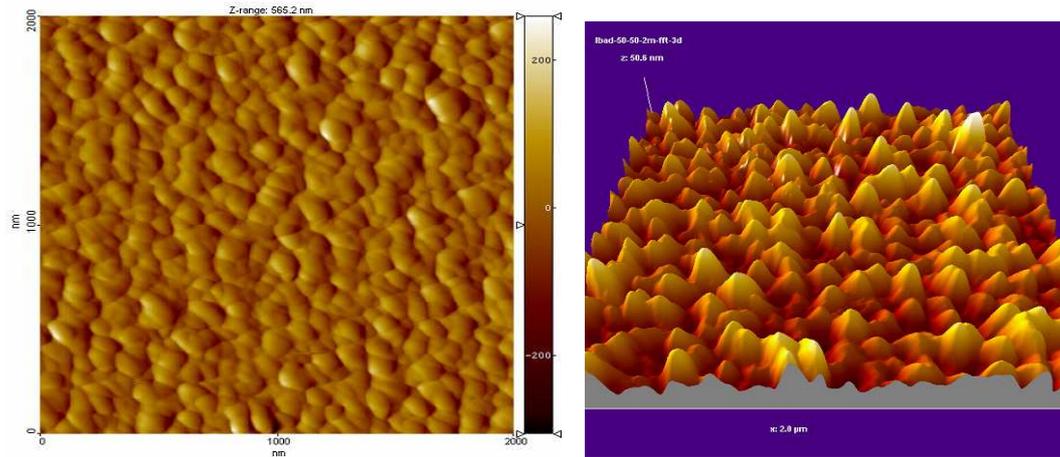


Figure 37 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 50$  eV et  $J_i = 50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

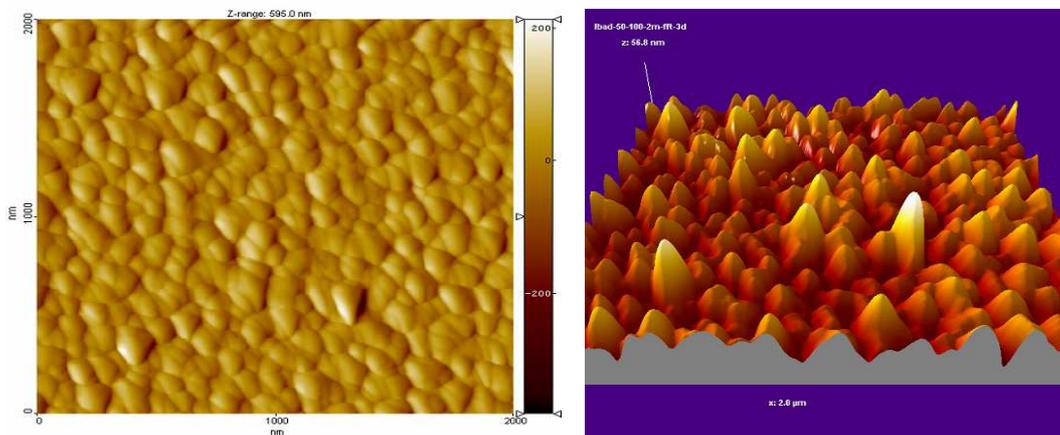


Figure 38 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 100$  eV et  $J_i = 50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

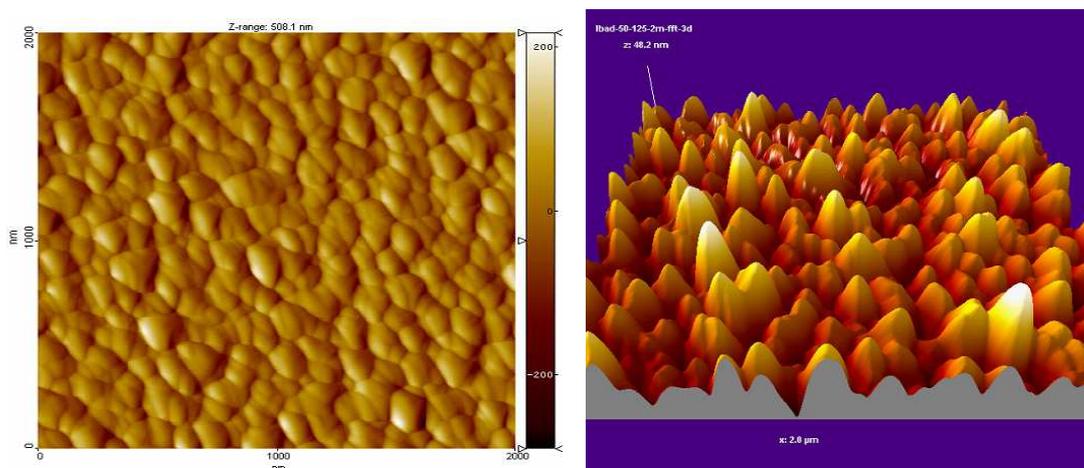


Figure 39 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 125$  eV et  $J_i = 50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

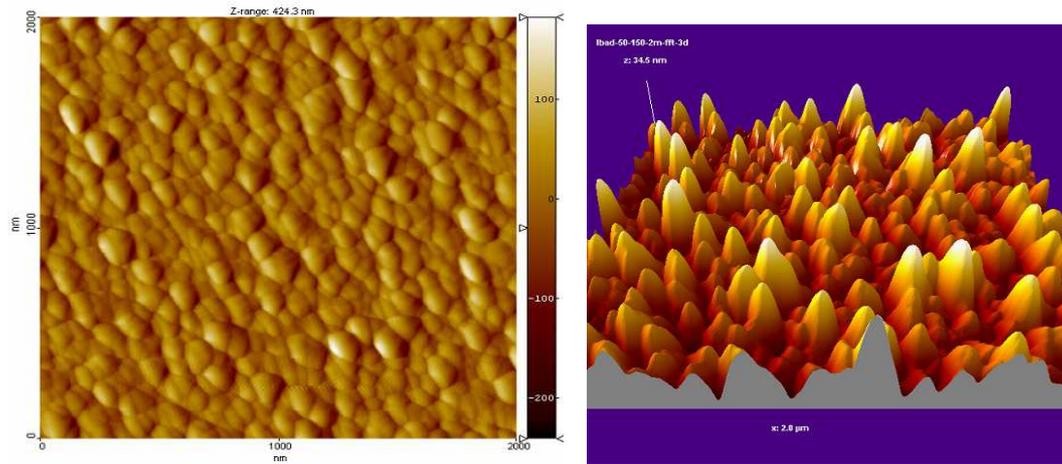


Figure 40 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 150$  eV et  $J_i = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

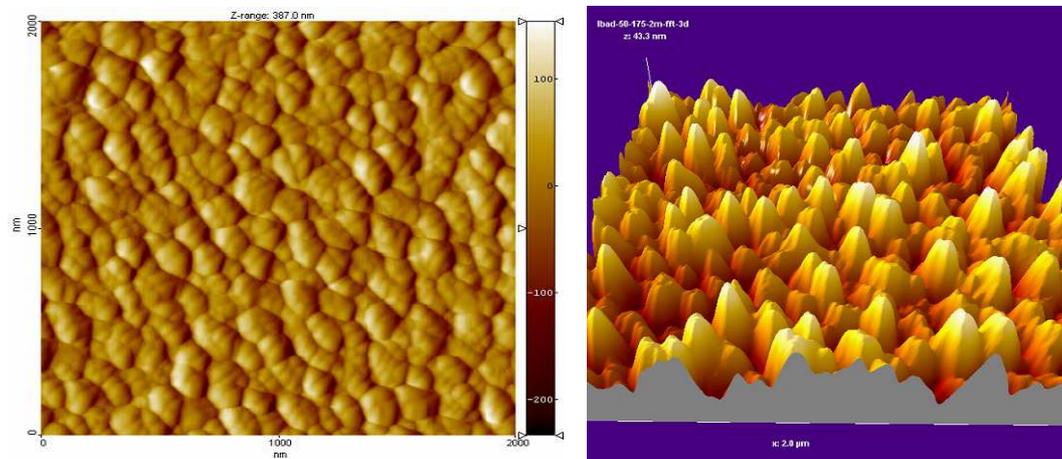


Figure 41 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 175$  eV et  $J_i = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

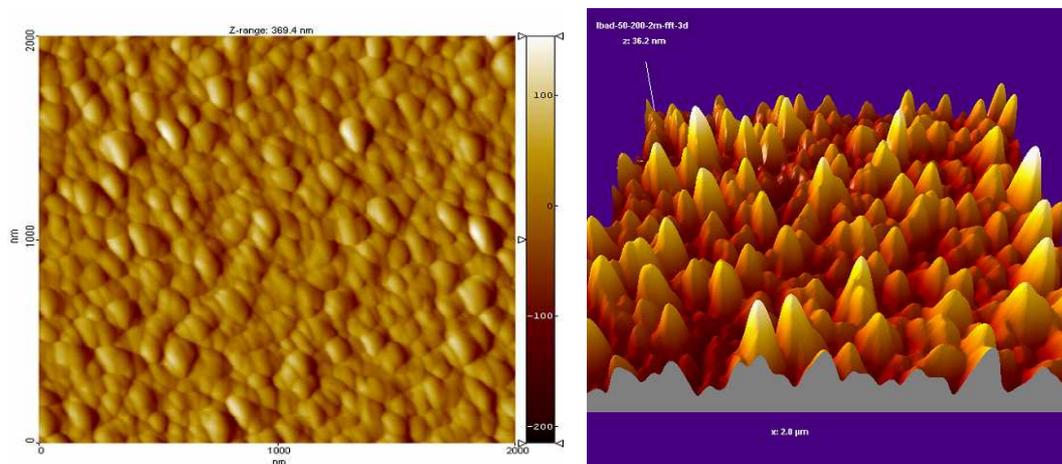


Figure 42 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 200$  eV et  $J_i = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

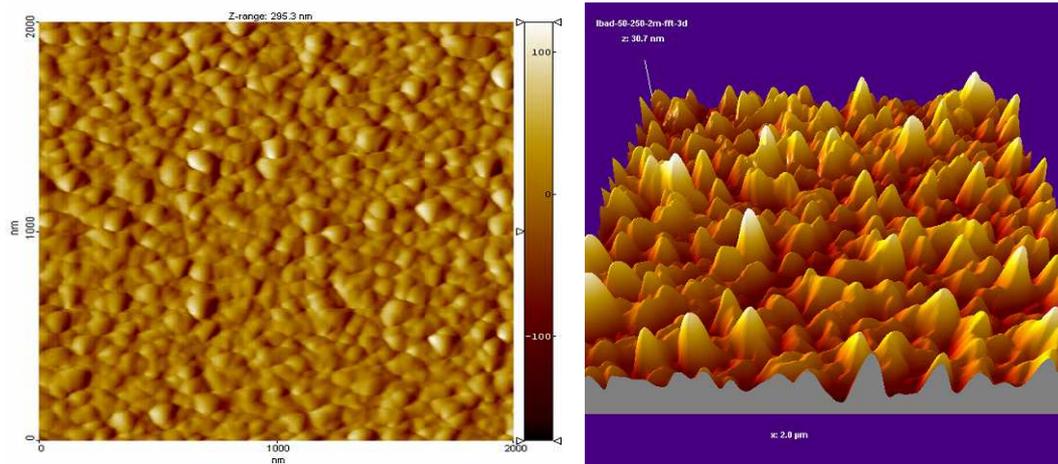


Figure 43 : Image A.F.M. d'un dépôt d'argent assisté par faisceau d'ions argon ( $E_i = 250 \text{ eV}$  et  $J_i = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Toutes les images AFM montrent des surfaces contenant des zones avec des îlots de grande taille et des zones avec des îlots de taille plus petite. On note cependant que la quantité d'îlots de grande taille augmente avec l'énergie des ions. Dans tous les cas, la base des îlots est voisine de  $150 \times 150 \text{ nm}^2$  comme le montre la figure 44.

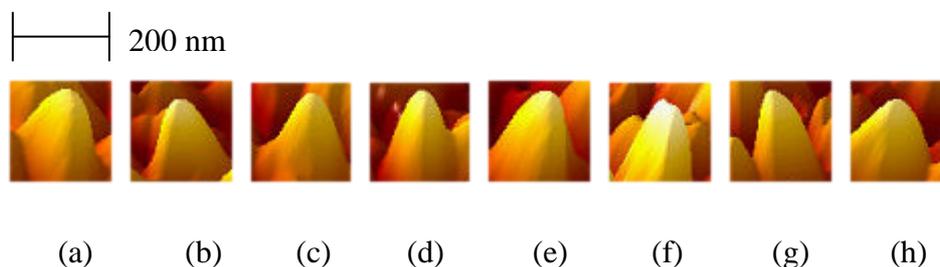


Figure 44 : Image AFM en 3D d'un îlot lorsque l'énergie des ions est égale à 10 eV (a), 50 eV (b), 100 eV (c), 125 eV (d), 150 eV (e), 175 eV (f), 200 eV (g) et 250 eV (h).

