

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE de Sciences et Techniques de Limoges

XLIM – Département MINACOM

Thèse n° 38-2008

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique

Présentée et soutenue par

Mahmoud CHAKAROUN

**Composants Optoélectroniques Organiques : Etudes des
effets de l'assistance ionique sur le dépôt de la cathode**

Thèse dirigée par M. Rémi ANTONY et M. Bernard RATIER

Soutenue le 30 septembre 2008

JURY :

Président

M. Alain FORT

Rapporteurs

M. Joël DAVENAS

M. Jean Louis FAVE

Examineurs

M. Rémi ANTONY

M. Michel AUBOURG

M. Alexis FISHER

M. André MOLITON

M. Bernard RATIER

Invité

M. Philippe TAILLEPIERRE

A ma mère et à mon père.

Remerciements

Mes travaux ont été effectués au sein du laboratoire **XLIM-MINACOM** de l'Université de Limoges.

Je remercie **M. André MOLITON**, Professeur à l'université de Limoges, pour m'avoir accueillie dans son équipe et pour avoir dirigé mes travaux. 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.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Alain FORT, Professeur à l'université Louis Pasteur, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie très sincèrement M. Joël DAVENAS, Professeur à l'université Lyon 1 et M. Jean Louis FAVE, Professeur Chargé de recherche CNRS - INSP paris 7, pour avoir accepté de juger ce travail et d'assurer la tâche de rapporteur.

Je remercie également M. Michel AUBOURG, Chargé de Recherches CNRS, XLIM - Limoges, M. Alexis FISHER, Maître de conférence (HDR) à l'université Paris-13 et M. Philippe TAILLEPIERRE, Docteur Ingénieur au sein de la société Astrom-Fiamm-Safety, pour avoir accepté de siéger à mon jury de thèse.

J'exprime ma chaleureuse reconnaissance à M. Michel CLAMADIEU et Me. Anne-Marie ROCHETTE pour leur gentillesse, leur aide précieuse et leur disponibilité.

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 salue mon collègue et mon ami M. Aumeur El AMRANI pour son amitié, son humanité et ses conseils très précieux.

Je tiens à saluer aussi tous les doctorants, et les permanents passés et présents du laboratoire, et tout particulièrement, M. Bernard RATIER et M. Bruno LUCAS pour les nombreuses discussions plus ou moins scientifiques que nous avons pu avoir durant ces trois années.

Il me reste à remercier Mlle. Roshanak RADBEH qui a eu une grande influence, aussi bien sur mon travail que sur ma vie privée.

Enfin je tiens à remercier et à témoigner ma gratitude à tous ceux qui m'ont apporté leur contribution pour la réalisation de ce mémoire, merci à tous.

Mahmoud CHAKAROUN

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES	5
--	---

I.1 Les deux types de matériaux organiques	6
--	---

I.2 Bandes d'énergie.....	6
---------------------------	---

I.3 Les matériaux organiques constituant un dispositif organique.....	7
---	---

I.3.1 Les petites molécules	8
-----------------------------------	---

I.3.2 Les polymères.....	8
--------------------------	---

II. CONSIDERATIONS GENERALES SUR L'ELECTROLUMINESCENCE AU SEIN DES MATERIAUX ORGANIQUES	9
--	---

II.1 Un peu d'histoire.....	9
-----------------------------	---

II.2 Phénomènes d'électroluminescence	10
---	----

III. LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES.....	11
--	----

III.1 Structure d'une OLED	11
----------------------------------	----

III.2 Fonctionnement microscopique d'une OLED	11
---	----

III.2.1 L'injection des porteurs de charges	13
---	----

III.2.1.a L'anode	13
-------------------------	----

III.2.1.b La cathode.....	15
---------------------------	----

III.2.1.c Les différents mécanismes d'injection aux électrodes	15
--	----

III.2.2 Formation des polarons	17
--------------------------------------	----

III.2.3 Formation des excitons	18
--------------------------------------	----

III.3 Transport de charges	20
----------------------------------	----

III.3.1.a Structure à couche simple	21
---	----

III.3.1.b Structure à deux couches :	22
--	----

III.3.1.c Structure multicouche	22
---------------------------------------	----

III.4 Le rendement de luminescence	23
--	----

III.5 Durée de vie des dispositifs organiques.....	26
--	----

III.5.1 La dégradation par la présence de points noirs	27
--	----

III.5.2 Arrêt brutal ^[1]	29
---	----

III.5.3 Dégradation intrinsèque	29
---------------------------------------	----

III.5.3.a L'instabilité morphologique des couches organiques	29
--	----

III.5.3.b L'instabilité cationique de la couche d'Alq3	30
--	----

III.5.3.c La diffusion de l'ITO	30
---------------------------------------	----

III.5.3.d Les impuretés cationiques immobiles dans les couches organiques	31
---	----

III.5.3.e Les impuretés ioniques mobiles dans les couches organiques	31
--	----

IV. LES CELLULES SOLAIRES	32
IV.1 Fonctionnement des cellules solaires organiques	32
IV.1.1 Absorption des photons – créations d'excitons.....	33
IV.1.2 Diffusion des excitons.....	33
IV.1.3 Dissociation des excitons	34
IV.1.4 Transport des charges jusqu'aux électrodes.....	35
IV.1.5 Collecte des charges aux électrodes respectives.....	35
IV.2 Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques	35
IV.2.1 Caractéristique courant-tension et schéma équivalent.....	35
IV.2.2 Paramètres photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V.....	37
IV.3 Différentes structures de cellules photovoltaïques	38
IV.3.1 Les structures monocouches.....	38
IV.3.2 Structure bicouche (hétérojonction).....	38
IV.3.3 Structure réseau interpénétré.....	39
V. GENERALITES SUR L'ASSISTANCE IONIQUE DES FILMS MINCES.....	41
V.1 Propriétés des films minces déposés sous vide	42
V.1.1 Mécanismes de croissance des couches minces.....	43
V.1.1.a La nucléation.....	43
V.1.1.b Mode de nucléation/croissance de film.....	44
V.1.1.c La croissance (coalescence) :	45
V.1.2 Evolution de la microstructure des films.....	45
V.2 La physique de l'interaction ion – matière.....	47
V.2.1 Collisions inélastiques et pouvoir d'arrêt électronique.....	48
V.2.2 Collisions élastiques et pouvoir d'arrêt nucléaire.....	48
V.3 Effet de l'IBAD sur la croissance des couches minces.....	50
V.4 Effet de l'IBAD sur la microstructure des couches minces	51
V.4.1 Densification de la couche mince.....	51
V.4.2 Taille des grains.....	52
V.4.3 Orientation cristalline	53
V.4.4 Topographie superficielle	53
V.4.5 Propriétés électriques	53
V.4.6 Propriétés optiques	54
V.4.7 Implantation des ions et changement de stœchiométrie de la couche assistée	55
V.4.8 Propriétés mécaniques	56
V.5 Cas particulier de l'utilisation de l'assistance ionique dans le domaine de l'optoélectronique organique	57
VI. REALISATION DE DEPOTS ASSISTES PAR FAISCEAUX D'IONS	60
VI.1 Les sources d'évaporation	60
VI.2 Les sources d'ions.....	61
VI.2.1 Les sources de type Penning	62
VI.2.2 Les sources de type Kaufman ^[1]	62
VI.3 La configuration du système de dépôt assisté par faisceau d'ions ...	63

Chapitre II

Techniques de réalisation et de caractérisation des dispositifs organiques

I. INTRODUCTION	65
II. REALISATION DES COMPOSANTS	66
II.1 L'anode	66
II.1.1 Gravure de l'ITO.....	66
II.1.2 Nettoyage de l'ITO	67
II.2 Les couches organiques	67
II.2.1 Les polymères.....	68
II.2.1.a Dépôt des polymères	68
II.2.1.b Les matériaux utilisés.....	69
II.2.2 Les petites molécules.....	69
II.2.2.a Matériaux utilisés	69
II.2.2.b Dépôt des petites molécules	71
II.3 La cathode	73
II.3.1 Dispositif de dépôt de la cathode	73
II.3.1.a Source d'ions.....	75
II.3.1.b Source d'évaporation d'aluminium	77
II.3.1.c Les masques	78
III. CARACTERISATION DES DISPOSITIFS	80
III.1 Caractérisations des OLEDs	80
III.1.1 Les cellules de mesure.....	80
III.1.2 Les bancs de caractérisations	81
III.1.2.a La mesure du spectre d'électroluminescence.....	81
III.1.2.b Les mesures de $L_V(V)$, $I(V)$, $\eta(V)$ et de durée de vie.....	83
III.2 Caractérisations de cellules photovoltaïques	85
III.2.1 La cellule de mesure.....	86
III.2.2 Les mesures $I(V)$ et $I(V,t)$	86
III.2.3 Mesure du rendement quantique externe (EQE).....	87

Chapitre III

Etude d'un dépôt d'aluminium assisté

I. INTRODUCTION.....	91
II. SIMULATIONS DE L'ASSISTANCE D'UN DEPOT D'ALUMINIUM.....	91
II.1 Le programme de simulation.....	92
II.2 Résultats.....	93
II.2.1 <i>Interaction ion - atome au niveau de la phase vapeur.....</i>	<i>93</i>
II.2.2 <i>Interaction ion - atome au niveau de la couche d'aluminium.....</i>	<i>94</i>
II.2.2.a <i>Effet de l'angle d'incidence du faisceau d'ions.....</i>	<i>94</i>
II.2.2.b <i>Effet de l'énergie des ions.....</i>	<i>96</i>
II.2.3 <i>Assistance ionique d'une couche d'aluminium déposée sur une couche d'Alq3</i>	<i>99</i>
III. ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE DES COUCHES MINCES D'ALUMINIUM PAR DIFFRACTION DE RAYONS X.....	105
III.1 Aperçu théorique et expérimental.....	105
III.2 Orientation Cristallographique.....	109
III.3 La taille des grains.....	111
III.4 Contraintes.....	113
IV. ETUDE DE L'ETAT DE SURFACE DES FILMS MINCES D'ALUMINIUM PAR IMAGERIE AFM.....	117
IV.1 Principe.....	117
IV.2 Interprétation des images obtenues.....	118
IV.2.1 <i>Etude en fonction de l'énergie des ions pour une densité de faisceau de 2μA/cm²</i>	<i>119</i>
IV.2.2 <i>Etude en fonction de l'énergie des ions pour une densité de faisceau de 20 μA/cm²</i>	<i>123</i>
IV.2.3 <i>Etude en fonction de la densité de courant du faisceau d'ions à une énergie de 600 eV.</i>	<i>125</i>

Chapitre IV

Utilisation de l'assistance ionique pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques

I. INTRODUCTION	129
II. OPTIMISATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE ASSISTÉE	130
III. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ASSISTANCE IONIQUE DE LA CATHODE A DENSITÉ DE COURANT DE FAISCEAU CONSTANTE.....	138
III.1 Caractérisations optoélectroniques	138
III.2 Etude de la durée de vie.....	142
IV. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ASSISTANCE IONIQUE A ÉNERGIE CONSTANTE ET DENSITÉ DE COURANT VARIABLE.....	149
IV.1 Caractérisations optoélectroniques	149
IV.2 Etude de la durée de vie.....	152
V. ASSISTANCE IONIQUE DE LA CATHODE DES OLEDS AVEC UN FAISCEAU D'IONS AZOTE	154
V.1 Caractéristiques optoélectroniques.....	154
V.2 Etude de la durée de vie.....	157
VI. ASSISTANCE IONIQUE AVEC UN ANGLE D'INCIDENCE DE 45°	158
VI.1 Caractérisations optoélectroniques	158
VI.2 Etude de la durée de vie	160
VI.3 Influence de l'angle d'incidence sur les caractéristiques optoélectronique.....	162
VII. OPTIMISATION DE LA STRUCTURE DES OLEDS	164
VII.1 Optimisation de l'injection et du transport des trous	164
VII.1.1 Insertion d'une couche de PEDOT-PSS.....	164
VII.1.2 Etude d'une structure ITO/TPD/BCP/ALQ3/Al.....	167
VII.1.2.a Caractéristiques optoélectroniques	168
VII.1.2.b Etude de la durée de vie	169
VII.2 Optimisation de l'injection et du transport des électrons.....	171
VII.2.1 Changement de l'épaisseur de la cathode.....	171