La mesure de la rugosité arithmétique sur cette étude ( $J_i = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) donne des valeurs plus importantes que dans l'étude précédente ( $J_i = 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) :  $R_a = 3,23 \text{ nm}$  si  $E_i = 10 \text{ eV}$ ,  $R_a = 4,84 \text{ nm}$  si  $E_i = 50 \text{ eV}$ ,  $R_a = 4,37 \text{ nm}$  si  $E_i = 100 \text{ eV}$ ,  $R_a = 4,63 \text{ nm}$  si  $E_i = 125 \text{ eV}$ ,  $R_a = 3,47 \text{ nm}$  si  $E_i = 150 \text{ eV}$ ,  $R_a = 3,47 \text{ nm}$  si  $E_i = 175 \text{ eV}$ ,  $R_a = 3,12 \text{ nm}$  si  $E_i = 200 \text{ eV}$  et  $R_a = 2,94 \text{ nm}$  si  $E_i = 250 \text{ eV}$ . Ces rugosités sont toutes supérieures à la rugosité arithmétique calculée sur la surface d'un dépôt non assisté.

Ces observations confirment la conclusion faite dans le paragraphe IV.C où nous avons observé que l'effet de l'augmentation de l'énergie sur la taille des îlots (rugosité plus élevée) est observé avec une forte densité de courant d'ions.

**Ecart de hauteur (nm)**

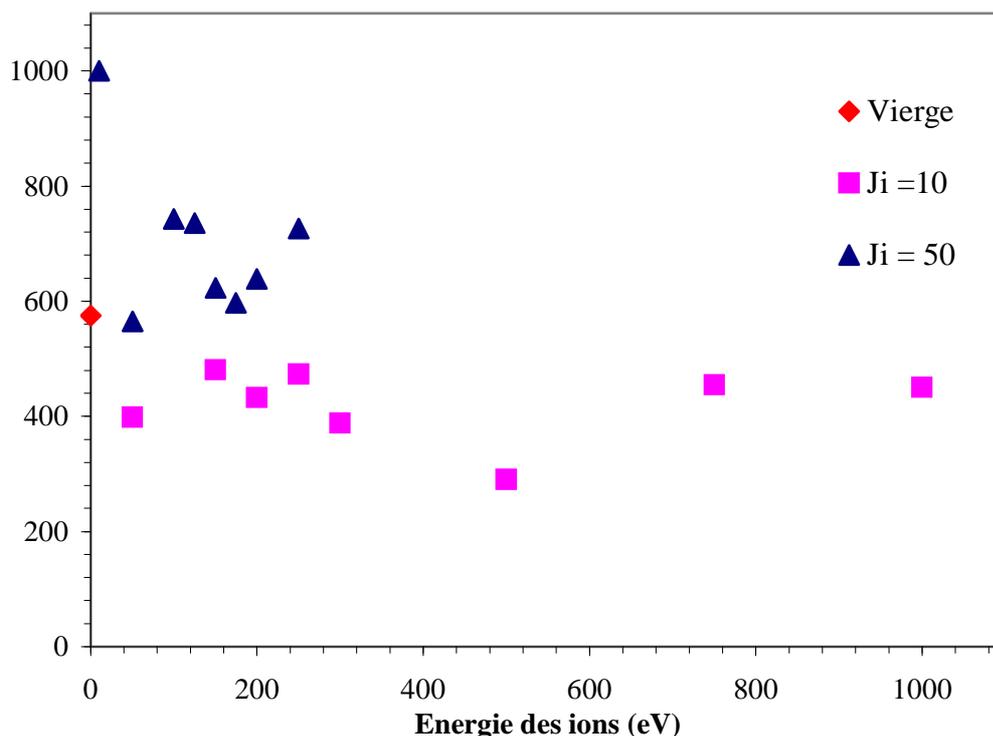


Figure 45 : Ecart entre hauteur maximale et minimale, mesurées en AFM sur une surface de  $25 \mu\text{m}^2$ , en fonction de l'énergie des ions (la densité de courant est exprimée en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Nous avons représenté sur la figure 45, l'écart entre les hauteurs maximale et minimale en fonction de l'énergie des ions du faisceau d'assistance. Lorsque la densité de courant du faisceau est faible, cet écart reste constant, quelle que soit l'énergie des ions, et inférieur à l'écart observé avec une structure non assistée. Avec une densité de courant importante, l'écart semble rester stable en fonction de l'énergie mais il est supérieur à celui observé avec une structure non assistée. Dans les deux études, on a obtenu une microstructure plus dense que celle observée sur la surface d'un dépôt non assisté mais l'augmentation de la densité de courant du faisceau d'ions favorise l'apparition d'irrégularités à la surface des dépôts.

En conclusion, on peut affirmer que la densité du courant du faisceau d'ions est le paramètre qui influe le plus sur la qualité et sur la régularité du dépôt assisté. Avec des densités de courant inférieures à  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , les grains s'agglutinent entre eux et forment des îlots réguliers. Le dépôt obtenu est plus dense qu'un dépôt non assisté et sa surface est plus régulière. L'utilisation de densité de courant plus élevée permet également de densifier le dépôt mais les îlots formés sont plus hauts et la surface du dépôt est donc irrégulière.

La variation de l'énergie des ions a moins d'influence sur la régularité du dépôt. Lorsque l'énergie des ions augmente, les atomes d'argent qui collisionnent avec les ions reçoivent davantage d'énergie, ce qui favorise les phénomènes de diffusion des atomes à la surface du dépôt. La taille des îlots formés par les grains devrait donc être plus grande. Ce n'est pas le cas car la taille des grains diminue avec l'énergie ce qui provoque une diminution de la taille des îlots. On observe une augmentation de la taille des îlots seulement à partir d'une certaine densité de courant d'ions.

Les meilleurs dépôts seront obtenus avec des densités de courant d'ions inférieures à  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et des énergies inférieures à 200 eV. Ces dépôts optimums sont caractérisés par :

- Une faible rugosité :  $Ra_{\text{moy}} = 2\text{nm}$
- Un faible écart entre la hauteur maximum et minimum des grains :  $\epsilon_{\text{moy}} = 440\text{nm}$
- L'absence de zones de démouillage
- Une uniformité dans répartition des îlots de grains et de leur géométrie structurelle

A partir de ces résultats, nous allons réaliser des DELOs utilisant une couche protectrice en argent déposée par IBAD.

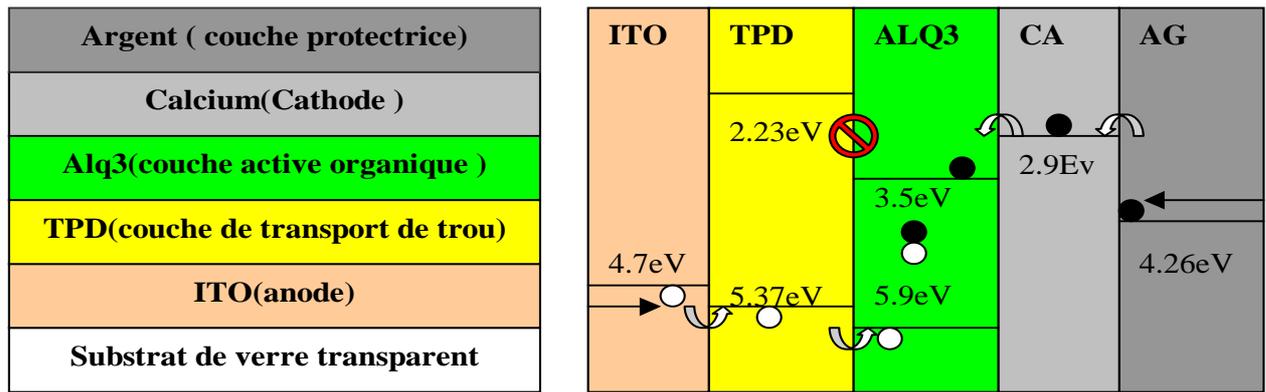
## V. Réalisation de diodes électroluminescentes utilisant une couche de protection en argent sur la cathode.

L'étude réalisée au paragraphe III de ce chapitre a montré que l'utilisation de l'argent comme matériau pour réaliser la cathode de diodes électroluminescentes ne donnait aucun résultat reproductible. Les observations par imagerie AFM réalisées ensuite sur les dépôts d'argent assistés par faisceau d'ions ont montré que l'action principale du faisceau était de densifier la couche déposée. Nous avons donc réalisé des diodes électroluminescentes utilisant une cathode en calcium sur laquelle nous avons déposé une couche d'argent dont le but est de protéger la cathode de l'atmosphère extérieure.

### V. A. Structure des diodes électroluminescentes

Les diodes sont constituées d'une anode en ITO sur laquelle nous avons déposé une couche de 40 nm d'épaisseur de TPD puis une couche de 60 nm d'épaisseur d'Alq<sub>3</sub>. La cathode est réalisée avec une couche de calcium. Le passage à l'air ambiant des structures pendant leur réalisation est un des facteurs susceptibles d'amener de l'oxygène au sein des diodes. C'est pour limiter ce phénomène que nous avons supprimé la couche d'injection de trous en PEDOT-PSS. Celle-ci, dans le cas des diodes réalisées au paragraphe III, était déposée à la tournette à l'air libre. Ces mêmes diodes utilisaient une couche de transport de trous en  $\alpha$ -NPB. Nous avons remplacé ce matériau par le TPD afin de limiter les phénomènes de court-circuits induits par l'état de surface de l'ITO. Les travaux effectués aux sein du laboratoire ont montré que ce matériau était relativement résistif [18].

Le schéma de bandes de nos structures est représenté sur la figure 46. On constate notamment que la barrière de potentiel de 1,27 eV entre la couche de TPD et la couche d'Alq<sub>3</sub> permet de confiner les électrons dans la couche émettrice.



Structure de la diode ITO/TPD/Alq3/Ca /Ag

Schéma de bande de la diode ITO/TPD/Alq3/Ca /Ag

Figure 46 : Schéma de bandes des DELOs utilisant une couche protectrice en argent

La cathode est réalisée en Calcium puis on dépose par évaporation, assistée ou non par un faisceau d'ions, une couche d'argent de 100 nm d'épaisseur. Toutes les couches (inorganiques et organiques) sont réalisées sous vide et un sas étanche est utilisé pour déplacer les échantillons d'une enceinte à l'autre.

Les figures 47 et 48 représentent les caractérisations optoélectroniques de plusieurs structures identiques (ITO / TPD/ Alq3 / Ca / Ag) utilisant une couche de protection d'Argent déposée sans assistance ionique. Les deux figures montrent que les résultats obtenus avec les différentes DELOs sont reproductibles.

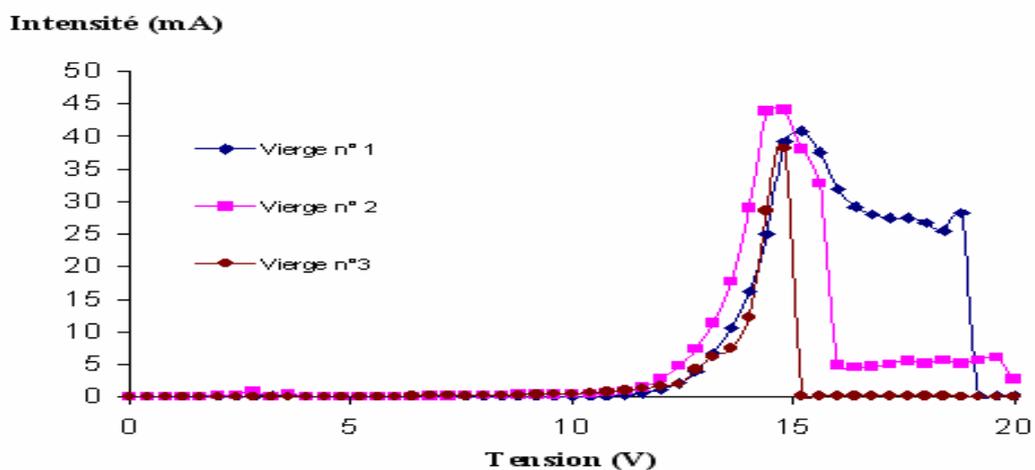


Figure 47 : Reproductibilité des caractéristiques  $I = f(V)$  des DELOs de 7,1mm<sup>2</sup>

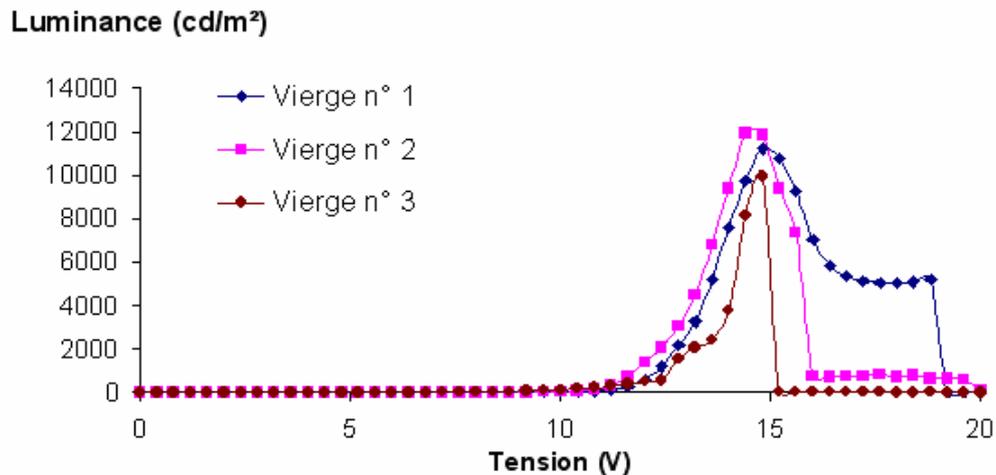


Figure 48 : Reproductibilité des caractéristiques  $L = f(V)$  des DELOs de 7,1mm<sup>2</sup>

La couche mince de Calcium, utilisée comme cathode, joue aussi le rôle de couche tampon entre la couche mince organique d'Alq3 et la couche mince d'Argent. Dans cette configuration, nous avons pu éliminer les problèmes de reproductibilité liés à la diffusion de l'Argent au sein de la couche mince organique d'Alq3.

#### V. B. Etude des structures avec une tension de fonctionnement constante.

Nous avons réalisé des caractérisations optoélectroniques en fonction du temps afin d'évaluer les bienfaits de la couche d'argent protectrice sur la durée de vie de nos structures. Toutes les mesures ont été faites à l'air libre. L'étude avec des DELOS utilisant une cathode en argent (dans le cas où les diodes fonctionnaient) ont montré que les meilleurs résultats étaient obtenus lorsque le dépôt de la couche d'argent était assisté sur les zones 1 et 2. Nous avons donc réalisé deux structures différentes utilisant une couche d'argent protectrice :

- La première utilisait une couche non assistée ;
- La seconde utilisait une couche assistée sur les zones 1 et 2 (33→100 nm).

Le faisceau d'ions  $Ar^+$  utilisé pour l'assistance avait une densité de courant égale à 25  $\mu A/cm^2$  et l'énergie des ions était égale à 175 eV. Les mesures ont été faites en appliquant une tension constante continue égale à 10,8 V aux bornes des diodes pendant une durée de 12 h. La figure 49 représente la luminance visuelle des structures en fonction du temps de fonctionnement.

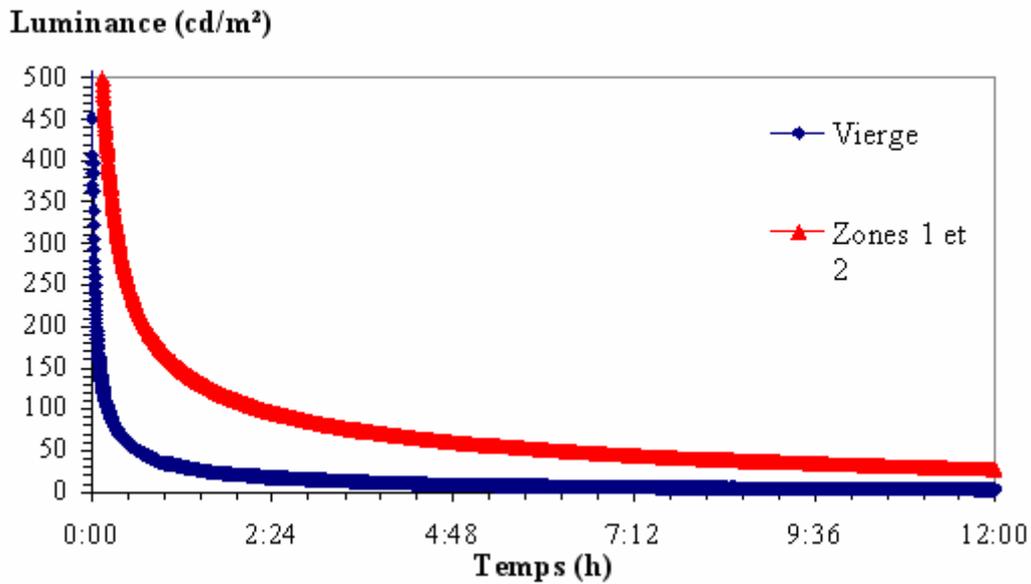


Figure 49 : Luminance visuelle en fonction du temps de fonctionnement des DELOs utilisant une couche d'argent protectrice sur la cathode pour une tension constante  $V = 10,8 \text{ V}$

Les luminances visuelles initiales ne sont pas identiques :  $L_v = 3300 \text{ cd/m}^2$  avec une structure assistée et  $L_v = 530 \text{ cd/m}^2$  avec une structure vierge. Dans les deux cas, la luminance des structures chute rapidement mais la décroissance est plus rapide avec une structure utilisant une couche d'argent non assistée. L'assistance de la couche d'argent sur les zones 1 et 2 permet de conserver une luminance plus importante au bout de 12 h. En effet, la luminance initiale est divisée par un facteur 110 avec une couche assistée ( $L_v = 30 \text{ cd/m}^2$ ) alors que l'on mesure une luminance de  $3 \text{ cd/m}^2$  au bout de 12 h avec une structure vierge (soit la luminance initiale divisée par un facteur 176).

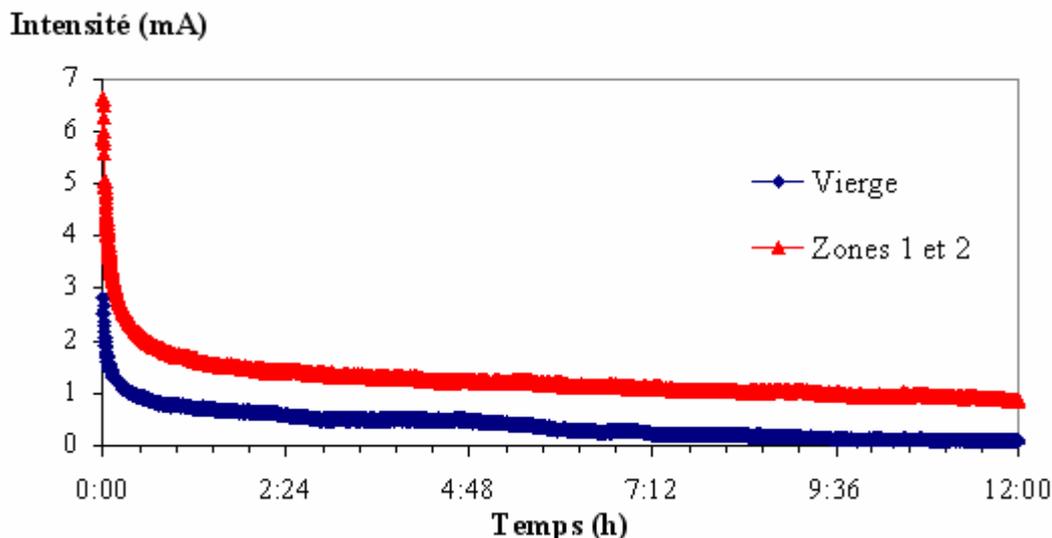


Figure 50 : Intensité du courant en fonction du temps de fonctionnement des DELOs utilisant une couche d'argent protectrice sur la cathode pour une tension constante  $V = 10,8 \text{ V}$

Durant la première heure, le courant dans les structures varie fortement, puis sa décroissance se stabilise (Figure 50). L'intensité initiale est plus importante dans les structures utilisant une cathode assistée sur les zones 1 et 2 :  $I_0 = 6,5 \text{ mA}$  avec une couche d'argent assistée et  $I_0 = 2,8 \text{ mA}$  avec une cathode non assistée. Ce phénomène peut s'expliquer par la qualité du contact ohmique avec la possibilité de la retro diffusion d'ions d'argent dans la couche de calcium suite à leurs collisions avec les atomes du faisceau d'assistance et peuvent ainsi diffuser plus profondément au sein des couches déjà déposées.

Après une heure de fonctionnement, l'intensité va ensuite décroître plus lentement, notamment dans le cas de la diode utilisant une couche d'argent assistée. Durant les 11 dernières heures du test, l'intensité est divisée par 2 avec une couche d'argent assistée ( $I$  varie de  $1,7 \text{ mA}$  à  $0,86 \text{ mA}$ ) alors qu'elle est divisé par 7 dans le cas d'une couche non assistée pour être pratiquement nulle à la fin du test ( $I$  varie de  $0,75 \text{ mA}$  à  $0,09 \text{ mA}$ ).

Dans les deux cas, la chute d'intensité est liée à la dégradation des structures durant leur fonctionnement. Les variations d'intensité peuvent expliquer les variations de luminance : moins de porteurs injectés provoquent une baisse du nombre de recombinaisons radiatives. La réalisation sous vide de toutes les couches composant les DELOs a permis de limiter la présence de molécules d'oxygène et d'eau au sein de nos structures. Cela a permis

aux deux structures de fonctionner pendant toute la durée du test. On constate cependant que l'utilisation d'une couche protectrice assistée permet d'améliorer les performances des DELOs. L'assistance permet de densifier la couche déposée : celle-ci résiste mieux aux phénomènes qui accompagnent l'échauffement des structures pendant leur fonctionnement.

### V. C. Etude des structures avec une intensité de fonctionnement constante.

L'étude précédente a montré que l'intensité chutait au cours du temps si on appliquait une tension constante aux structures. Nous avons donc refait cette étude en fixant la valeur de l'intensité dans nos structures afin que celles-ci subissent le même échauffement et donc si possible les mêmes dégradations au cours du temps. Le programme informatique, qui pilotait le test de durée de vie, augmentait ou diminuait la tension appliquée aux diodes pendant le test afin de conserver une intensité constante. Nous avons également fait l'étude en faisant varier l'énergie des ions argon utilisés pour assister le dépôt sur les zones 1 et 2.

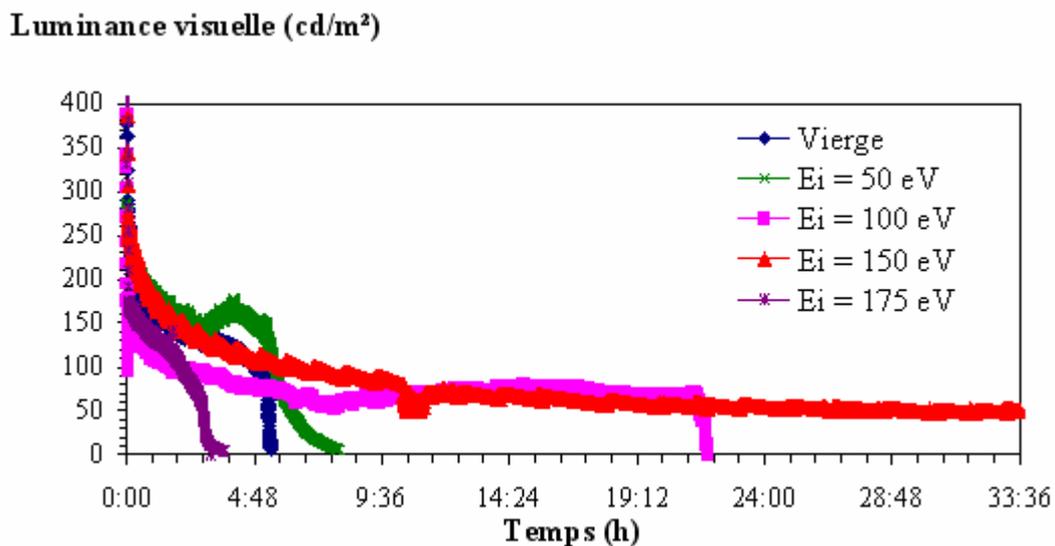


Figure 51 : Luminance visuelle en fonction du temps de fonctionnement des DELOs utilisant une couche d'argent protectrice sur la cathode pour une intensité constante  $I = 0,8$  mA

La densité du faisceau d'ions utilisé pour l'assistance des zones 1 et 2 des couches d'argent était égale à  $26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Nous avons fixé une intensité constante égale à  $0,8$  mA pour toute la durée des tests de nos DELOs. Comme dans l'étude précédente, on constate que la luminance initiale chute très vite pour toutes les diodes. Cette décroissance est ensuite plus

lente jusqu'au moment où la diode est totalement dégradée et que la luminance chute brutalement. La dégradation des structures au cours du temps est la cause principale de ce phénomène.