VII.2.2	<i>Assistance d'une cathode d'aluminium de 200 nm d'épaisseur</i>	172
VII.2.3	<i>Insertion d'une couche de LiF</i>	175
VII.2.4	<i>Assistance ionique de la cathode d'une structure utilisant une couche de LiF</i> 177	
VII.2.4.a	Caractéristiques optoélectroniques	178
VII.2.4.b	Etude de la durée de vie	181
VIII.	ASSISTANCE IONIQUE DE LA CATHODE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	
	ORGANIQUES.....	183
VIII.1	Effet de l'assistance sur la caractéristique J(V)	184
VIII.2	Effet de l'assistance sur la durée de vie de cellules photovoltaïque	187
IX.	CONCLUSION.....	190
	CONCLUSION GENERALE	191
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	197

Listes des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure 1 : Représentation énergétique d'une molécule organique.....	7
Figure 2 : Exemple de polymère conducteur, le poly(para-phenylenevinylene) ou PPV	8
Figure 3 : Schéma de la constitution d'une OLED	11
Figure 4 : Principe d'émission de la lumière par un dispositif électroluminescent organique	12
Figure 5 : Etats électroniques du polaron et du bipolaron.....	17
Figure 6 : Formation d'un exciton à partir de deux polarons.....	18
Figure 7: Représentation de différents types des excitons : (a) exciton de Frenkel, (b) exciton de Wannier, (c) exciton à transfert de charge.....	19
Figure 8: Représentation schématiques de l'alignement de spin pour les états singulet et triplet.	20
Figure 9: Illustration de la structure à deux couches.....	22
Figure 10 : Recombinaison radiative dans la structure ITO/MTDATA/ α -NPB/BCP/Alq3/Ca/Al.....	23
Figure 11 : Schéma du processus d'électroluminescence	24
Figure 12 : Diagramme de Jablonsky.....	25
Figure 13 : Mécanismes de formation de point noir : (a) Formation de point noir due à la pénétration de molécules d'eau, (b) Formation de point noir due à la pénétration de molécules d'oxygène.....	28
Figure 14 : Image AFM d'une couche d'Alq3 : avant fonctionnement (a), après fonctionnement (b)	30
Figure 15: Mécanismes de formation d'un photocourant dans une cellule photovoltaïque.....	32
Figure 16: Dissociation des excitons.....	34
Figure 17 : Caractéristique I-V et définitions des paramètres PV.....	36
Figure 18 : Schéma équivalent d'une cellule solaire organique.....	36
Figure 19: Configuration de la structure d'une cellule PV bicouche.....	38
Figure 20: Schéma de principe de la photogénération de charge dans une cellule de type hétérojonction en volume	40
Figure 21 : Schéma simplifié du bâti d'évaporation avec assistance ionique	41
Figure 22: Les différents mécanismes accompagnant la croissance d'un film	43
Figure 23: Les différents modes de nucléation	44
Figure 24: Le modèle de Thornton.....	45

Figure 25 : Description des principaux phénomènes physiques mis en jeu lors de l'interaction ion-matière	47
Figure 26 : Simulation en dynamique moléculaire du réarrangement atomique : effet incluant la projection (en avant) des atomes et l'écroulement du réseau conduisant à une configuration plus densifiée. Les flèches violettes sont relatives à la diffusion en surface.	51
Figure 27 : Sources d'évaporation par effet joule	61
Figure 28 : Schéma simplifié de la source d'ions type Kaufman.....	62

Chapitre II : Techniques de réalisation et de caractérisation des dispositifs organiques

Figure 1: (a) Substrat en verre recouvert d'ITO, (b) ITO gravé pour les OLEDs, (c) ITO gravé pour les cellules photovoltaïques	67
Figure 2 : Procédé de dépôt à la tournette	68
Figure 3: Structure de la molécule de PEDOT-PSS.....	69
Figure 4: Structure de la molécule de TPD.	70
Figure 5: Structure de la molécule d'Alq3	70
Figure 6 : Structure de la molécule de CuPc	71
Figure 7: Structure de la molécule de C ₆₀	71
Figure 8 : Schéma simplifié de l'enceinte de dépôt pour les matériaux organiques	72
Figure 9 : Schéma simplifié de l'enceinte de dépôt métallique assisté.....	74
Figure 10 : Schéma en coupe d'un canon à ions de type Kaufman.....	75
Figure 11 : Masque pour le dépôt de la cathode des OLEDs	78
Figure 12: Schéma simplifié d'une OLED.....	79
Figure 13 : Cellule métallisée, (a) vue de dessus, (b) vue en 3D	79
Figure 14: La cellule de mesure et son étui.....	81
Figure 15 : Banc de mesure de spectre d'électroluminescence.....	82
Figure 16: Banc de mesure de caractérisations optoélectroniques.....	83
Figure 17: Cellule de test avec des contacts en tungstène et un joint torique qui assure l'étanchéité	86
Figure 18 : Banc de caractérisations I(V) et I(V,t).....	87
Figure 19 : Schéma du banc de caractérisations IPCE.....	88
Figure 20 : Sensibilité de la photodiode.....	88

Chapitre III : Etude d'un dépôt d'aluminium assisté

Figure 1: Energie cédée par les ions Ar^+ aux atomes d'aluminium en fonction de la profondeur de la cible pour différentes énergies des ions incidents	93
Figure 2: Energie cédée par les ions Ar^+ aux atomes d'aluminium en fonction de la profondeur de la cible pour différents angles d'incidence.....	94
Figure 3 : Effet de l'angle d'incidence du faisceau d'ions Ar^+ de 100 eV sur le taux de pulvérisation de la cible.....	95
Figure 4 : Effet de l'angle d'incidence du faisceau d'ions Ar^+ de 100 eV sur la localisation de l'énergie cédée par les ions à la cible.....	96
Figure 5 : Energie cédée par les ions argon aux atomes d'aluminium pour différentes énergies	97
Figure 6 : Effet de l'énergie des ions Ar^+ sur les lacunes créées dans la couche cible par les collisions avec les ions et les atomes de recul.....	97
Figure 7 : Effet de l'énergie des ions Ar^+ sur la localisation des atomes de recul de la cible..	98
Figure 8 : Effet de l'énergie des ions sur le profil d'implantation des ions argon	98
Figure 9 : Schéma du dépôt assisté d'une couche d'aluminium sur une couche d'Alq3	100
Figure 10 : Localisation des atomes de recul d'aluminium pour différentes énergies.....	100
Figure 11 : La distribution des ions argon pour différentes énergies.....	101
Figure 12 : Pénétration des ions argon dans la couche d'Alq3 lors de l'assistance ionique d'une couche d'aluminium avec: (a) une couche tampon de 3 nm, (b) une couche tampon de 6 nm.	101
Figure 13 : Pénétration des ions argon dans la couche d'Alq3 lors de l'assistance ionique d'une couche d'aluminium avec: (a) une couche tampon de 10 nm, (b) une couche tampon de 15 nm.	102
Figure 14 : Microstructure d'une couche d'aluminium sous forme colonnaire.....	102
Figure 15 : Schématisation des trajectoires canalisées.....	103
Figure 16 : Courbe de distribution des ions initialement canalisés.....	104
Figure 17 : Différentes distances interplanaires (d_{hkl})	105
Figure 18: Interférences constructives (à gauche) et destructives (à droite) dans le cristal...	106
Figure 19 : Diffraction d'un faisceau de rayon X par des couches atomiques.....	107
Figure 20: Appareil de mesure par diffraction de rayons x.....	108
Figure 21 : Spectres de diffraction 2θ des différents échantillons	109
Figure 22 : Taille des grains en fonction du rapport R.....	112
Figure 23 : Distance interréticulaire en fonction du rapport R	114
Figure 24: Variation de la contrainte normale en fonction du rapport R	114

Figure 25 : Le stress moyen des films d'aluminium	116
Figure 26 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique	117
Figure 27 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium sans assistance (a) et b) et profil issu d'une section de l'image AFM c).....	119
Figure 28 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté par faisceau d'ions argon ($E_i= 150$ eV et $J_i= 2\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).	120
Figure 29 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté par faisceau d'ions argon ($E_i= 600$ eV et $J_i= 2\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).	121
Figure 30 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté par faisceau d'ions argon ($E_i= 1000$ eV et $J_i= 2\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).	121
Figure 31 : Influence de l'énergie du faisceau d'ions sur : a) la rugosité arithmétique, b) la distance pic à vallée.....	122
Figure 32: Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté par faisceau d'ions argon avec une densité de courant de $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et une énergie de : a) Vierge et b) 150 eV.....	123
Figure 33: Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté par faisceau d'ions argon avec une densité de courant de $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et une énergie de :a) 600 eV et b) 100 eV.....	124
Figure 34 : Influence de l'énergie du faisceau d'ion sur : a) la rugosité arithmétique, b) la distance pic à vallée pour deux valeurs de densité de courant du faisceau d'ions.....	124
Figure 35: Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté ($E_i= 600$ eV et $J_i= 2\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).....	125
Figure 36 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté (600 eV , $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$).....	125
Figure 37 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté (600 eV , $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$).....	126
Figure 38 : Influence de la densité de courant du faisceau d'ions sur : a) la rugosité arithmétique, b) la distance pic à vallée.	126

Chapitre IV : Utilisation de l'assistance ionique pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques

Figure 1: Schéma de bandes de la diode : ITO/ TPD/Alq3/Al.....	130
Figure 2: Structure de la diode : ITO/ TPD/Alq3/Al	131
Figure 3 : Caractéristique $J =f(V)$ des OLEDs en fonction de l'épaisseur de la zone assistée.	132
Figure 4 : Caractéristiques $L=f(V)$ des OLEDs en fonction de l'épaisseur de la zone assistée.	133
Figure 5: Illustration de l'interface couche organique – cathode pour différentes conditions de dépôt.	134
Figure 6 : Effet du bombardement par des ions Ar^+ de la couche Alq3 sur le spectre d'électroluminescence des OLEDs.	136

Figure 7 : Influence du bombardement ionique sur les caractéristiques : a) $J=f(V)$ et b) $L=f(V)$	136
Figure 8: Influence du bombardement ionique sur le rendement lumineux des DELOs en fonction de la tension appliquée.....	137
Figure 9 : Effet de l'assistance sur les caractéristiques $J=f(V)$	139
Figure 10 : Caractéristiques $L=f(V)$ en fonction de l'énergie des ions argon.....	140
Figure 11 : Effet de l'assistance sur le rendement lumineux des diodes pour différentes énergies des ions.....	141
Figure 12 : Variation de tension appliquée aux diodes en fonction du temps de fonctionnement.....	143
Figure 13 : Luminance visuelle en fonction du temps de fonctionnement des OLEDs.....	144
Figure 14 : La phase de diminution rapide de la luminance des diodes en fonction de l'énergie des ions argon.....	145
Figure 15: Luminance visuelle en fonction du temps de fonctionnement avec interruption de mesure à 2 heures pour une durée de 10 min.	146
Figure 16 : Caractéristique $J=f(V)$ en fonction de la densité de courant J_i du faisceau d'ions argon ; en insert $J_{max} = f(J_i)$	149
Figure 17 : Caractéristique $L=f(V)$ en fonction de la densité de courant du faisceau d'ions d'argon ; en insert $L_{max} = f(J_i)$	150
Figure 18 : Rendement lumineux des DELOs en fonction de la tension appliquée.....	151
Figure 19 : Caractéristique $L=f(t)$ des diodes pour différents valeurs de la densité J_i de courant du faisceau d'ions.....	152
Figure 20 : Caractéristique $V=f(t)$ des diodes en fonction de la densité de courant du faisceau d'ions.....	153
Figure 21 : influence de l'assistance avec un faisceau d'ions d'azote sur les caractéristiques : a) $J=f(V)$ et b) $L=f(V)$	154
Figure 22 : influence de l'assistance avec un faisceau d'ions d'azote sur les caractéristiques $R = f(V)$	155
Figure 23 : Tracés comparatifs des caractéristiques $J= f(V)$ des structures en fonction de la nature des ions utilisés.....	156
Figure 24 : Tracés comparatifs des caractéristiques $L= f(V)$ des structures en fonction de la nature des ions utilisés.....	156
Figure 25 : Tracés comparatifs des caractéristiques $L= f(t)$ des structures en fonction de la nature des ions utilisés pour l'assistance.....	157
Figure 26 : Caractéristiques $J= f(V)$ des structures assistées avec un angle d'incidence de faisceau d'ions de 45°	158
Figure 27 : Caractéristiques $L= f(V)$ des structures assistées avec un angle d'incidence de faisceau d'ions de 45°	159
Figure 28 : Caractéristiques $R= f(J)$ des structures assistées avec un angle d'incidence de faisceau d'ions de 45°	160