La durée de vie d'une structure classique avec une couche d'argent protectrice non assistée est voisine de 5 h. L'assistance du dépôt d'argent permet d'augmenter la durée de vie des structures lorsque l'énergie des ions varie de 50 eV (environ 8 h) à 150 eV (> 3 jours) puis on observe l'effet inverse lorsque l'énergie est égale à 175 eV avec des structures dont la durée de vie est limitée à moins de 4 h. Lorsque l'énergie des ions du faisceau est faible, ceux-ci sont freinés plus rapidement par les collisions successives qu'ils ont avec les atomes d'argent. La densification est moins efficace, et le nombre de porosités présentes dans la couche d'argent est plus important.

Plus l'énergie des ions est importante, plus la densification par le faisceau des zones 1 et 2 de la couche d'argent est efficace. Il y a cependant un point négatif car plus l'énergie des ions est importante, plus les atomes d'argent vont acquérir de l'énergie susceptible de leur permettre de diffuser à travers la zone 3, puis à travers la couche de calcium pour atteindre ensuite la couche d'Alq3.

Ce phénomène peut expliquer la diminution de durée de vie des structures utilisant une couche d'argent assistée avec des ions d'énergie égale à 175 eV. En effet, la diffusion de l'argent jusqu'aux couches organiques peut générer des sites de recombinaisons non-radiatives au sein de la couche émettrice contribuant ainsi à une diminution de la luminance. Simultanément ces atomes d'argent peuvent induire des chemins préférentiels pour le passage des porteurs dans les couches organiques. L'intensité dans les structures était constante, on peut imaginer qu'il y ait un échauffement plus important le long de ces chemins préférentiels conduisant à une dégradation de la couche organique dans ces zones pendant le fonctionnement.

Dans le cas de l'étude présentée au paragraphe (V. B.) précédent, les structures utilisant une couche assistée à 175 eV ont fonctionné pendant 12 h. L'étude a été faite avec une tension appliquée constante et les caractéristiques  $I = f(t)$  ont montré une chute de l'intensité au cours du temps. Cette chute d'intensité s'accompagne évidemment d'une diminution de l'échauffement local, ce qui explique la durée de vie plus importante des structures.

La figure 52 représente pour une intensité constante  $I = 0,8\text{mA}$ , les caractéristiques  $V = f(t)$  de nos DELOs en fonction de l'énergie utilisée pour l'assistance. La dégradation des structures s'accompagne généralement d'une augmentation de la résistivité des DELOs. Ce phénomène est clairement visible lors du tracé des caractéristiques  $I=f(V)$ . Lorsqu'une structure est totalement dégradée, le courant qui peut augmenter jusqu'à plusieurs mA pendant le bon fonctionnement de la diode, chute ensuite à quelques  $\mu\text{A}$  après sa destruction, ceci même si la tension appliquée augmente toujours (voir Figure 54 dans l'étude suivante).

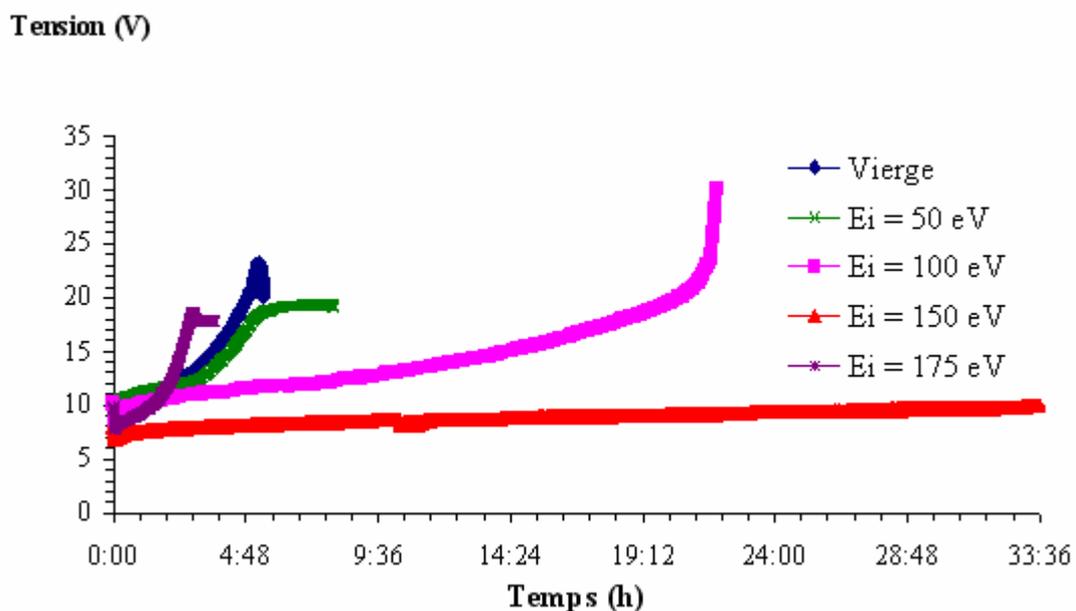


Figure 52 : Tension appliquée en fonction du temps de fonctionnement des DELOs utilisant une couche d'argent protectrice sur la cathode

Dans le cas des structures qui se dégradent rapidement (vierge,  $E_i = 50\text{ eV}$  et  $E_i = 175\text{ eV}$ ), la tension appliquée aux structures et nécessaire pour maintenir une intensité de  $0.8\text{ mA}$  dans ces DELOs, augmente rapidement. Pour la structure utilisant une couche d'argent assistée à  $100\text{ eV}$ , la tension croît moins vite car la diode se dégrade plus lentement au cours de son fonctionnement. La dégradation s'accélère sur la fin, ce phénomène s'accompagne d'une augmentation rapide de la tension appliquée aux DELOs. La structure utilisant une couche d'argent assistée à  $150\text{ eV}$  se dégrade beaucoup plus lentement ; Ceci est clairement visible sur la figure 52 qui montre une caractéristique  $V = f(t)$  des DELOs faiblement croissante.

L'intensité étant constante dans toutes les structures, le tracé de la caractéristique rendement visuel en fonction du temps est similaire au tracé de luminance (Figure 53).

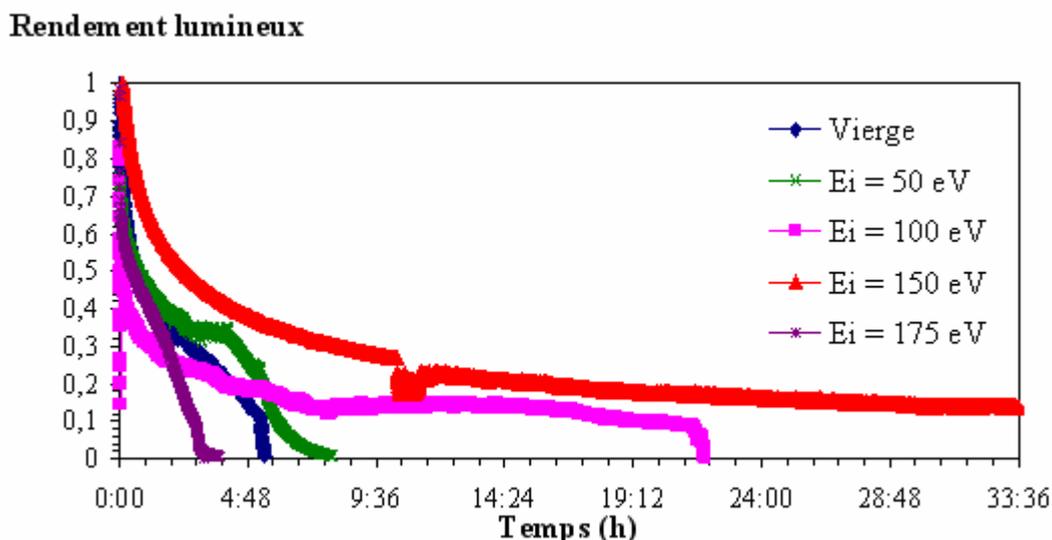


Figure 53 : Rendement visuel en fonction du temps de fonctionnement des DELOs utilisant une couche d'argent protectrice sur la cathode

L'étude de l'influence de l'énergie des ions du faisceau d'assistance permet donc de montrer que l'utilisation d'énergies faibles ( $E_i < 50$  eV) ne favorise pas une densification optimale de la couche d'argent au niveau des zones assistées. Pour des énergies comprises entre 100 eV et 150 eV, la densification est plus importante, ce qui augmente la durée de vie des DELOs. Au-delà de 175 eV, les bienfaits liés à la densification de la couche d'argent sont contrebalancés par une augmentation de la diffusion de l'argent jusqu'aux couches organiques induisant une dégradation rapide des DELOs pendant leur fonctionnement.

#### V. D. Etude des caractéristiques optoélectroniques des DELOs en fonction de l'énergie des ions du faisceau d'assistance.

Pour cette étude, les structures sont réalisées avec l'assistance du dépôt d'argent sur les zones 1 et 2. Les variations de l'énergie des ions du faisceau d'assistance lorsque celle-ci est faible (de 0 à 100 eV) ne semblent pas influencer sur les caractéristiques  $I = f(V)$  des structures (Figure 57). Les tensions seuil des diodes varient entre 12,2 V et 12,9 V. Les résistances série associées à ces structures sont également très proches (entre 60  $\Omega$  et 85  $\Omega$ ).

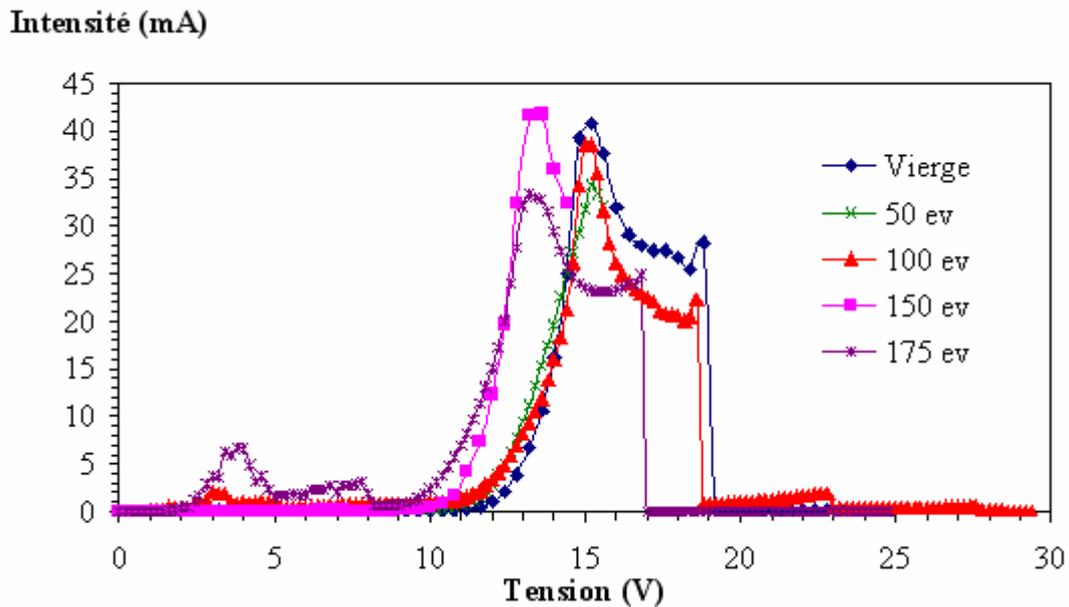


Figure 54 : Intensité des DELOs en fonction de la tension appliquée

On observe un décalage de la tension seuil vers les basses tensions lorsque l'énergie des ions du faisceau d'assistance est égale ou supérieure à 150 eV :  $V_s = 11,2$  V à 150 eV et  $V_s = 10,6$  V à 175 eV. Les résistances série restent toutefois assez proches des valeurs mesurées avec des énergies plus basses ( $R_s = 50$   $\Omega$  à 150 eV et  $R_s = 85$   $\Omega$  à 175 eV). Dans tous les cas, l'intensité maximale obtenue avant la dégradation de la diode est comprise entre 33 mA et 42 mA.

Parmigiani *et al.* [19] ont montré que la résistivité d'une couche d'argent déposée par IBAD augmentait lorsque l'énergie des ions du faisceau augmente. Les caractéristiques  $I = f(V)$  de nos structures devraient donc être décalées vers les tensions plus fortes lorsque l'énergie des ions du faisceau d'assistance augmente. Il faut cependant prendre en compte un autre phénomène : la diffusion des atomes d'argent au sein des autres couches peut croître avec l'énergie des ions du faisceau, ceux-ci transférant cette énergie aux atomes d'argent lors des diverses collisions entre atomes et ions.

Il est vraisemblable qu'une partie de ces atomes d'argent diffuse jusqu'aux couches organiques. Ces atomes vont améliorer l'injection des porteurs dans la couche d'Alq3 et vont donc limiter le régime de conduction intrinsèque généralement observé dans ce type de structures. Ce régime est observé lorsque la concentration des porteurs injectés est inférieure

à la concentration des porteurs intrinsèques [20] pour des tensions appliquées inférieures à  $V_s$ . Si l'injection des porteurs est améliorée, alors la tension seuil diminue.

Lorsque l'énergie des ions est faible, les phénomènes décrits ci-dessus sont minimisés et les caractéristiques  $I = f(V)$  ne vont pas être modifiées. Au delà d'une certaine énergie, il semble que le phénomène de diffusion des atomes d'argent devienne plus important que l'augmentation de la résistivité liée à l'assistance du dépôt.

L'influence de l'énergie des ions du faisceau d'assistance est beaucoup plus visible avec les caractéristiques  $L = f(V)$ . Avec des énergies inférieures à 50 eV, la luminance des structures reste stable (entre 10 000  $\text{cd/m}^2$  et 11 000  $\text{cd/m}^2$ ). La luminance visuelle maximale est obtenue avec des énergies comprises entre 100 eV et 150 eV :  $L_v = 16\ 000\ \text{cd/m}^2$ . Avec une énergie de 175 eV, la luminance maximale chute drastiquement à 5000  $\text{cd/m}^2$  (Figure 55).

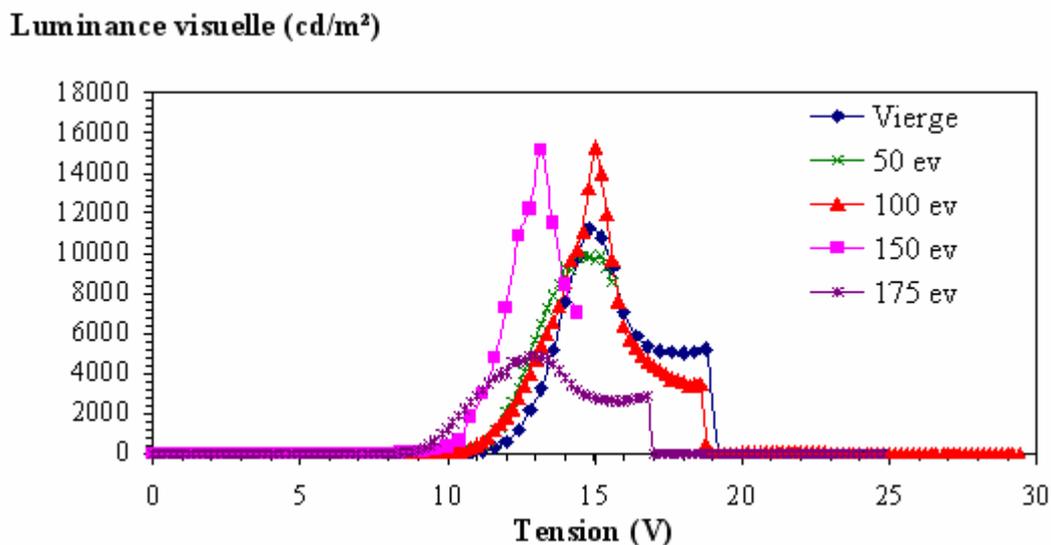


Figure 55 : Luminance visuelle des DELOs en fonction de la tension appliquée

La tension d'allumage des différentes diodes diminue lorsque l'énergie des ions du faisceau d'assistance augmente : de 7,2 V pour une diode « non assistée » à 5,5 V pour une diode « assistée » avec une énergie égale à 175 eV.

Nous avons observé que la diffusion des atomes d'argent dans la couche émettrice des structures utilisant une cathode en argent limitait la reproductibilité des résultats mais qu'elle permettait également parfois, d'obtenir des luminances très importantes (cf paragraphe III).

Ce phénomène de diffusion est ici limité en partie par la couche de calcium, qui a un rôle tampon, et il permet d'améliorer la luminance des DELOs lorsque l'énergie des ions n'est pas trop importante. Avec une énergie des ions du faisceau égale à 175 eV, un plus grand nombre d'atomes d'argent doit diffuser au sein des couches organiques ; ces atomes améliorent l'injection des porteurs mais ils jouent également le rôle de sites d'extinction. La luminance des structures diminue donc malgré une quantité de porteurs injectés supérieure.

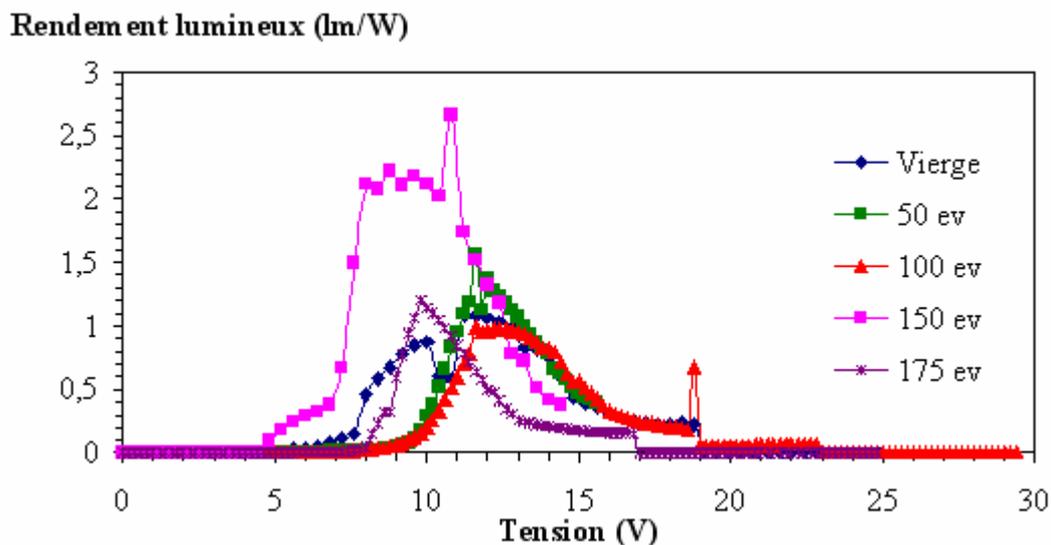
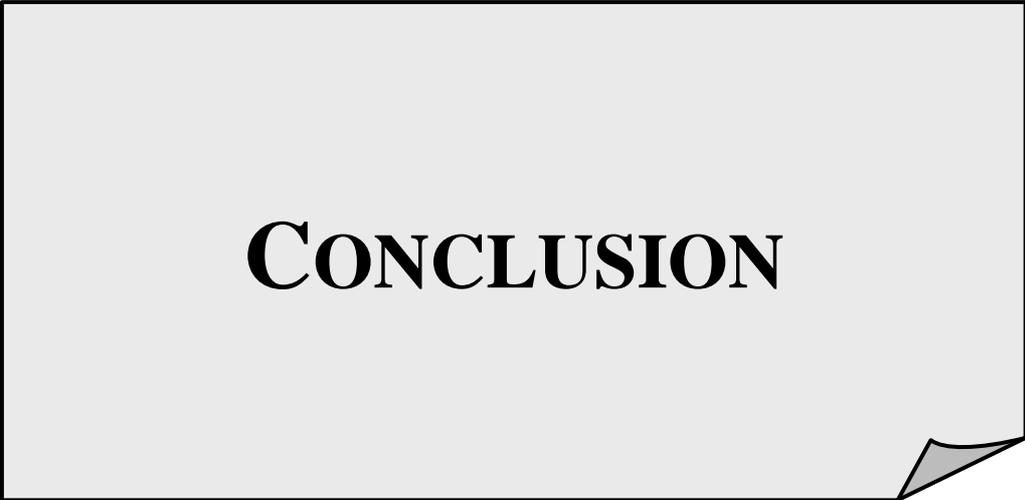


Figure 56 : Rendement lumineux des DELOs en fonction de la tension appliquée

Le tracé (Figure 56) de la caractéristique  $\eta_v = f(V)$  confirme les observations faites sur les autres caractéristiques. Il montre notamment que le meilleur rendement visuel est obtenu avec une énergie des ions du faisceau d'assistance égale à 150 eV : il est pratiquement doublé par rapport aux rendements obtenus avec les autres structures.

L'étude de l'influence de l'énergie des ions du faisceau d'assistance permet donc de montrer que l'utilisation d'énergies faibles (vers 50 eV) n'induit pas de modifications très notables des caractéristiques optoélectroniques des DELOs. Pour des énergies comprises entre 100 eV et 150 eV, les effets bénéfiques du faisceau d'ions permettent d'augmenter la luminance visuelle. Au-delà de cette énergie, les effets du faisceau deviennent néfastes et diminuent fortement les performances des DELOs. Ces conclusions rejoignent les observations faites au paragraphe précédent pendant l'étude de durée de vie des DELOs.



**CONCLUSION**



## CONCLUSION

Depuis 1987 et la réalisation de diodes électroluminescentes organiques par Tang et VanSlyke, les caractérisations optoélectroniques des DELOs sont réalisées en considérant que ces composants émettent un rayonnement monochromatique. Pourtant, dans de nombreux cas, le tracé des spectres d'électroluminescence a plutôt la forme d'une gaussienne que celle d'un pic. Au cours de cette thèse, nous avons donc effectué les caractérisations photométriques des structures en considérant l'émission réelle polychromatique.

Depuis une quinzaine d'années, les travaux sur les DELOs se sont multipliés et certains de ces composants ont même été intégrés dans des produits commerciaux (autoradios par exemple). Pourtant de nombreuses équipes font état de phénomènes de « dark spots » au niveau des structures qui diminuent de façon drastique leur durée de vie. Au cours de cette thèse, nous avons donc réalisé des DELOs utilisant une cathode protégée par une couche d'argent déposée avec l'assistance d'un faisceau d'ions pour limiter ces phénomènes de dégradation.

Pour réaliser ces travaux, nous avons préalablement effectué une étude bibliographique relative aux dépôts assistés par faisceaux d'ions et aux diodes électroluminescentes organiques élaborées avec des matériaux organiques (chapitre 1). Au niveau expérimental, nous avons élaboré une enceinte dédiée aux dépôts par IBAD dans laquelle nous avons pu réaliser des composants électroluminescents utilisant différents matériaux organiques : le poly(3-octylthiophène) ou P3OT, le 4,4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phénylamino]biphényl ou  $\alpha$ -NPB et le tris (8-hydroxyquinoline) aluminium ou Alq3 (chapitre 2).

Les caractérisations optoélectroniques réalisées dans le chapitre 3 ont permis d'évaluer les paramètres photométriques en considérant l'émission de DELOs dans le bleu, le vert ou le rouge. Ainsi, il a été possible de comparer les résultats obtenus avec des DELOs selon que l'on considère la lumière émise comme pseudo-monochromatique ou comme polychromatique.

Les calculs des paramètres photométriques visuels (dits aussi lumineux) utilisant la notion de vision photoptique de l'œil ont montré que les caractérisations doivent toujours être

effectuées en considérant l'émission réelle polychromatique des DELOs. Si on considère une émission monochromatique, les résultats obtenus sont surévalués dans le cas de diodes émettant à 550 nm et ils sont sous évalués pour des structures électroluminescentes bleues ou rouges. Le calcul des paramètres photométriques énergétiques ou quantiques (indépendants de la vision photoptique de l'œil) conduit à un résultat final indépendant de l'hypothèse relative au type d'émission envisagée. Cependant il faut toutefois prendre en compte une correction due à la réponse de la photodiode de mesure lorsque celle ci n'est pas uniforme dans la plage des longueurs d'ondes émises.

Les études menées après les évaluations photométriques réelles des DELOs ont été effectuées sur les conceptions de dispositifs optoélectroniques organiques intégrant des couches minces déposées par assistance ionique.

Les résultats présentés dans le chapitre 4 concernent les dépôts avec une assistance ionique uniquement appliquée lors de l'évaporation thermique de couches minces métalliques (Argent) utilisées pour la cathode des DELOs. Dans un premier temps, la diffusion de l'argent à travers les couches minces organiques créa des problèmes de reproductibilité de fonctionnement des DELOs du point de vue des caractérisations optoélectroniques. Cependant, la visualisation au M.E.B des dépôts métalliques (argent) assistés par faisceaux d'ions permet de caractériser les bienfaits de l'assistance ionique contre le délaminage du dépôt de la cathode lors de l'utilisation des structures. La densification réalisée par une assistance totale de la cathode d'argent a permis de lutter très efficacement contre le phénomène de « dark spots ».

Les dépôts assistés d'argent furent ensuite utilisés comme couche de protection de la cathode en calcium des DELOs. Dans cette configuration, on a pu réaliser des études sur le traitement ionique de la couche de protection d'argent pour l'amélioration du vieillissement des DELOs.