Figure 29 : Rendement visuel en fonction du temps de fonctionnement des DELOs pour différentes valeurs de densité de courant d'ions	161
Figure 30 : Caractéristiques $V=f(t)$ pour différentes valeurs de densité d'ions	162
Figure 31: Caractéristiques $L=f(V)$ des diodes assistées avec différents angles d'incidence du faisceau pour une densité de courant d'ions :a) $J_i=10 \mu A/cm^2$, b) $J_i=30 \mu A/cm^2$	163
Figure 32 : Schéma de bandes des structures ITO/PEDOT-PSS/TPD/Alq3/Al.	164
Figure 33 : Influence de l'insertion d'une couche de PEDOT-PSS sur les Caractéristiques $L = f(V)$ et $J = f(V)$	165
Figure 34 : Influence de l'insertion d'une couche de PEDOT sur les Caractéristiques $R=f(V)$	166
Figure 35 : Influence de l'insertion d'une couche PEDOT-PSS sur les caractéristiques $L=f(t)$ et $V=f(t)$	166
Figure 36 : Schéma de bandes des structures ITO/TPD/BCP/Alq3/Al.....	167
Figure 37 : Effet de l'épaisseur de BCP sur les caractéristiques $J=f(V)$ et $L=f(V)$	168
Figure 38 : Caractéristiques $R=f(V)$ d'une OLED ITO/TPD/BCP/Al avec différentes épaisseurs de BCP.	169
Figure 39 : Caractéristiques $L=f(t)$ des structures ITO/TPD/BCP/Alq3/Al et ITO/TPD/Alq3/Al.	170
Figure 40 : Caractéristiques $V=f(t)$ des structures ITO/TPD/BCP/Alq3/Al et ITO/TPD/Alq3/Al.	170
Figure41 : Caractéristiques $L=f(V)$ et $R=f(V)$ en fonctionnement de l'épaisseur de la cathode	171
Figure 42 : Caractéristiques $J=f(V)$ et $R=f(V)$ en fonction de l'épaisseur de la cathode.....	173
Figure 43 : Caractéristiques $I=f(V)$ et $R=f(V)$ en fonction de l'état de la source d'ions	174
Figure 44 : Effet de l'utilisation d'une couche de LiF sur la caractéristique $L=f(V)$	175
Figure 45 : Effet de l'utilisation d'une couche de LiF sur la caractéristique $J=f(V)$ et $R=f(V)$	176
Figure 46 : Caractéristique Fowler –Nordheim d'un diode ITO/TPD/Alq3/LiF/Al.....	177
Figure 47 : Tracés comparatifs des caractéristiques $J=f(V)$	178
Figure 48 : Tracés comparatifs des caractéristiques $L=f(V)$	179
Figure 49 : Tracés comparatifs des caractéristiques $R=f(V)$	181
Figure 50 : Tension appliquée en fonction du temps de fonctionnement des DELOs.....	182
Figure 51 : Luminance visuel en fonction du temps de fonctionnement des DELOs.....	183
Figure 52 : Régime de bande plate de la structure ITO/PEDOT-PSS/CuPc/C ₆₀ /BCP/Al	184
Figure 53 : Caractéristiques $J(V)$ dans le noir des structures réalisées.	185
Figure 54: Caractéristiques $J(V)$ sous illumination de 94 mW/cm^2 des structures réalisées.	185
Figure 55 : Evolution de la caractéristique $J=f(V)$ en fonction du temps d'une cellule réalisée avec une cathode non assistée.	187

Figure 56 : Evolution de la caractéristique $J=f(V)$ en fonction du temps d'une cellule réalisée avec une cathode assistée 188

Figure 57: l'évolution en fonction de temps de : a) la densité de courant de court circuit J_{cc} ; b) la résistance série ; c) la tension de circuit ouvert V_{co} , d) rendement normalisé de deux structures assistée et non assistée. 189

INTRODUCTION GENERALE

Les semi-conducteurs organiques représentent une alternative intéressante mais plutôt complémentaire à la coûteuse industrie du silicium. Leur technologie permet d'espérer réduire significativement les coûts de production tout en conservant des performances acceptables et des propriétés mécaniques (cellules plastiques) attractives pour de nombreuses applications. A l'heure actuelle ils sont utilisés dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules photovoltaïques organiques et les transistors organiques.

La commercialisation d'écrans à base de diodes électroluminescentes organiques a démontré l'intérêt de la filière organique^[1]. Les cellules photovoltaïques organiques sont quant à elles prometteuses pour la production d'énergie à bas coût^[2]. Contrairement aux cellules à base de silicium, elles peuvent être fabriquées sur substrat souple, ce qui leur permettra de s'intégrer facilement dans les objets courants. Pour les transistors organiques, un avantage important par rapport au silicium amorphe réside dans la possibilité de déposer ces matériaux sur des substrats à basse température, les rendant compatibles avec des substrats flexibles.

L'intérêt industriel croissant suscité par ce type de composants stimule l'amélioration de leurs performances qui ne passe pas seulement par le synthèse de nouveaux matériaux mais également par l'optimisation des procédés de fabrication et l'architecture des composants, notamment celui des dépôt des couches minces. L'utilisation du procédé d'assistance ionique

¹<http://www.sonystyle.com/webapp/wcs/stores/servlet/ProductDisplay?catalogId=10551&storeId=10151&productId=8198552921665327724>

² http://www.konarka.com/index.php/site/tech_solar/

Introduction générale

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.

Notre équipe a acquis, depuis plusieurs années, une solide compétence dans le domaine de l'utilisation de différentes technologies de faisceaux d'ions (implantation ionique, gravure ionique, assistance ionique, pulvérisation ionique) appliquées à la réalisation de composants optoélectroniques plastiques. Actuellement, elle poursuit ses recherches notamment sur l'optimisation, l'amélioration des performances et les études de vieillissement de composants optoélectroniques plastiques. C'est donc dans le cadre de l'assistance ionique des couches minces que m'a été confié ce travail exploratoire que je vais maintenant exposer.

Ainsi ce mémoire de thèse est abordé comme suit

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous rappelons les différentes bases bibliographiques nécessaires à la compréhension des travaux présentés. Nous commençons d'abord par présenter les mécanismes de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques et des cellules photovoltaïques organiques, puis nous précisons quelques rappels sur les notions fondamentales de l'interaction ion - matière et, plus particulièrement sur les mécanismes de l'assistance ionique de couches minces. Le chapitre est conclu en exposant les principaux mécanismes de croissance des couches minces et les effets du bombardement ionique sur les propriétés des couches déposées.

Chapitre 2 : Techniques de réalisation et de caractérisation des dispositifs organiques

Dans le deuxième chapitre, nous présentons dans un premier temps les matériaux organiques utilisés et leur mise en œuvre pour obtenir des structures optoélectroniques. Puis, nous décrivons les méthodes employées et les différents instruments utilisés pour caractériser les structures organiques.

Chapitre 3 : Etudes d'un dépôt d'aluminium assisté

Le troisième chapitre a pour but de permettre une meilleure compréhension de l'impact d'un faisceau d'ions sur le dépôt de couches minces d'aluminium. Dans la première partie, nous avons effectué des séries de simulations de l'assistance d'un dépôt d'aluminium assisté par différentes configurations de faisceaux d'ions à l'aide du logiciel SRIM. Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude par diffraction de rayons X de couches minces d'aluminium. Cette étude permet de suivre l'évolution de la morphologie et des phases cristallines des couches lors de l'assistance ionique. La troisième partie est consacrée à une étude de l'état de la surface des films minces d'aluminium réalisée par imagerie AFM. Ces trois études nous permettent finalement de cerner les paramètres importants en technologie IBAD.

Chapitre 4 : Utilisation de l'assistance ionique pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques

Nous consacrons le quatrième chapitre à la description et à l'interprétation des résultats obtenus avec des dispositifs optoélectroniques organiques utilisant une cathode d'aluminium assistée par un faisceau d'ions d'argon. Une première partie traite des structures électroluminescentes réalisées avec une cathode assistée pour différentes configurations du faisceau d'ions (mesures de densité de courant, de luminance et de rendement en fonction de la tension appliquée puis en fonction du vieillissement des dispositifs). Nous présentons dans une seconde partie les résultats obtenus en modifiant la configuration de la structure électroluminescente afin d'améliorer l'équilibre des charges au sein de celle-ci et afin d'en augmenter la stabilité. La combinaison de l'assistance ionique de la cathode avec certaines modifications de la configuration des OLEDs de base est également présentée. Pour terminer, nous présentons les premiers résultats relatifs à l'utilisation de l'assistance ionique dans la réalisation de la cathode de cellules photovoltaïques organiques.

CHAPITRE 1

Synthèse bibliographique

I. GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES

Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un film moléculaire ou polymère, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande HOMO (pour « Highest Occupied Molecular orbital »), d'une bande LUMO (pour « Lowest Unoccupied Molecular Orbital ») et d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique, ou électronique des plastiques. Par organique, on entend que les molécules utilisées sont à base de carbone. On dit organique par opposition aux semi-conducteurs inorganiques comme le silicium ou l'arséniure de gallium par exemple.

Les semi-conducteurs organiques offrent plusieurs avantages comme :

- La légèreté : c'est pratique pour la portabilité.
- La flexibilité : ils déposent de façon conforme à un support de forme quelconque contrairement aux semi-conducteurs inorganiques qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides.
- La facilité de fabrication et l'auto-assemblage : les semi-conducteurs sont généralement faciles et économiques à fabriquer en laboratoire. Le génie chimique peut mettre au point des molécules qui s'auto-assemblent. Ces méthodes de fabrication

tranchent avec les processus plus onéreux et plus complexes des technologies inorganiques (chauffage à de hautes températures par exemple).

- Jetable : l'industrie voit dans les semi-conducteurs organiques, grâce à leur faible coût et à leur facilité de fabrication, la possibilité de faire des dispositifs électroniques jetables. Il y a cependant lieu à se questionner sur l'aspect écologique des procédés.

Cette technologie présente cependant une limitation due au temps de vie : en l'absence de barrière de protection, le temps de vie des dispositifs d'affichage organiques est plus court que celui des dispositifs inorganiques. Cela est dû à la sensibilité des matériaux organiques vis à vis de l'humidité et de l'oxygène, et parfois à la durée de vie des matériaux eux même.

I.1 LES DEUX TYPES DE MATERIAUX ORGANIQUES

Chaque matériau organique est plus favorable soit au transport des électrons soit à celui des trous. Cette propriété est déterminée par les recouvrements orbitaux entre les molécules. Les semi-conducteurs organiques ne sont que rarement dopés. La nature du matériau (type p ou type n) n'est donc pas déterminée par rapport à un dopant. Elle est plutôt définie par rapport à l'échelle d'électronégativité des atomes ou des groupements constituent le matériau considéré. Plus celui-ci est capable d'attirer les électrons, plus son caractère type n est en principe affirmé ; dans l'autre cas, le matériau est de type p.

I.2 BANDES D'ENERGIE

En général, on utilise un modèle de bandes analogue à celui qui s'applique aux semiconducteurs inorganiques. C'est une approximation car le modèle suppose que les orbitales moléculaires sont délocalisées sur tout le réseau de molécules, ce qui n'est pas le cas pour les films organiques. Cependant, l'expérience montre que le modèle de bandes peut servir de base à la description du fonctionnement des dispositifs organiques.

Dans les matériaux, on distingue deux orbitales moléculaires : comme indiqué de façon succincte précédemment, les orbitales HOMO et LUMO, qui sont respectivement les acronymes de *Highest Occupied Molecular Orbital* (plus haute orbitale moléculaire occupée),

et de *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (plus basse orbitale moléculaire inoccupée). La bande HOMO est donc la plus haute (en énergie) orbitale moléculaire occupée par les électrons ; c'est en quelque sorte l'équivalent de la bande de valence des semi-conducteurs inorganiques. On peut considérer que la position du plus haut niveau de la HOMO par rapport au niveau du vide correspond à l'énergie nécessaire pour oxyder la molécule (figure 1). C'est aussi l'énergie d'ionisation I_p .

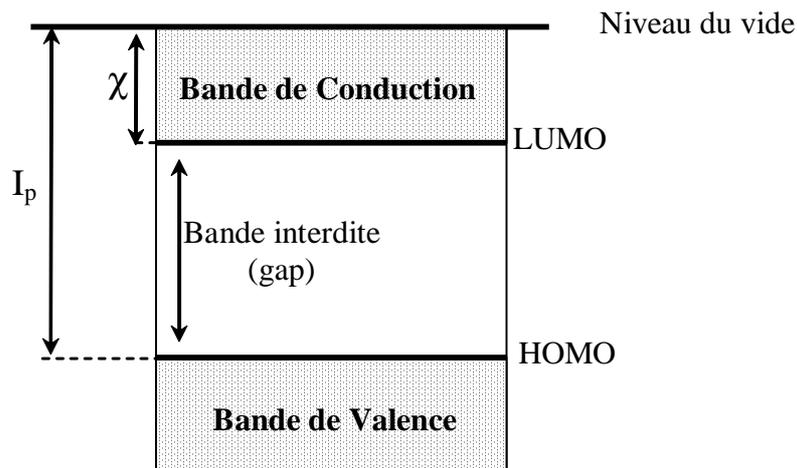


Figure 1 : Représentation énergétique d'une molécule organique

La bande LUMO est l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée par un électron ; c'est l'équivalent de la bande de conduction des semi-conducteurs conventionnels. La position du plus bas niveau de la LUMO par rapport à celui du vide est considérée comme l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron. C'est aussi l'affinité électronique χ .

La différence d'énergie entre les deux orbitales (HOMO-LUMO) peut servir de mesure de l'excitabilité de la molécule : plus la différence d'énergie est petite, plus la molécule peut être facilement excitée.

I.3 LES MATERIAUX ORGANIQUES CONSTITUANT UN DISPOSITIF ORGANIQUE

Actuellement, il est possible de trouver sur le marché deux catégories de dispositifs organiques basées sur le même principe où chacun montre ses avantages et ses désavantages. Une première voie se base sur le développement des dispositifs organiques à petites molécules déposées par évaporation, et l'autre voie utilise les polymères déposés avec une tournette (« spin

coating ») ou par tirage (« dip coating »). On parle parfois d'une autre catégorie qui un intermédiaires entre les deux précédentes où les petites molécules sont greffées sur les chaînes polymères saturés.

I.3.1 Les petites molécules

C'est en 1987, qu'un groupe de Kodak a élaboré les premières diodes électroluminescentes à base de petites molécules ^[1]. Généralement, les couches minces de petites molécules sont réalisées par dépôt sous vide. Sans solvant et sous vide secondaire, ce procédé permet d'obtenir un film de grande pureté. Les températures d'évaporation (typiquement sous un vide de 10^{-6} mbar) sont relativement faibles (150°C à 300°C) et n'entraînent pas la dégradation des matériaux.

I.3.2 Les polymères

Les polymères organiques conjugués ou non conjugués présentent un caractère semi-conducteur, associé à la délocalisation électronique de leur système pi-conjugué le long de la chaîne polymère. Ils présentent le plus souvent une conduction de type p, et possèdent des propriétés d'électroluminescence suffisantes pour leur permettre de concurrencer les matériaux inorganiques sur le marché des diodes à émission lumineuse (LEDs). C'est pourquoi leur utilisation en électronique moléculaire est très prometteuse depuis leur découverte par l'équipe R.H. Friend à Cambridge ^[2].

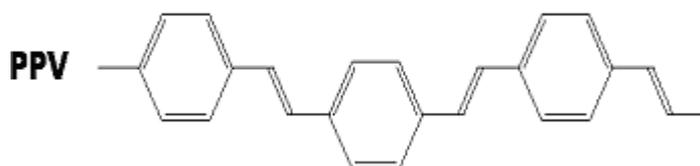


Figure 2 : Exemple de polymère conducteur, le poly(para-phenylenevinylene) ou PPV

La technique de dépôt des polymères est simple, rapide et peu coûteuse. Elle nécessite toutefois de manipuler en salle blanche pour s'affranchir au maximum des impuretés atmosphériques. De plus, la réalisation d'hétérostructures est complexe et implique d'identifier des solvants suffisamment sélectifs (le solvant de dépôt d'une couche ne doit pas dissoudre la couche inférieure). Cette technique de dépôt présente toutefois un désavantage

par rapport au dépôt sous vide : le contrôle de la composition du film et l'uniformité de son épaisseur sont plus difficiles.

Dans certains cas, le polymère est insoluble ; on dépose alors un précurseur par centrifugation sur le substrat avant de le polymériser (par exemple par voie thermique dans le cas du PPV). Cette méthode présente toutefois des inconvénients :

- les sous produits de réactions ne sont pas toujours éliminés et la présence d'impuretés entraîne la diminution des recombinaisons radiatives ce qui réduit la stabilité de la diode,
- les propriétés du matériau risquent d'être altérées si la conversion n'est pas bien contrôlée.

Dans tous les cas, le choix du solvant et de la concentration du polymère est un critère important pour garantir de bonnes propriétés mécaniques de la couche.

II. CONSIDERATIONS GENERALES SUR L'ELECTROLUMINESCENCE AU SEIN DES MATERIAUX ORGANIQUES

L'électroluminescence est la conversion directe de l'énergie électrique en lumière. La longueur d'onde de la lumière émise est souvent située dans la région du visible bien que ce processus puisse aussi donner lieu à des émissions dans l'infrarouge ou l'ultraviolet.

II.1 UN PEU D'HISTOIRE

L'électroluminescence d'un solide organique a, pour la première fois, été démontrée au début des années 60 avec un cristal d'anthracène par Pope *et al.*^[3]. L'étude sur ces monocristaux aromatiques a permis une bonne compréhension des phénomènes physiques. La forte épaisseur de ces couches nécessitait des tensions de fonctionnement élevées et la faible conductivité électrique de ces matériaux limitait la quantité de lumière émise, jusqu'à l'apparition de nouveaux matériaux comme le polyacétylène, le polypyrrole et la polyaniline "noircie" en 1963^[4]. Dans une publication de 1977, Chiang *et al.* indiquent une haute conductivité dans un matériau similaire, le polyacétylène oxydé et dopé à l'iode^[5]. Ces

recherches vaudront à ces chercheurs le prix Nobel de Chimie pour "La découverte et le développement de polymères organiques conducteurs".

L'optoélectronique organique a connu un tournant en 1987, lorsque Tang et VanSlyke^[1] ont réalisé la première diode électroluminescente organique fonctionnant efficacement sous faible tension (avec un rendement de 1,5 lm/W sous une tension inférieure à 10 V). Ces diodes utilisaient des films minces (environ 100 nm) à base d'une petite molécule (l'Alq3) comme matériau émetteur. Burroughes *et al.*^[2] leur ont emboîté le pas en 1990 en fabriquant la première diode électroluminescente polymère émettant dans le vert.

Par la suite, la multiplication des méthodes de synthèse a permis l'obtention de divers composés destinés à la réalisation de diodes électroluminescentes émettant dans toute la gamme du visible. On obtient ainsi du rouge avec le poly(3-octylthiophene) (P3OT)^[6,7,8] ou avec des complexes de terres rares (Eu³⁺)^[9,10], du rouge-orange avec le poly(2-méthoxy,5-(2' éthyl-héxoxy)-1,4-phénylène vinylène)(MEH-PPV)^[11, 12], du vert avec le 8(tris-hydroxyquinoline) aluminium(Alq3)^[1, 13, 14] ou avec le poly(para-phénylènevinylène) (PPV)^[15] et du bleu avec le poly(para-phénylène)(PPP)^[16,17]. La faible tension seuil ainsi que les faibles épaisseurs de films rendent l'électroluminescence organique compatible avec les exigences de l'électronique moderne.

II.2 PHENOMENES D'ELECTROLUMINESCENCE

L'électroluminescence est liée à l'application d'un champ électrique entre deux électrodes situées de part et d'autre du matériau organique luminescent. Ce champ électrique permet d'injecter des porteurs de charge au sein du matériau puis de faire migrer ces porteurs à travers les couches organiques. Lorsque deux porteurs de charge opposée vont se rencontrer (un électron et un trou), il vont se recombiner pour former un exciton. Ce dernier revient à l'état fondamental et le surplus d'énergie peut être cédé sous forme de lumière.

Le phénomène de luminescence est donc basé sur les différentes transitions interbandes entre un électron situé dans la bande de conduction et un trou situé dans la bande de valence. La couleur de la lumière émise dépend alors de la différence d'énergie entre ces deux bandes.

III. LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES

Dans cette partie, nous allons présenter la structure des diodes électroluminescentes organiques (DELOs ou OLEDs pour « Organic Light Emitting Diodes ») et les différents processus physiques mis en jeu lors de leur fonctionnement.

III.1 STRUCTURE D'UNE OLED

Une diode électroluminescente organique simple consiste le plus souvent en un empilement d'une ou plusieurs couches organiques fines, prises en sandwich entre une anode transparente (source de charges positives) et une cathode métallique (source de charges négatives).

La structure géométrique typique d'une OLED est représentée sur la figure 3 :

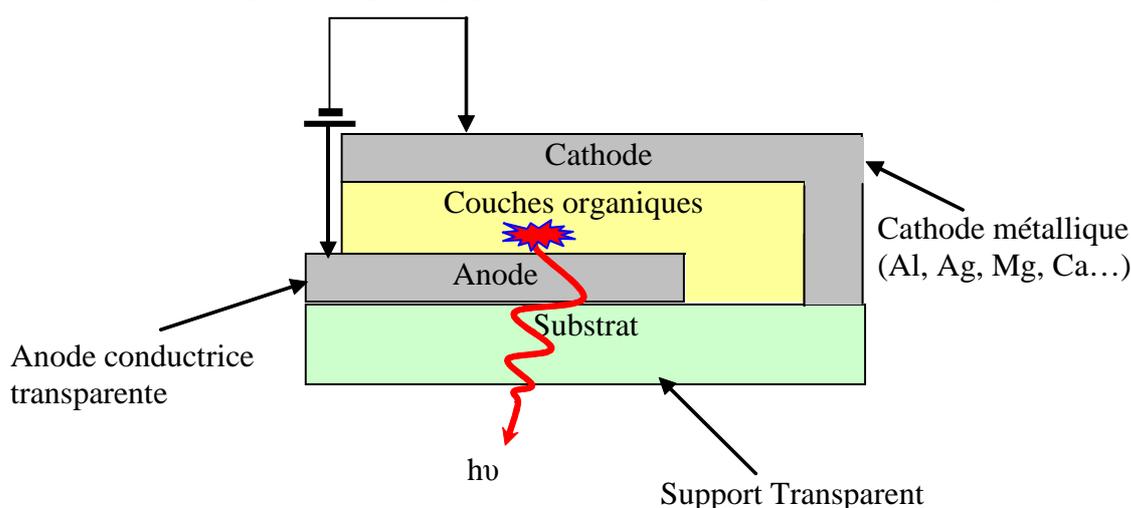


Figure 3 : Schéma de la constitution d'une OLED

III.2 FONCTIONNEMENT MICROSCOPIQUE D'UNE OLED

Une diode électroluminescente organique fonctionne, en première approximation, de la même façon qu'une LED inorganique. Les électrons sont injectés par une cathode à faible travail de sortie alors que les trous sont injectés par une anode à fort travail de sortie. Ces porteurs se rencontrent ensuite dans la couche d'émission grâce au champ électrique appliqué entre les deux électrodes et leur recombinaison peut donner naissance au phénomène

d'électroluminescence. La couleur d'émission peut être accordée en choisissant le polymère ou la petite molécule adaptée.