En premier, nous avons déposé, sur des substrats de verre, des couches minces d'argent assistées sur toute l'épaisseur pour différentes valeurs d'énergie et de densité de courant de faisceau d'ions. Ces dépôts ont ensuite été analysés par imagerie A.F.M afin de visualiser leurs microstructures et d'optimiser la réalisation de couches minces d'argent densifiées. Les meilleurs dépôts d'argent assistés ont été obtenus pour des densités de courant d'ions inférieures à  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et des énergies inférieures à 200 eV. Ces dépôts optimisés

sont caractérisés par : une faible rugosité ( $R_a = 2 \text{ nm}$ ), un faible écart entre la hauteur maximum et minimum des grains ( $e_{\text{moy}} = 440 \text{ nm}$ ), l'absence de zones de démouillage, une uniformité dans la répartition des îlots de grains et une densification de la microstructure.

Ces résultats ont ensuite été utilisés pour réaliser des études sur la dégradation des performances optoélectroniques des DELOs au cours du temps. Des caractérisations optoélectroniques des DELOs avec une tension de fonctionnement constante ont montré une chute très rapide et importante de l'intensité et de la luminance liée à la dégradation des structures durant leur fonctionnement. L'étude comparative entre une couche de protection assistée et une couche de protection non assistée a montré que l'assistance permet d'améliorer les performances des DELOs grâce à la densification de la couche déposée qui résiste mieux aux phénomènes qui accompagnent l'échauffement des structures pendant leur fonctionnement.

Les études sur les DELOs, avec un courant de fonctionnement constant et pour différentes énergies du faisceau d'ions, ont montré que la durée de vie avait fortement augmenté pour des structures assistées avec une énergie comprise entre 50 eV à 150 eV par rapport à une structure vierge non assistée. Dans le cas des DELOs assistées avec un faisceau d'ions d'énergie 150 eV, les dégradations sont beaucoup plus lentes ; le vieillissement des structures au cours de leur fonctionnement est amélioré (durée vie  $> 72\text{h}$  en comparaison à une durée de vie d'environ 5h pour une DELO avec une couche de protection d'argent non assistée).

Pour finir, des études comparatives des caractéristiques optoélectroniques des DELOs ont montré que la variation de l'énergie des ions utilisés pour l'assistance avait peu d'influence sur les caractéristiques tension-intensité. Dans le cas des caractéristiques luminance- tension, la luminance visuelle crête des DELOs est augmentée pour une énergie de 100eV et de 150eV. Enfin pour les caractéristiques rendement-tension, l'utilisation d'une énergie de 150 eV a permis de doubler le rendement des DELOs.

L'étape suivante à cette étude est actuellement en cours de développement au sein du laboratoire. Elle consiste à réaliser une cathode simple en aluminium par IBAD. Elle nécessite cependant l'acquisition d'une cellule spécialement dédiée à l'évaporation de l'aluminium. Les premiers travaux ont été réalisés par Jeong *et al.* mais aucune étude n'a été faite en modifiant la nature de l'ion ( $\text{N}^+$ ,  $\text{He}^+$ ). La réalisation d'autres composants organiques

## Conclusion

---

utilisant des couches métalliques obtenues par IBAD peut également être envisagée afin d'améliorer leur durée de vie.





## Annexe du chapitre 4

Etude de la non reproductibilité des caractéristiques optoélectroniques de la structure ITO(100nm)/PEDOT-PSS(100nm)/  $\alpha$ -NPB (40nm)/Alq3(40nm)/Ag(100nm)

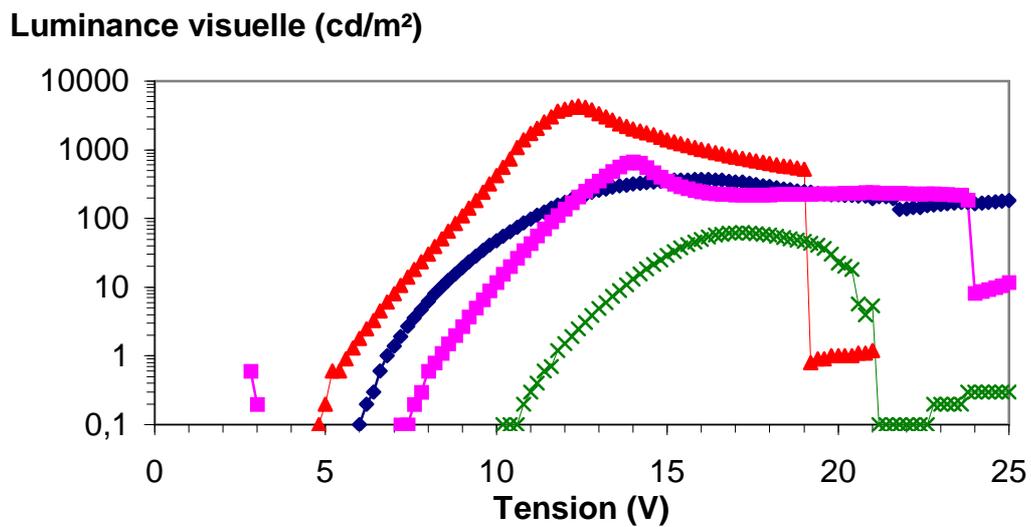


Figure 1 : Caractéristiques  $L_v = f(V)$  des diodes n°1 de 1,77 mm<sup>2</sup>

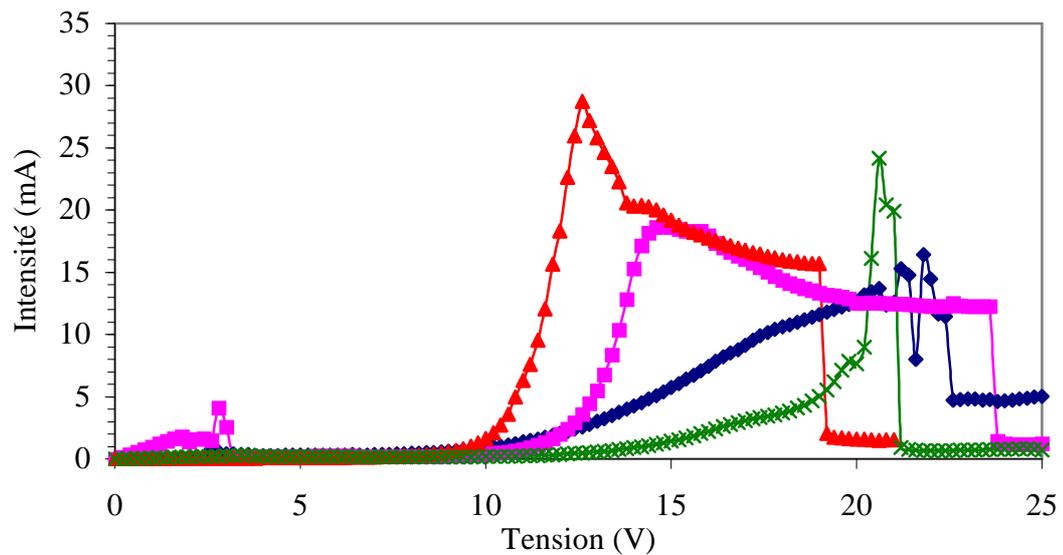


Figure 2 : Caractéristiques  $I = f(V)$  des diodes n°1 de 1,77 mm<sup>2</sup>

Dans le cas des diodes n°1 de  $1,77 \text{ mm}^2$ , les résultats sont aussi aléatoires ; on obtient des luminances maximales variant entre  $60 \text{ cd/m}^2$  et  $4350 \text{ cd/m}^2$  (Figure 1) qui sont beaucoup plus faibles que les luminances maximales des grandes diodes. Les tensions d'allumage restent cependant voisines de celles des diodes  $7,1 \text{ mm}^2$  :  $5,6 \text{ V} < V_s < 11,6 \text{ V}$ . Si les tensions de seuil restent voisines de celles des grandes diodes (entre  $10,8 \text{ V}$  et  $13 \text{ V}$ ), l'intensité maximale de courant est plus faible (Figure 2) ; ce phénomène est lié à la résistance série qui est plus importante (entre  $60 \Omega$  et  $660 \Omega$ ).