Le phénomène d'électroluminescence dans une OLED peut se détailler en plusieurs étapes caractéristiques successives représentées sur la figure 4 :

1. injection des trous dans la bande HOMO et des électrons dans la bande LUMO ;
2. déplacement des porteurs dans le matériau ;
3. recombinaison électron-trou ;
4. émission

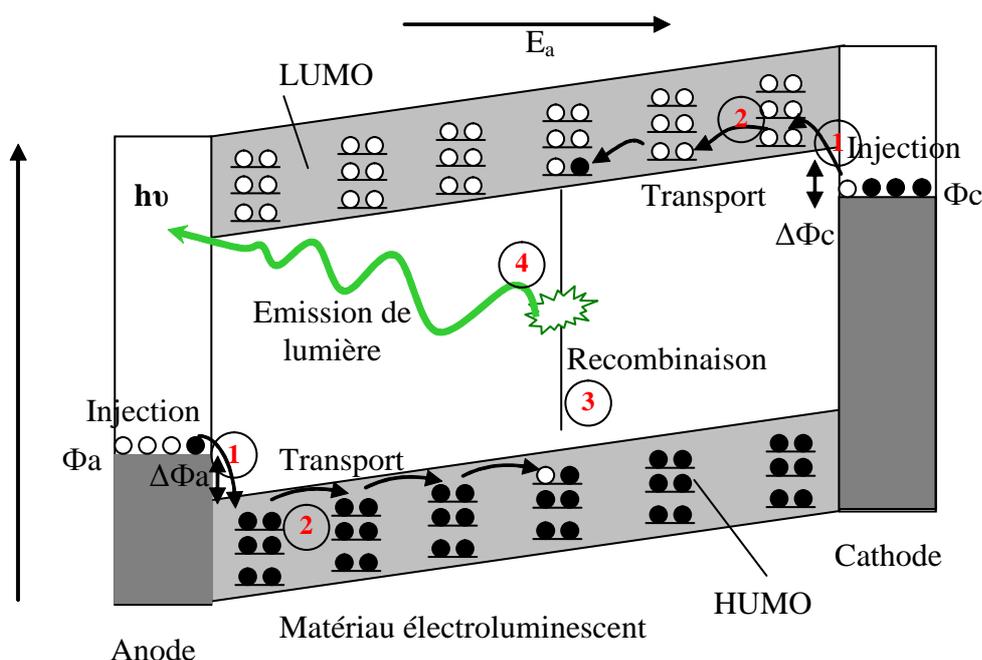


Figure 4 : Principe d'émission de la lumière par un dispositif électroluminescent organique

Les notations sont : Φ_a pour le potentiel de sortie de l'anode, Φ_c pour celui de la cathode, $\Delta\Phi_a$ et $\Delta\Phi_c$ pour les barrières d'énergie que devront franchir respectivement les trous et les électrons, E_a pour le champ électrique externe et $h\nu$ pour l'énergie de la lumière émise.

L'efficacité de ces étapes dépend des propriétés des matériaux : adéquation des travaux de sortie des électrodes aux niveaux d'énergie des porteurs, mobilités adéquates de ceux-ci, établissement de concentrations suffisantes d'électrons et de trous aux endroits de la diode favorables à l'émission de lumière, minimisation des recombinaisons non radiatives.

Nous allons détailler maintenant les différentes étapes de fonctionnement d'une OLED.

III.2.1 L'injection des porteurs de charges

A l'anode, les porteurs de charges injectés dans le niveau HOMO du matériau organique sont les trous, que l'on peut voir aussi comme des électrons extraits de l'organique par l'électrode : ainsi un cation-radical est formé. Le processus à la cathode est inverse : un électron de l'électrode passe dans le niveau LUMO du matériau organique et crée un anion-radical

Les charges entrent dans les couches organiques, puis se déplacent sous l'effet du champ électrique appliqué. Elles traversent le dispositif ou se recombinent pour former un exciton neutre qui peut générer un photon dont l'énergie dépend de la différence d'énergie entre le niveau HOMO et LUMO. La barrière d'injection $\Delta\Phi$ est définie comme étant la différence d'énergie entre le travail de sortie de l'électrode Φ et le niveau énergétique de l'orbitale frontière concernée. Plus la barrière à franchir est grande, plus le champ extérieur devra être important pour permettre l'injection des électrons et des trous dans le matériau organique.

Dans cette description, l'efficacité quantique maximale serait obtenue lorsque la cathode et l'anode forment simultanément un contact ohmique avec le matériau organique (il n'y a pas de barrière pour l'injection de charges de l'électrode vers le matériau organique) et lorsque la mobilité des deux porteurs dans le matériau est identique. En négligeant les autres phénomènes physiques, ces conditions « idéales » optimiseraient la balance de charge et permettraient l'obtention d'un maximum d'efficacité.

Un autre phénomène propre à l'injection est la création d'une charge d'espace. Même si l'interface ne présente pas de barrière, l'importante densité de porteurs facilement injectés mais dont la mobilité est limitée, crée aux abords de l'électrode une charge d'espace qui, à son tour, peut devenir défavorable à l'injection ^[18]. Dans ce cas, le courant peut être limité par cette charge d'espace.

III.2.1.a L'anode

Dans le but de minimiser la barrière $\Delta\Phi_a$, le travail de sortie de l'anode doit être choisi de façon à être aussi proche que possible du niveau d'énergie HOMO du matériau organique employé (généralement proche de 5 eV). De plus, l'anode doit être transparente afin de permettre la sortie de la lumière émise. La majorité des diodes électroluminescentes utilisent

certains oxydes de métaux comme contact anodique ^[19,20] et plus particulièrement, l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) dont le travail de sortie est voisin de 4.8 eV.

Karasawa et Miyata ^[21] ont montré que l'ITO a une résistivité proche de $7.10^{-4} \Omega.cm$, ce qui en fait un bon conducteur électrique. La transmittance de ce matériau est légèrement dépendante de l'épaisseur de la couche déposée. Toutefois elle reste supérieure à 70% sur toute la gamme du visible (380-780 nm) avec une valeur proche de 90% pour une épaisseur de 420 nm.

Le travail de sortie de l'ITO dépend de sa stœchiométrie, des conditions de dépôt et du traitement de surface ^[30]. Le niveau HOMO des couches organiques est en général plus bas que le niveau de Fermi de l'ITO (typiquement 5-6 eV contre 4.5-4.8 eV). La barrière d'interface s'opposant à l'injection des trous doit donc être minimisée le plus possible. Plusieurs méthodes de traitement de surface sont employées pour accroître le travail de sortie. Wu *et al.* ^[22] ont montré que le traitement de l'ITO avec un plasma gazeux pouvait modifier les caractéristiques optoélectroniques des diodes électroluminescentes sans toutefois modifier les propriétés de l'ITO (résistance carrée et transmittance). Ils ont observé que le traitement avec un plasma d'oxygène augmente le rendement quantique des diodes (1 % au lieu de 0,28 %) et diminue fortement la tension seuil (3 V au lieu de 12 V).

Kugler *et al.* ^[23] ont démontré que chaque traitement pouvait modifier la valeur du travail de sortie de l'ITO :

- 4,5 eV avec un traitement classique acétone-éthanol
- 4,8 eV avec un traitement à l'eau oxygénée (H₂O₂)
- 4,0 eV avec un plasma d'ions Ne⁻.

Une approche différente pour améliorer l'injection des trous consiste à insérer une très fine couche entre l'ITO et les couches organiques. Par exemple, Deng *et al.* ^[24] utilisent une fine couche de SiO₂ qui améliore la balance entre trous et électrons au sein de la structure bicouche NPB/Alq₃ tout en améliorant l'adhésion du NPB sur l'ITO. Sur des structures similaires (TPD/Alq₃) Jiang *et al.* ^[25] utilisent une fine couche de Si₃N₄ pour multiplier leur rendement lumineux par 3 (de 0.4 lm/W sans couche tampon à 1.2 lm/W avec une couche tampon de 2 nm d'épaisseur). Dans tous les cas, cette fine couche tampon permet d'améliorer l'interface ITO/couche organique en limitant la diffusion d'ions dans la couche organique et en diminuant le nombre de sites de recombinaisons non radiatives à l'interface.

III.2.1.b La cathode.

Comme dans le cas de l'anode, le travail de sortie de la cathode est un paramètre primordial. Les niveaux LUMO pour la plupart de matériaux organiques utilisés se situent entre 2.5 eV et 3.5 eV. Afin de faciliter l'injection des électrons à partir de la cathode, cette dernière doit avoir un faible travail de sortie. Les métaux qui possèdent le plus faible travail de sortie sont les alcalins (de 1.8 eV pour le césium à 2.3 eV pour le sodium) et notamment le lithium (2.3 eV). Cependant l'emploi du lithium est proscrit car son point de fusion très bas ainsi sa grande instabilité le rendent difficile à évaporer sous sa forme métallique simple.

La réalisation de cathode en calcium, en aluminium ou en alliage de magnésium a permis d'obtenir d'excellents résultats. Cependant, ces matériaux sont sensibles à l'air et à l'humidité, qui dégradent de manière drastique leurs propriétés électroniques ^[26]. Plusieurs groupes de recherche se concentrent sur le développement et l'optimisation de matériaux d'encapsulation destinés à la protection des structures organiques contre ses agressions.

Afin de réduire la barrière de type Schottky par accroissement du champ électrique à l'interface cathode/matériau organique pour augmenter le courant tunnel, de nombreuses équipes insèrent une fine couche (0,1 à 1.5 nm) de LiF ^[27], CsF ^[28,29] ou Li ^[30] entre le matériau organique et la cathode. Bien que les résultats soient probants, le mécanisme d'abaissement de la barrière reste un sujet de discussion ; l'action du lithium est complexe et les mécanismes réactionnels semblent différents sur l'Alq3 ^[31] et sur les polymères ^[32].

III.2.1.c Les différents mécanismes d'injection aux électrodes

Suivant la nature de la jonction organique-métal, la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface et la valeur du champ électrique appliqué E_a , trois types d'injection de charges peuvent apparaître ^[33] :

- Injection thermoélectronique avec $E_a = 0$
- Injection par effet de champ (émission Schottky) avec $E_a \ll$ moyennement intense »
- Injection par effet tunnel

L'émission thermoélectronique et l'effet tunnel participent tous les deux à l'injection des charges au sein du semiconducteur organique. La température et la tension appliquée sont deux paramètres déterminants :

- Une température élevée favorise l'émission thermoélectronique,
- Une différence de potentiel élevée réduit la distance à traverser par effet tunnel.

Des essais sur des structures avec du poly (3-octylthiophène) (P₃OT) ont conduit Braun *et al.*^[6] à conclure que l'injection se faisait principalement par effet tunnel avec cependant la possibilité d'avoir plusieurs effets tunnels différents selon la nature géométrique de la barrière de potentiel.

Plus récemment, la théorie de l'injection par effet tunnel a permis à Roman *et al.*^[34] de retrouver les valeurs de l'affinité électronique et du potentiel d'ionisation du PPV en traçant les caractéristiques $\ln(I/V^2) = f(1/V)$. L'utilisation du même matériau par Karg *et al.*^[15] a conduit ces derniers à privilégier le phénomène d'injection thermoélectronique, phénomène également prioritaire selon Matsumura *et al.*^[35] qui ont réalisé des structures Mg / Alq₃ / ITO, In / Alq₃ / ITO et Al / Alq₃ / ITO.

Pour finir, on peut signaler que plusieurs phénomènes peuvent rendre l'injection des porteurs plus difficile à expliquer ; à titre d'exemple, on peut citer:

- le phénomène de diffusion des matériaux d'électrodes sur une profondeur de quelques nanomètres dans les couches organiques peut produire un décalage du niveau de Fermi et la modification de la largeur du gap au niveau de cette partie de matériau^[36].
- lorsque le dépôt de la cathode est fait sur une surface qui contient des molécules d'oxygène, les premiers atomes déposés de la cathode vont réagir avec l'oxygène en créant une mince couche d'oxyde^[37].
- l'apparition d'une couche interfaciale entre l'anode en ITO et la couche organique adjacente qui semble liée à la diffusion de l'ITO dans le film organique^[38].

III.2.2 Formation des polarons

Une fois injectées dans les matériaux organiques, les charges se déplacent vers les contre-électrodes sous l'effet du champ électrique extérieur E_a . Les charges (électron ou trou) vont créer une déformation du réseau dans le semi-conducteur organique. La charge et la déformation associée donnent naissance à un polaron. Ces polarons créent des états d'énergie, localisés à quelques dixièmes d'électron-volt des bords de la bande interdite sur lesquels l'électron ou le trou viennent se déplacer (cf. Figure 5).

Un polaron possède une charge $\pm 1 e$ et un spin $S = \frac{1}{2}$. L'injection d'une nouvelle charge conduit à la présence de deux charges sur la même chaîne : il est plus favorable énergiquement qu'elles s'associent, la nouvelle charge profitant de la déformation déjà introduite. L'espèce formée s'appelle un bipolaron : il a une charge double $\pm 2 e$ et ne possède pas de spin car les deux spins initiaux s'apparient. Le bipolaron est d'extension finie (quelques unités de monomères).

La figure 5 représente les états énergétiques des deux types de polarons et de bipolarons. Les flèches pleines représentent l'état d'occupation des niveaux.

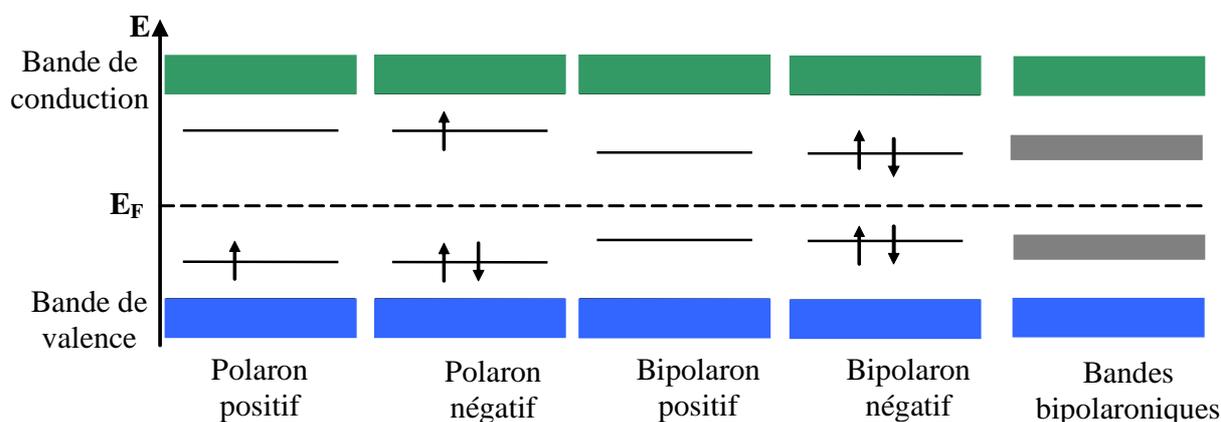


Figure 5 : Etats électroniques du polaron et du bipolaron

Lorsque le taux de dopage (l'injection de charge) augmente, les niveaux apparus dans la bande interdite se recouvrent, et la notion de bandes bipolaroniques est introduite.

Par conséquent, les espèces porteurs de charges sont des polarons chargés, ou des bipolarons chargés^[39,40]. Ces espèces polarons et bipolarons, sont responsables des propriétés électriques, et optiques des matériaux organiques. Cette particularité a des conséquences directes sur les mécanismes de transport comme nous allons l'expliquer dans les prochains paragraphes.

III.2.3 Formation des excitons

La terme exciton a été introduit en 1936 par Frenkel mais c'est Davydov, qui le premier appliqua la théorie relative à cette quasiparticule aux matériaux organiques (à partir de 1940^[41]). Dans le cadre des OLEDs, l'injection d'électrons et de trous conduit à la formation de quasiparticules de type polaron ou bipolaron dans le film organique. Lorsque deux quasiparticules de charges opposées se recombinent, il y a formation d'un état excité neutre, appelé exciton (figure 6).

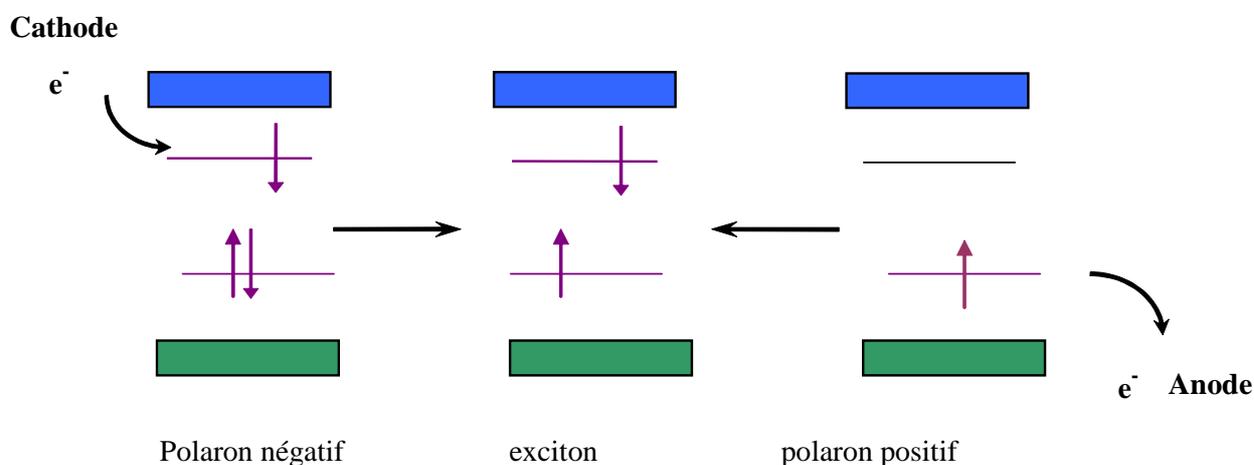


Figure 6 : Formation d'un exciton à partir de deux polarons

Bradley *et al.*^[42] ont montré que les bipolarons ne peuvent pas être directement les porteurs de charges responsables de la formation de l'exciton car leur faible mobilité et leur forte localisation dans la bande interdite ne permet pas de libérer suffisamment d'énergie pour obtenir une décroissance radiative avec une énergie photonique similaire à celle mesurée.

Selon la nature du matériau, différents cas peuvent se produire :

- si l'excitation et les paires électron-trou générées peuvent rester localisées sur une molécule, on parle d'un exciton de Frenkel (figure 7-a) ;
- si l'électron et le trou sont séparés en moyenne par plusieurs molécules on est dans le cas d'une interaction faible et on obtient un exciton dit de Wannier (figure 7-b) ;
- entre ces deux types d'excitons, il y a le cas intermédiaire des excitons à transfert de charge pour lesquels l'électron et le trou occupent des molécules adjacentes (figures 7-c).;

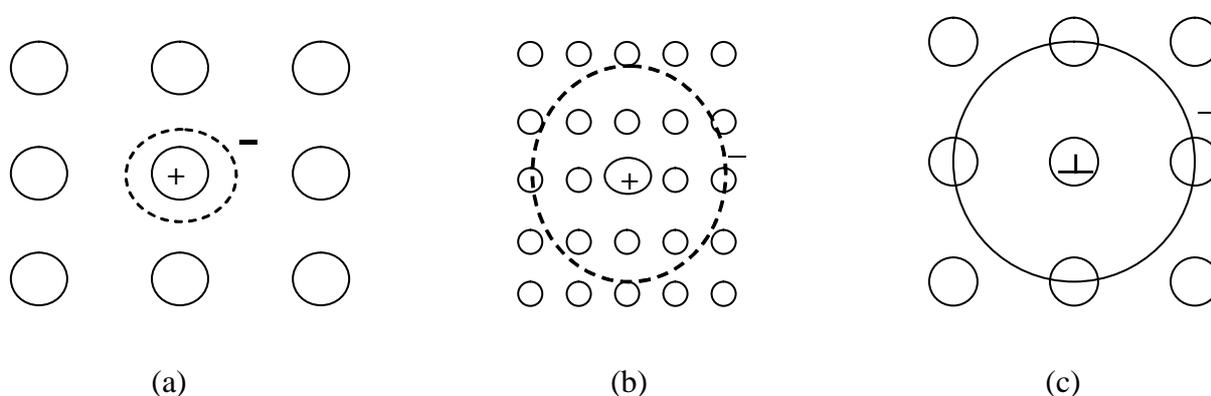


Figure 7: Représentation de différents types des excitons : (a) exciton de Frenkel, (b) exciton de Wannier, (c) exciton à transfert de charge

Les excitons de Frenkel ont été largement utilisés pour expliquer les phénomènes de luminescence dans les cristaux moléculaires. Pope *et al.* ^[43] considèrent qu'il existe deux catégories d'excitons d'énergie différente : exciton à l'état singulet ou exciton à l'état triplet. La différence entre les états électroniques singulet et triplet peut être décrite en terme d'interactions d'orbitales. Un état excité est une paire de charges dont le spin peut être haut et bas, et peut avoir un mouvement de précession en phase ou non. Les différentes possibilités de recombinaison sont représentées sur la figure 8 ci dessous ; 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.

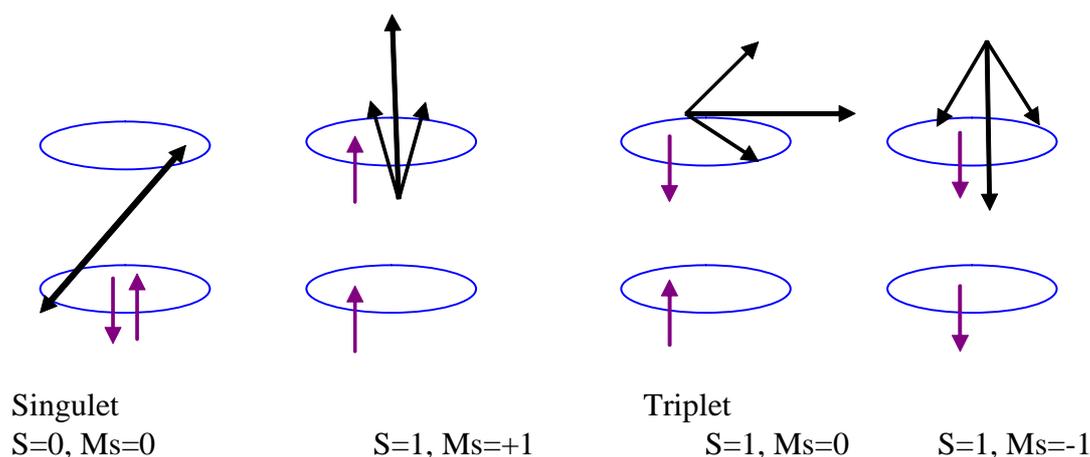


Figure 8: Représentation schématiques de précession de spin pour les états singulet et triplet.

La plupart des équipes travaillant à l'étude de ces phénomènes ont confirmé que seulement 25% des porteurs de charges qui fusionnent forment un exciton à l'état singulet. Considérant que toute radiation à partir de l'état triplet vers l'état fondamental singulet est interdite par les règles de la physique quantique, seul l'exciton singulet peut se désexciter de manière radiative. La recombinaison radiative à partir d'états triplets est toutefois possible dans des systèmes particuliers pour lesquels il existe un « croisement inter-système » (« intersystem crossing »). Dans ce cas, le rendement augmente considérablement (cas du phénomène de phosphorescence ^[44,45]).

III.3 TRANSPORT DE CHARGES

Le transport de charges est une propriété intrinsèque des couches organiques alors que l'injection des porteurs dépend des propriétés de l'interface couche organique-électrode.