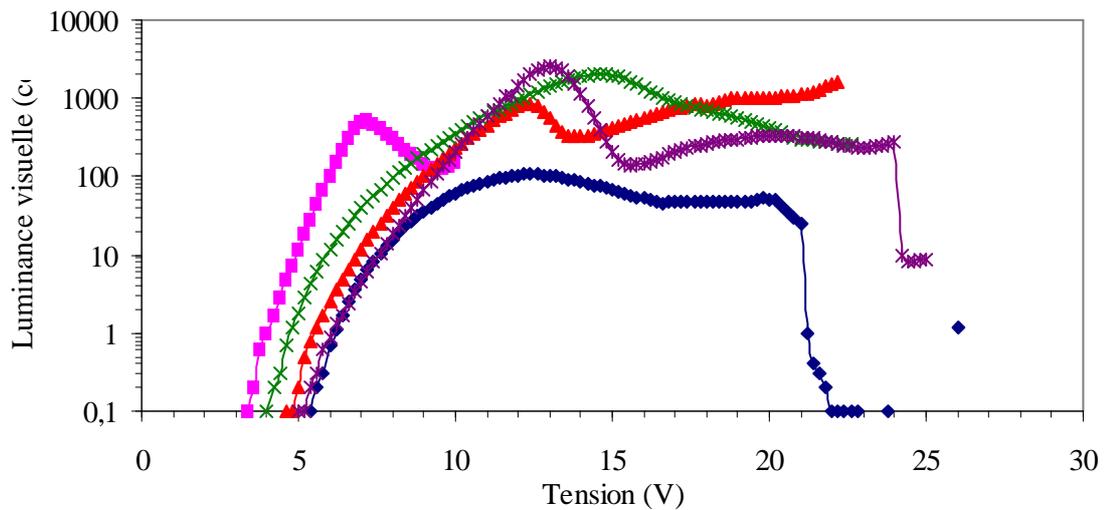


Figure 3 : Caractéristiques  $L_v = f(V)$  des diodes n°2 de  $7,1 \text{ mm}^2$

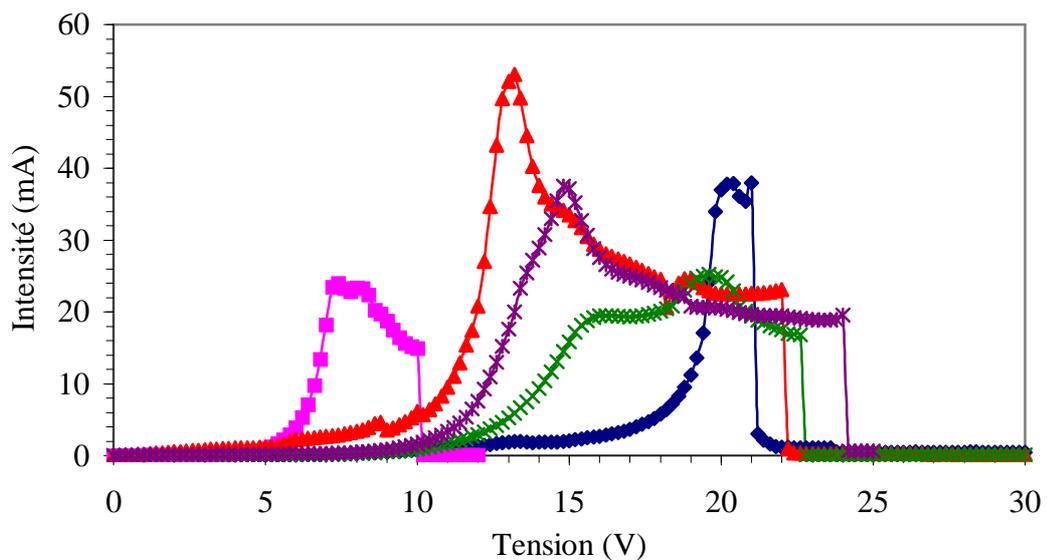
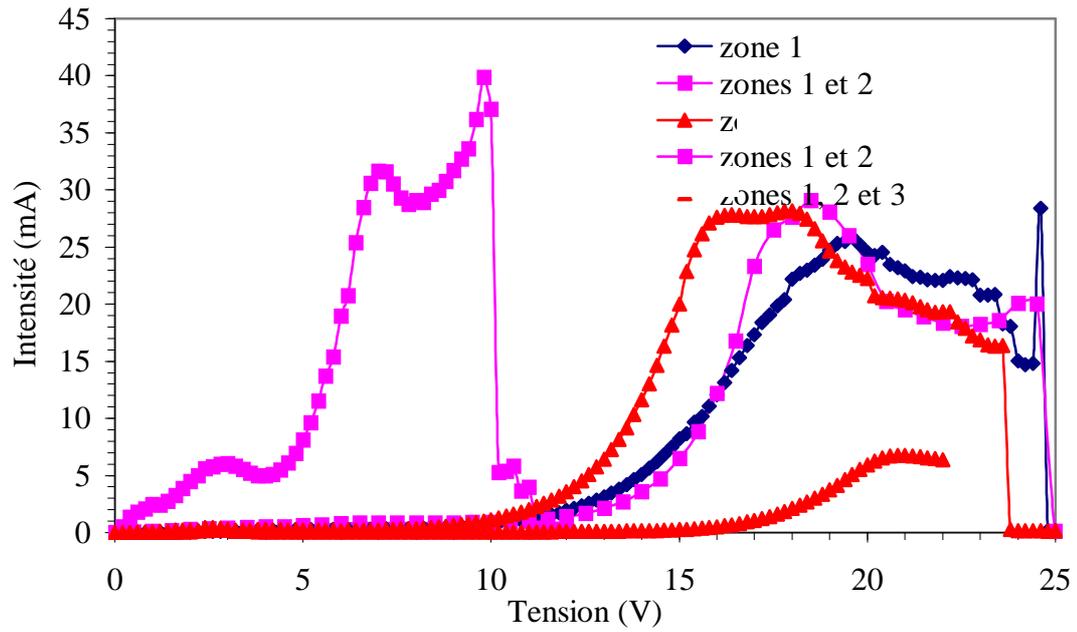
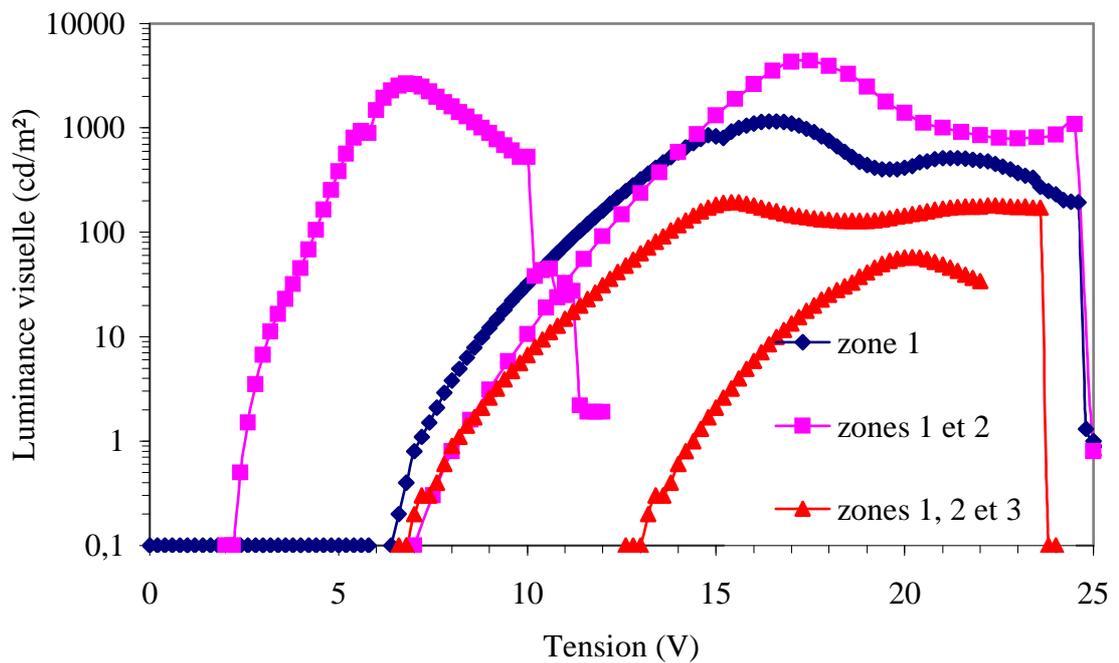


Figure 4 : Caractéristiques  $I = f(V)$  des diodes n°2 de  $7,1 \text{ mm}^2$

Les résultats obtenus avec les diodes n°2 sont similaires : certaines structures sont court-circuitées et d'autres fonctionnent de façon non reproductible avec des luminances comprises entre 100 et 2500 cd/m<sup>2</sup>. Les tensions d'allumage sont comprises entre 4 V et 6 V (Figures 3) tandis que les tensions seuil varient entre 6 V et 19 V. Les résistances série sont aussi très fluctuantes (entre 27 Ω et 91 Ω) pour des intensités maximales variant entre 24 mA et 50 mA (Figure 4).

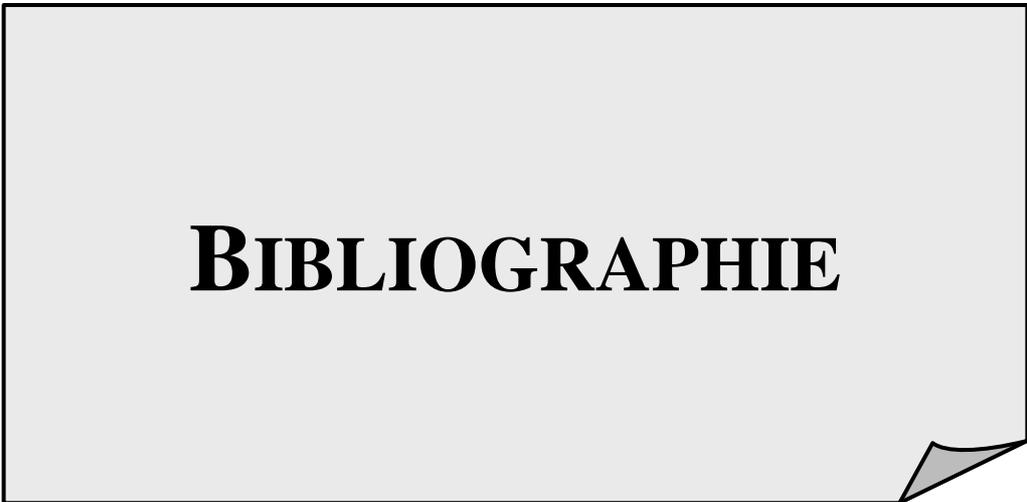
Soon Moon Jeong *et al.* [10] ont utilisé un faisceau d'argon pour assister le dépôt d'aluminium utilisé comme cathode pour leurs OLEDs. Cette assistance provoque une diminution de la résistance série de leurs diodes et ils attribuent ce résultat à la densification de la couche déposée et à l'augmentation de la surface de contact entre la cathode et le film organique. Cette augmentation de surface de contact avait également été observée lors de la réalisation de DELOs avec une couche émettrice en Alq3 déposée par IBAD [1, 2,3 ]. Nous avons réalisé différentes structures en assistant partiellement ou totalement le dépôt d'argent (Figure 2 III. A. du chapitre 4). Chaque zone avait une épaisseur de 33 nm, les ions Ar<sup>+</sup> utilisés avaient une énergie de 250 eV et la densité du courant d'ions variait entre 4 μA/cm<sup>2</sup> et 5 μA/cm<sup>2</sup>. Lorsque les dépôts étaient partiellement assistés, la couche d'argent était obtenue de façon continue sans interruption entre la couche assistée et la couche non assistée. Comme avec les DELOs non assistées, les diodes n°3 sont régulièrement court-circuitées ou présentent des caractéristiques peu reproductibles.

Figure 5: Caractéristiques  $I = f(V)$  des diodes n°3 en fonction de la zone assistéeFigure 6 : Caractéristiques  $L_v = f(V)$  des diodes n°3 en fonction de la zone assistée

L'écart entre les tensions d'allumage de structures identiques est plus important que celui observé dans le cas des diodes non assistées. Il varie de 2,5 V à 8 V pour des DELOs assistées sur les zones 1 et 2 et de 8 V à 14,4 V pour des structures assistées totalement (Figure 6). En dépit de la mauvaise reproductibilité des résultats, il semble que la luminance maximale obtenue avec des diodes assistées aux 2/3 (entre 2600 cd/m<sup>2</sup> et 4400 cd/m<sup>2</sup>) soit plus importante que la luminance maximale obtenue avec des diodes assistées totalement (entre 60 cd/m<sup>2</sup> et 200 cd/m<sup>2</sup>). Le calcul de la résistance série des DELOs donne des valeurs comprises entre 110  $\Omega$  et 150  $\Omega$  pour les diodes assistées aux 2/3 et des valeurs comprises entre 125  $\Omega$  et 600  $\Omega$  pour des structures avec une cathode totalement assistée (Figure 5).

Ces valeurs sont globalement plus élevées que celles des DELOs non assistées, tout comme l'écart entre les différentes tensions seuil qui varient entre 2,8 V et 14,2 V pour des diodes assistées aux 2/3 et entre 12,5 V et 16,7 V pour des structures totalement assistées. Les intensités maximales sont comprises entre 7 mA et 40 mA. De façon générale, l'utilisation d'une assistance ionique ne permet pas d'améliorer la reproductibilité des résultats qui sont très variables.





**BIBLIOGRAPHIE**



## Références bibliographiques des différents chapitres

---

<b>Chapitre 1 : Analyse bibliographique : rappels et mise au point sur l'électroluminescence de diodes organiques</b>
---

- 1 A.Richardt et A.M.Durant, <<Les interactions ions énergétiques-Solides>>, *Editions In fine* (1997).
- 2 F.A.Smidt, << Ion beam assisted deposition >>,*Inter. Mater. Rev.* **35** (1990) 61.
- 3 W.Ensinger, << The influence of irradiation during film growth on the chemical stability of film/substrate systems>>, *Surface and coatings technology* .**80** (1996) 35-48.
- 4 B.A.Movchan et A.V.Denchishin,<<Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina and zirconium dioxide>>, *Fiz. Met. Metalloved.* **28** (1969) 653.
- 5 D.J.Henderson, M. H. Brodsky et P. Chaudhari, << Simulation of structural anisotropy and void formation in amorphous thin films>>, *Appl. Phys. Lett.* **25** (1974) 641.
- 6 A.G.Dirks et H.J.Leamy, << Columnar microstructure in vapor-deposited thin film>>, *Thin Solid Films.* **47** (1977) 219.
- 7 K.H.Müller, << Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation >>, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 2573.
- 8 J.Kyokane, I.Taniguchi et K.Yoshino,<<Conducting organic thin films by ion-assisted evaporation and their application to electronic devices and components>>, *Synth. Met.* **71** (1995) 2219.
- 9 J.Kyokane et K.Yoshino,<< Characteristics of solid electrolytic capacitor with evaporated organic conductors by ion assisted method>>, *Synth. Met.* **55-57** (1993) 3774.
- 10 J.Kyokane, R. Aoyagi et K.Yoshino, << Application to electronic devices using organic thin films by ion-beam-evaporation method>>, *Synth. Met.* **85** (1997) 1393.
- 11 C.Moussant, R.Antony, A.Moliton, G.Froyer, << Electroluminescence of paraxiphényl prepared by ion beam assisted deposition>>, *Synth.Met.* **104** (1999) 1093-1094.

- 12 R.Antony, <<Réalisations et caractérisations optoélectroniques de diodes électroluminescentes à base de polymères électroactifs et de matériaux moléculaires déposés avec l'assistance d'un faisceau d'ions>>, *Thèse d'Université*, Limoges, (1998).
- 13 CW.Tang et S.A.VanSlyke, <<organic electroluminescent diodes>>, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
- 14 Soon Moon Jeong et al, <<Longevity of organic light-emitting devices with aluminium cathodes prepared by ion beam assisted deposition process >>, *Materials Science and Engineering*. **B 111** (2004) 175-181.
- 15 Soon Moon Jeong et al, <<Charge injection and transport model in organic light-emitting diodes with aluminium cathodes prepared by ion beam assisted deposition >>, *Solid-state Electronics*. **49** (2005) 205-212.
- 16 Soon Moon Jeong et al, << Stability improvement of organic light-emitting diode with aluminium cathode deposited by ion beam assisted deposition method>>, *Thin Solid Films*. **475** (2005) 227-230.
- 17 Soon Moon Jeong et al, <<Passivation properties of OLEDs with aluminium cathodes prepared by ion beam assisted deposition process >>, *Applied Surface Science*. **241** (2005) 352-361.
- 18 Soon Moon Jeong et al, << Improved stability of organic light-emitting diode with aluminium cathodes prepared by ion beam assisted deposition >>, *Science and Technology of Advanced Materials*. **6** (2005) 97-102.
- 19 Soon Moon Jeong et al, << Enhanced passivation characteristics in OLEDs by modification of aluminium cathodes using Ar<sup>+</sup> ion beam>>, *Solid-State Electronics*. **49** (2005) 838-846.
- 20 Soon Moon Jeong et al, << Properties of organic light-emitting diodes by aluminium cathodes modification using Ar<sup>+</sup> ion beam >>, *Organic Electronics*. **6** (2005) 149-160
- 21 S.J.Kang et al, <<Fabrication and characterization of the pentacene thin film transistor with a Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate insulator>>, *Synthetic metals*. **146** (2004) 351-354.
- 22 W.J.Kim et al, << Enhancement of long-term stability of pentacene thin-film transistors encapsulated with transparent SnO<sub>2</sub> >>, *Applied Surface Science*. **252** (2005) 1332-1338
- 23 W.Enseiger et al, <<Argon versus nitrogen ion beam assisted deposition of amorphous carbon and carbon-nitrogen films on aluminium for protection against aqueous corrosion>>, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res.* **B 206** (2003) 334-338.