Dans les semi-conducteurs inorganiques, les électrons de la bande de conduction se déplacent comme des électrons quasi libres (états délocalisés). Dans les matériaux organiques, les charges ne peuvent pas se délocaliser sur tout le matériau et, elles passent principalement d'une molécule à l'autre par saut. La fréquence de saut d'une molécule à l'autre dépend de plusieurs facteurs tels que l'intensité du champ électrique appliqué, l'énergie des porteurs de charge ou l'éloignement entre sites. Cette fréquence de saut influe sur la mobilité des porteurs de charges dans l'organique (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La mobilité des porteurs est un point faible de l'électronique organique. Les électrons y ont une mobilité voisine de 10^{-6} cm²/V.s [46] dans l'Alq3 (petites molécules) et voisine de 10^{-8} cm²/V.s dans le MEH-PPV (polymère) alors qu'elle est voisine de 35 cm²/V.s dans le cuivre [47]. Dans le cas des petites molécules : le faible recouvrement des orbitales moléculaires produit des bandes permises très étroites qui induisent une faible mobilité associée aux faibles forces intermoléculaires de Van der Waals.

Le transport des charges est alors décrit par deux théories classiques relatives aux matériaux isolants [33]. La première théorie (Space Charge Limited Current) décrit un courant limité par la charge d'espace, le milieu étant exempt de pièges ou comportant des pièges peu profonds. Si V est la tension appliquée à la structure, la densité de courant suit alors une loi de la forme :

$$J_{SCL} \propto V^2$$

La seconde théorie (Trap Charge Limited Current) décrit un courant limité par les pièges profonds dans le matériau. Dans ce cas, la densité de courant suit une loi de la forme :

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

où m est caractéristique de la profondeur moyenne des niveaux pièges (m > 2).

Afin d'optimiser les phénomènes de transport des charges, trois cas peuvent être envisagés selon la nature des diodes électroluminescentes étudiées.

III.3.1.a Structure à couche simple

Les travaux de Holmes *et al.* [48] sur les structures monocouches amènent à penser que les porteurs les plus rapides ont une forte probabilité de traverser la couche électroluminescente sans qu'il y ait recombinaison avec un porteur de charge opposée. Ce phénomène se produit même si les niveaux d'énergie de la cathode et de l'anode sont précisément ajustés respectivement au niveau LUMO et au niveau HOMO de la couche organique. En effet, le transport des électrons et des trous n'est pas équilibré dans la couche émettrice du fait des différences de mobilité des électrons et des trous. De plus, lorsqu'elle a lieu, la recombinaison se produit dans une zone proche de l'interface couche organique-électrode qui est riche en

sites d'extinction. Cette situation gaspille donc de l'énergie et affecte l'efficacité de la conversion électrique en énergie optique

III.3.1.b Structure à deux couches :

Cette technique a été utilisée pour la première fois par Tang et VanSlyke ^[1] qui ont intercalé une couche de diamine (transport de trous) entre le film émetteur d'Alq₃, considéré comme couche de transport d'électrons ("Electron Transport Layer"), et l'anode d'ITO. La structure bicouche permet d'éloigner un grand nombre d'excitons des électrodes en les confinant à l'interface entre les deux couches organiques. Elle permet aussi d'obtenir un meilleur équilibre des flux de charges (nb d'électrons/nb de trous), grâce à une meilleure injection des trous (niveaux d'énergie plus adéquates), entraînant une augmentation du nombre de recombinaisons radiatives. Dans une structure bicouche, on remarque une augmentation de l'émission lumineuse et une augmentation du rendement d'électroluminescence par rapport à la structure monocouche.

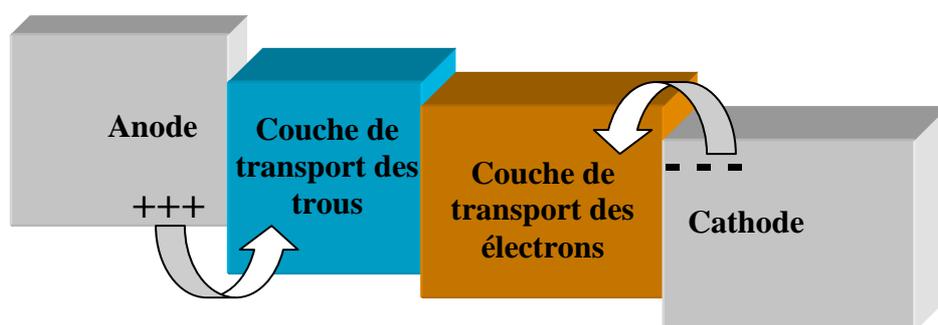


Figure 9: Illustration de la structure à deux couches

III.3.1.c Structure multicouche

Entre les électrodes et la couche émettrice des OLEDs, on intercale des couches d'injection de charges, de transport de charges, ou de confinement. Les matériaux organiques peuvent être optimisés séparément selon leur fonction. Ces structures multicouches améliorent non seulement les performances d'émission, mais aussi la durée de vie des OLEDs.

Selon la nature des couches utilisées, elles permettent également de favoriser une émission radiative plutôt qu'une autre. A titre d'exemple, Tamura *et al.* ^[49] ont intercalé une couche de

blocage de trous en Bathocupuroine (BCP) dans une structure multicouche afin d'obtenir une émission dans le bleu et non plus dans le vert. La structure étudiée était : ITO/m-MTDATA/ α -NPB/BCP/Alq₃/Al. La couche de 4,4',4''-tris(3-méthylphénylphénylamino)-triphénylamine (m-MTDATA) est une couche d'injection de trous, la couche de 4,4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phénylamino]biphényl (α -NPB) est une couche de transport de trous qui peut être utilisée comme couche émettrice dans le bleu, la couche d'Alq₃ est une couche de transport d'électrons qui peut être utilisée comme couche émettrice dans le vert.

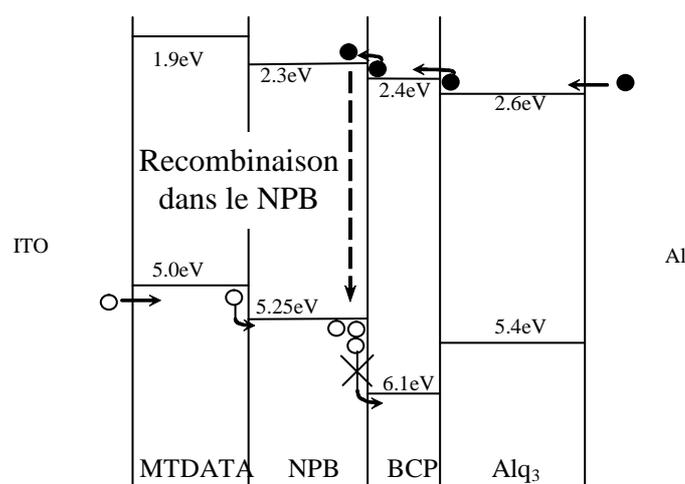


Figure 10 : Recombinaison radiative dans la structure ITO/m-MTDATA/ α -NPB/BCP/Alq₃/Ca/Al

Le diagramme de bandes (figure 10) de la structure montre que l'insertion d'une couche de BCP entre les couches de α -NPB et d'Alq₃ introduit une barrière de potentiel importante pour les trous au niveau de l'interface α -NPB/BCP. Ainsi les trous sont bloqués à l'interface de ces deux couches alors que les électrons traversent les couches d'Alq₃ et de BCP. Les recombinaisons radiatives ont donc lieu majoritairement dans la couche de α -NPB et non plus dans la couche d'Alq₃.

III.4 LE RENDEMENT DE LUMINESCENCE

Les différentes étapes du phénomène d'électroluminescence sont schématisés sur la figures suivantes ^[50] (figure 11).

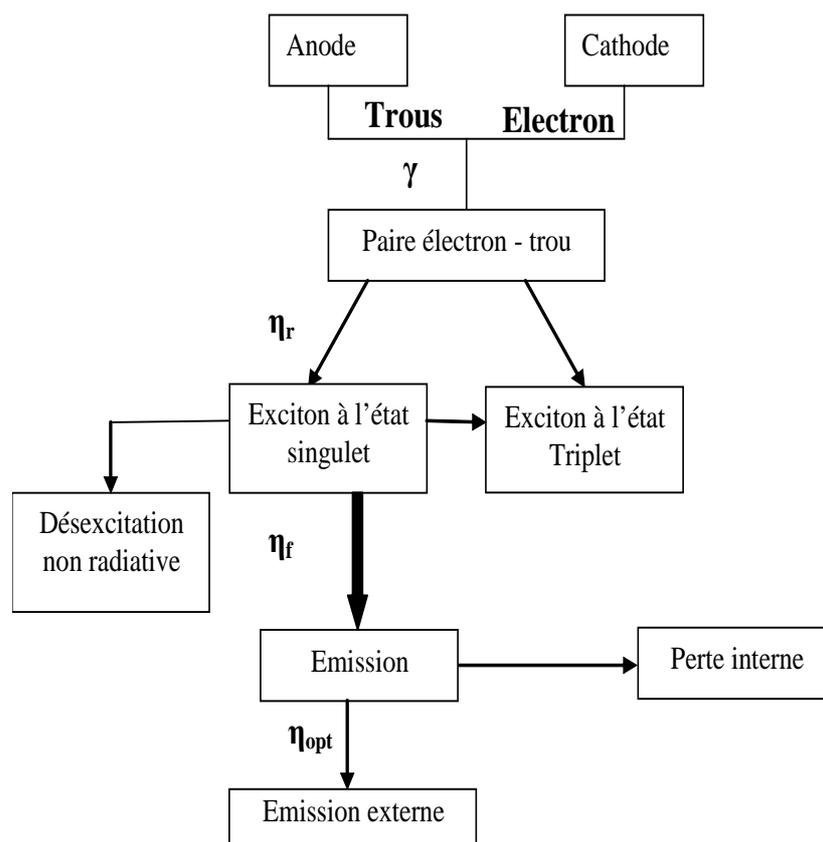


Figure 11 : Schéma du processus d'électroluminescence

La quantité γ est le facteur de double injection de charge. Elle est diminuée par différents facteurs :

- Dans la majorité des matériaux organiques, l'injection des électrons est plus difficile que celle des trous et leur mobilité est plus faible, ce qui induit un déséquilibre dans le flux des charges. Pour remédier à ce problème, des diodes multicouches ont été développées pour favoriser le flux d'électrons et bloquer partiellement les trous de façon à contrôler les sites de recombinaison et à les éloigner des électrodes.
- La diffusion des éléments constituant les matériaux d'électrodes vers les couches organiques : elle est principalement attribuée aux atomes chauds diffusés lors de la fabrication des électrodes : des chemins de court-circuit peuvent ainsi être créés, où les charges se déplacent vers les contre-electrodes sans se recombiner.
- La présence d'impuretés dans les couches organiques qui vont être des pièges pour les porteurs de charges injectés dans la structure.

La quantité η_r est le taux de production des excitons singulets radiatifs ; il est lié à la statistique de spin pour la production en électroluminescence des états singulets ($\approx 25\%$ des excitons formés (paragraphe II.3.3)).

La quantité η_f est le rendement quantique de fluorescence; il est toujours inférieur à 1 (0.7 dans le meilleur des cas) à cause des recombinaisons non radiatives qui peuvent se produire.