- 24 H.Huang et al, <<Synthesis and properties of graphite-like carbon by ion beam-assisted deposition>>, *Materials letters*. **4360** (2003) 1-6.
- 25 A.G. Guylya et al, << Production of Cr–N films by ion beam-assisted deposition technology: experiment and computer simulation>>, *Surface and coatings Technology*. **163-164** (2003) 286-292.
- 26 H.Shirakawa, T.Ito,et S.Ikeada,<<Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of a concentrated soluble Ziegler type catalyst solution>>, *J.Polym.Sci.,Polym. Chem* **12** (1974) 11.
- 27 D.Braun, G.Gustafsson, D.McBranch et A.J.Heeger,<<Electroluminescence and electrical transport in Poly( 3-octylthiophene)>>, *J.Appl.Phys.* **72** (1992) 1564.
- 28 P.E.Burrows, Z.Shen, V.Bulovic, D.M.McCarty, S.R.Forrest, J.A.Cronin et M.E.Thompson, <<Relation ship between electroluminescence diode and current transport in organic heterojunction light-emetting devices>>, *J.Appl.Phys.* **79** (1996) 7991.
- 29 J.H.Burroughes, C.A.Jones et R.H.Friend,<<Light-emetting diodes based on conjugated polymers>>, *Nature*. **347** (1990) 539.
- 30 G.Grem, G.Leditzky, B.Ullrich et G.Leising,<< Blue electroluminescent device based on conjugated polymers>>, *Synth. Met.* **51** (1992) 383.
- 31 I.D.Parker, <<Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emetting diodes>>, *J.Appl.Phys.* **75** (1994) 1656.
- 32 M.Probst et R.Haight,<< diffusion of metal into organic films>>, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1420.
- 33 P.Broms, et J.Birgersson, N;Johanson, M.Logdlund, et W.R.Salaneck,<<Calcium electrodes in polymer LED>>, *Synth. Met.* **74** (1995) 179.
- 34 D.Troadec,<<Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de diodes électroluminescentes organiques>>, *Thèse d'Université*, Limoges, (2001).
- 35 N.C.Greenham et R.H.Friend,<<semiconductor device physics of conjugated polymers>>, *Solid state physics*. **49** (1995) 1.
- 36 A. Moliton, <<Molecular and polymer optoelectronics : from concepts to devices>>, *Springer Series in Optical Sciences*. (Springer, New York (in press)) or A. Moliton, <<optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants>>, (Springer, Paris, 2003)

**Chapitre 2 : Procédé de réalisation et caractérisations optiques et électriques**

1 D.Braun, G.Gustafsson, D.McBranch et A.J.Heeger, << Electroluminescence and electrical transport in Poly( 3-octylthiophene)>>, *J.Appl.Phys.* **72** (1992) 1564.

2 A.Schmidt, M.L.Anderson et N.R.Armstrong, <<Electronic state of vapor deposited electron and hole transport agents and luminescent materials for light-emitting diodes>>, *J.Appl.Phys.* **78** (1995) 5619.

3 S. Tamura, Y. Kijima, N. Asai, M. Ichimura et T. Ishibashi, << RGB materials for organic light-emitting displays>>, *SPIE*. **vol. 3797** (1999) Denver, pp. 120.

4 D.Troadec, << Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de diodes électroluminescentes organiques>>, *Thèse d'université*, Limoges (2001).

5 H.M. Grandin, S.M. Tadayyon, W.N. Lennard, K. Griffiths, L.L. Coatsworth, P.R. Norton, Z.D. Popovic, H. Aziz et N.X. Hu, << Rutherford backscattering and secondary ion mass spectrometry investigation of Mg:Ag-tris(8-hydroxy quinoline)aluminum interfaces>>, *Organic Electronics* . **4** (2004) 4.

6 R.Antony , A.Moliton et B.Lucas, << Organic light-emitting devices obtained with helium-ion-beam-assisted deposition process>>, *Appl. Phys. A* **70** (2000) 185.

**Chapitre 3 : Mesures des caractéristiques photométriques des diodes émettrices polychromatiques**

- 1 R. Antony, R. Demadrille, M. Chakaroun and A. Moliton, <<Red electroluminescence with organic light-emitting devices using Europium complex>>, *EMRS*. (31 Mai-3 Juin 2005 Strasbourg France)
- 2 A. Moliton, <<Molecular and polymer optoelectronics : from concepts to devices>>, *Springer Series in Optical Sciences*. (Springer, New York (in press)) or A. Moliton, <<optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants>>, (Springer, Paris, 2003)
- 3 N.C. Greenhaam, R.H. Friend, D.D.C. Bradley, <<Angular dependence of the emission from a conjugated polymer light emitting diode : implications for efficiency calculations>>, *Adv.Mater.* **6** (1994) 491
- 4 F. Desvigne, <<Rayonnements optiques>>, ( Masson, Paris, 1991)
- 5 V. Hartel, E. Haseloff, G. Jahn, G. Suhrke, <<Optoelectronics theory and practice>>, *edited by A. Chappell*. (McGraw-Hill book Compagny, 1978)
- 6 R. Antony, <<Réalisations et caractérisations optoélectroniques de diodes électroluminescentes à base de polymères électroactifs et de matériaux moléculaires déposés avec l'assistance d'un faisceau d'ions>>, *Thèse d'Université*, Limoges, (1998).
- 7 D. Braun, G. Gustafsson, D. McBranch et A.J. Heeger, <<Electroluminescence and electrical transport in poly(3-octylthiophene)>>, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 564.
- 8 A. Schmidt, M.L. Anderson et N.R. Armstrong, << Electronic states of vapor deposited electron and hole transport agents and luminescent materials for light-emitting diodes>>, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 5619.
- 9 P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson, <<Relationship between electroluminescence diode and current transport in organic heterojunction light-emitting devices>>, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 7991.

**Chapitre 4 : Conceptions et réalisations de dispositifs optoélectroniques organiques intégrant des couches minces déposées par IBAD**

1 R.Antony, <<Réalisations et caractérisations optoélectroniques de diodes électroluminescentes à base de polymères électroactifs et de matériaux moléculaires déposés avec l'assistance d'un faisceau d'ions>>, *Thèse d'Université*, Limoges, (1998).

2 R.Antony, A.Moliton & B.Lucas, <<Organic light-emitting devices obtained with helium-ion-beam-assisted deposition process>>, *Appl. Phys. A* **70** (2000) 185.

3 R.Antony, A.Moliton & B.Ratier, << Effect of various ions on organic light-emitting diodes obtained by ion-beam-assisted deposition>>, *Appl. Phys. B* **71** (2000) 33.

4 J.Kyokane et K.Yoshino, <<Characteristics of solid electrolytic capacitor with evaporated organic conductors by ion assisted method>>, *Synth. Met.* **55-57** (1993) 3774.

5 J.Kyokane, I.Taniguchi et K.Yoshino, <<Conducting organic thin films by ion-assisted evaporation and their application to electronic devices and components>>, *Synth. Met.* **71** (1995) 2219.

6 C.W.Tang et S.A.VanSlyke, <<Organic electroluminescent diodes>>, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.

7 W.Song, Z.Li, S.K.So, Y.Qiu, Y.Zhu et L.Cao, <<Dynamic SIMS characterization of interface structure of Ag/Alq<sub>3</sub>/NPB/ITO model devices>>, *Surf. Interface Anal.* **32** (2001) 102.

8 W.Song, S.K.So, J.Moulder, Y.Qiu, Y.Zhu et L.Cao, <<Study on the interaction between Ag and tris(8-hydroxyquinoline)aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy>>, *Surf. Interface Anal.* **32** (2001) 70

9 S.F.Lim, W.Wang et S.J.Chua, <<Degradation of organic light-emitting devices due to formation and growth of dark spot >>, *Mater. Sci. Eng.* **B85** (2001) 154.

- 10 S.M.Jeong, W.H.Koo, S.H.Choi, S.J.Jo, H.K.Baik, S-J.Lee et K.M.Soong, << Stability improvement of organic light-emitting diode with aluminum cathode deposited by ion beam assisted deposition method >>, *Thin Solid Films*. **475** (2005) 227.
- 11 V.Kapaklis, P.Poulopoulos, V.Karoutsos, T.Manouras et C.Politis, << Growth of thin Ag films produced by radio frequency magnetron sputtering >>, *Thin Solid Films*. (2006) à paraître.
- 12 F.A.Smidt, << Ion beam assisted deposition >>, *Inter. Mater. Rev.* **35** (1990) 61.
- 13 C.K.Hwangbo, L.J.Lingg, J.P.Lehan, H.A.Macleod, J.L.Makous et S.Y.Kim, << Ion assisted deposition of thermally evaporated Ag and Al films >>, *Appl. Opt.* **28** (1989) 2769.
- 14 P.Wang, D.A.Thompson et W.W.Smeltzer, << Implantation of Ni thin films and single crystals with Ag ions >>, *Nucl. Instrum. Meth. Res.* **B7/8** (1985) 97.
- 15 J.C.Liu, M.Nastasi et J.W.Mayer, << Ion irradiation induced grain growth in Pd polycrystalline thin films >>, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 423.
- 16 T.C.Huang, G.Lim ; F.Parmigiani et E.Kay, << Effect of ion bombardement during deposition on the X-ray microstructure of thin silver films >>, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3** (1985) 2161.
- 17 B.A.Movchan et A.V.Demchishin, << Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina and zirconium dioxide >>, *Phys. Met. Metallogr.* **28** (1969) 83.
- 18 W.Rammal, << Réalisations de diodes électroluminescentes souples et caractérisations >>, *Thèse d'Université*, Limoges, (2006).
- 19 F.Parmigiani, E.Kay, T.C.Huang, J.Perrin, M.Jurich et J.D.Swalen, << optical and electrical properties of thin silver films grown under ion bombardement >>, *Phys. Rev.* **B 33** (1986) 879.

20 A. Moliton, <<Molecular and polymer optoelectronics : from concepts to devices>>, *Springer Series in Optical Sciences* (Springer, New York (in press)) or A. Moliton, <<Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants>>, (Springer, Paris, 2003).



### **RESUME**

Dans la plupart des cas, les diodes électroluminescentes organiques (DELOs) présentent une émission polychromatique au contraire des diodes inorganiques. Cette émission n'est toutefois pas prise en compte lors du calcul des paramètres photométriques (luminance, rendements) qui sont déterminés en supposant une émission monochromatique. Des calculs de ces paramètres sont effectués en considérant l'émission réelle des diodes. Les résultats obtenus montrent que les paramètres photométriques incluant la réponse photoptique de l'œil dans le calcul, sont surévalués dans le cas de diodes vertes et sous évalués pour des diodes bleues ou rouges si on considère une émission monochromatique.

Des études sont également réalisées sur la conception de DELOs utilisant une cathode protégée par une couche d'argent déposée avec l'assistance d'un faisceau d'ions. La densification obtenue de la couche d'argent permet de lutter contre le phénomène de «dark spots» améliorant ainsi la durée de vie des diodes.

### **ABSTRACT**

Mostly, organic electroluminescent diodes (OLEDs) present a polychromatic emission contrary to the inorganic diodes. However, this emission is not taken into account during calculation of the photometric parameters (luminance, efficiencies) which are obtained by supposing a monochromatic emission. Calculations of these parameters are carried out considering the real emission of the diodes. The obtained results show that photometric parameters including the eye photoptic response in the calculation, are overestimated in the case of green diodes and underestimated for blue or red diodes if a monochromatic emission is considered.

Studies are also carried out about OLEDs using a cathode protected by a silver layer deposited with an ion beam assistance. The obtained densification of the silver layer permits to fight against the "dark spots" phenomenon to improve the diode lifetime.

### **Mots clés**

Optoélectronique organique  
Diodes ElectroLuminescentes Organiques (DELOs)  
Dépôt assisté par faisceau d'ions  
Emission polychromatique  
Microscopie à Force Atomique (A.F.M)  
Durée de vie

Organic optoelectronic  
Organic Light Emitting Diodes  
Ion beam assisted deposition  
Polychromatic emission  
Atomic Force Miscroscopy  
Lifetime