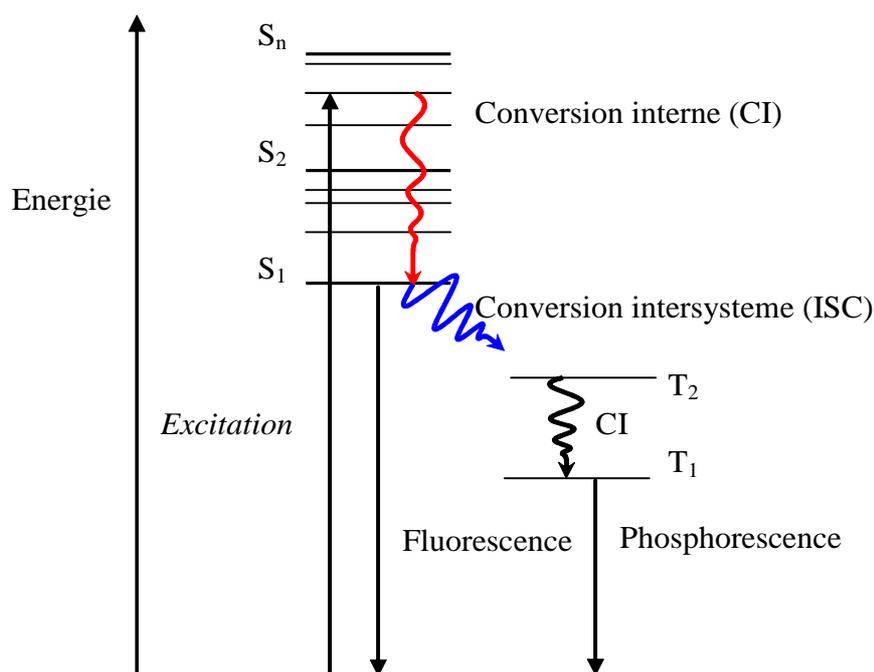


Figure 12 : Diagramme de Jablonsky

Le diagramme de Jablonsky (figure 12) présente les principaux modes de désexcitation possibles des molécules.

La présence d'une électrode métallique en contact avec un matériau organique luminescent peut induire des transferts d'énergie non-radiative à courte distance de l'organique vers le métal. Il a été montré que les excitons singulets se recombinent en général près des interfaces où existent beaucoup de centres d'extinction^[33] (impuretés, pièges non radiatifs). Si l'exciton formé est suffisamment proche de l'interface métal-organique, la recombinaison sera non-radiative car l'énergie sera transférée aux électrons du métal^[51].

La quantité η_{opt} est le coefficient optique introduit pour tenir compte des réfractions qui se produisent à l'interface diode/air. Seules les émissions internes qui abordent l'interface sous un angle inférieur à un certain angle limite pourront émerger vers l'extérieur, et on obtient $\eta_{\text{opt}} = \frac{1}{2n^2}$ pour des structures planes (avec n : indice de réfraction du solide organique).

Le rendement quantique externe, qui est le rendement d'électroluminescence, est le produit des différents rendements ci-dessus :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\text{Nombre de photons émis à l'extérieur de la structure}}{\text{Nombre de charges injectées}} = \gamma * \eta_r * \eta_f * \eta_{\text{opt}}$$

Typiquement ce rendement est estimé entre 2 et 3% .

III.5 DUREE DE VIE DES DISPOSITIFS ORGANIQUES

Par définition, la durée de vie d'une diode électroluminescente est le temps au bout duquel la luminance a diminué de moitié par rapport à sa valeur initiale. L'amélioration des performances des OLEDs nécessite de comprendre les différents éléments qui accélèrent la dégradation des matériaux organiques utilisés. La durée de vie des OLEDs et leur manque de fiabilité à long terme sont les barrières principales qui limitent la production et la commercialisation des écrans OLEDs sur une grande échelle.

En général, la dégradation des OLEDs se manifeste essentiellement sous la forme de la diminution de la luminance avec le temps. Cette baisse de luminosité peut être attribuée à trois phénomènes indépendants : 1) la génération de points noirs (« Dark spots en anglais »), 2) l'arrêt brutal, 3) la dégradation intrinsèque ^[52].

III.5.1 La dégradation par la présence de points noirs

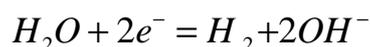
Comme son nom l'indique, le point noir se réfère à la dégradation et à la diminution de la luminance à la suite de la formation et de la croissance de défauts et de zones non-émissives. Bien que la croissance des points noirs existe même pendant le stockage des OLEDs, cette croissance est accélérée durant le fonctionnement des diodes. Cette observation laisse à penser que les mécanismes de formation des points noirs sont de nature électrochimique ou sont thermiquement activés par l'effet joule créé dans le matériau lors de l'application du champ électrique.

On observe souvent l'apparition de ces points noirs sur la cathode. S.F.Lim *et al.* ont indiqué que la formation des points noirs est due aux trois facteurs suivants ^[53] :

- modifications des propriétés de l'interface cathode/couche organique ^[54] et/ou modification de la cathode métallique, surtout dans le cas d'utilisation d'une cathode en calcium ^[55,56].
- cristallisation des matériaux organiques.
- délamination entre les différentes couches de l'OLED.

Schaer *et al.* ^[57] ont étudié les mécanismes de dégradation dans les OLEDs, et ils ont signalé que l'eau et l'oxygène peuvent avoir un effet néfaste sur la stabilité des OLEDs en faisant apparaître des tâches noires.

La présence de défauts dans la cathode lors de la fabrication des diodes laisse passer des molécules d'eau de l'air ambiant à travers la cathode vers les couches organiques (figure 13). L'eau se réduit électrochimiquement au niveau de l'interface « cathode-matériau organique » et provoque la formation de bulles d'hydrogène selon la réaction suivante:



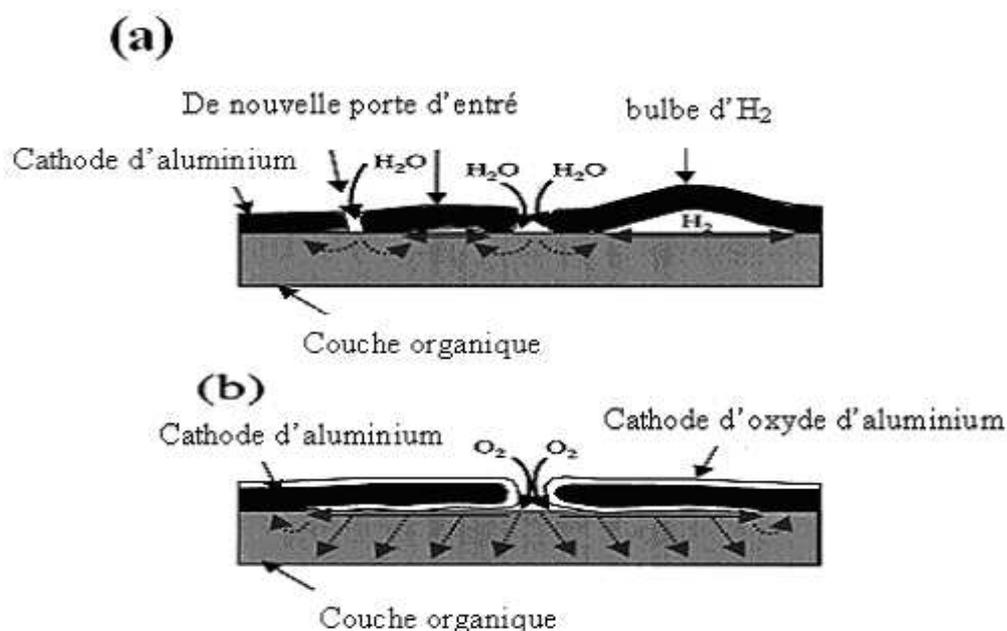


Figure 13 : Mécanismes de formation de point noir : (a) Formation de point noir due à la pénétration de molécules d'eau, (b) Formation de point noir due à la pénétration de molécules d'oxygène.

En raison de la pression du gaz, les bulles d'hydrogène décollent la cathode de la couche organique. Une fois que la cathode est décollée, elle n'est plus capable d'injecter des électrons dans le dispositif, ce qui implique la présence de taches noires non émissives. Lorsque la pression à l'intérieur des bulles atteint un certain niveau, les bulles éclatent, donnant lieu à des défauts supplémentaires qui facilitent l'entrée de davantage de vapeur d'eau.

La croissance des points noirs est également liée à la présence de l'oxygène qui induit des réactions différentes de celles observées avec la vapeur d'eau :

1. Une oxydation thermique de l'électrode à l'interface cathode/organique lorsque l'OLED est en fonctionnement ou éteinte.
2. Une oxydation de la couche organique située sous la cathode, qui conduit à une diminution de l'efficacité des OLEDs ainsi qu'à un changement de morphologie du matériau organique utilisé.

Dans le cas de l'oxygène, la formation des points noirs est limitée par la diffusion de l'oxygène dans la couche organique.

III.5.2 Arrêt brutal ^[58]

L'arrêt brutal correspond à une brusque diminution ou à une perte totale de la luminance due à l'apparition de courants de fuite à travers des micro-chemins de courts-circuits au sein des dispositifs. Le développement de ces courts-circuits est attribué aux défauts morphologiques préexistants dans les couches organiques ou dans les électrodes. Ces défauts deviennent des points chauds durant le fonctionnement des dispositifs ^[59,60] et, provoquent la fusion ou la décomposition des couches organiques, créant ainsi un contact direct entre les deux électrodes (ou un court circuit).

III.5.3 Dégradation intrinsèque

C'est la diminution progressive de la luminance de l'OLED durant le fonctionnement du dispositif. Il se traduit par une diminution de l'efficacité quantique de l'OLED. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les différents phénomènes de dégradation intrinsèque. Les mécanismes les plus importants sont (1) l'instabilité morphologique des couches organiques, (2) l'instabilité cationique de la couche Alq3, (3) la diffusion de l'ITO, (4) les impuretés ioniques mobiles dans les couches organiques et (5) le modèle de l'accumulation de charges positives.

Nous allons détailler maintenant ces différents phénomènes de dégradation intrinsèque.

III.5.3.a L'instabilité morphologique des couches organiques

L'idée est basée sur des observations de changement morphologique de films organiques durant la fonctionnement des dispositifs organiques.

Aziz *et al.* ^[61,62] ont observé une forte augmentation de la cristallisation et de la rugosité de surface de l'Alq3. Cette augmentation de taille du cristal peut être à l'origine des défauts qui apparaissent sur la surface de la cathode sous forme de dômes non luminescents dus à la délimitation de la cathode. Ce phénomène est en grande partie responsable de l'arrêt rapide des OLEDs sous une atmosphère humide. Il a été observé que l'encapsulation des OLEDs dans un milieu sec (sous atmosphère contrôlée) a pu limiter ces phénomènes de cristallisation, sans toutefois y mettre fin. Il est important de souligner que la présence de résidus d'humidité

et des impuretés lors de la fabrication des dispositifs peut également favoriser ce processus, même dans les dispositifs encapsulés.

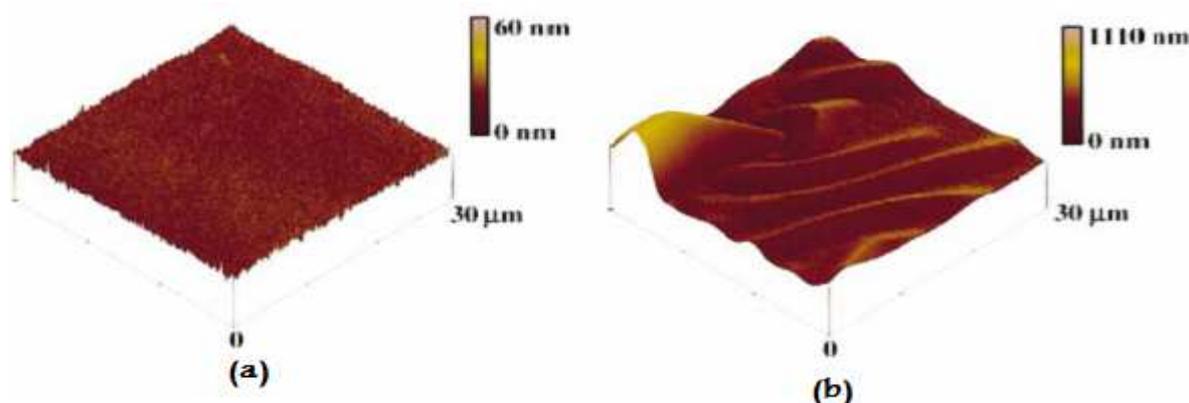


Figure 14 : Image AFM d'une couche d'Alq3 : avant fonctionnement (a), après fonctionnement (b)^[61]

III.5.3.b L'instabilité cationique de la couche d'Alq3

Dans ce cas, la dégradation des dispositifs est attribuée à l'injection de trous au sein de la couche Alq3, ce qui permet la formation de cation instable dans cette couche^[63]. Aziz *et al.*^[64] ont reporté que le rendement de photoluminescence d'Alq3 diminue de 55% après avoir été soumis à un courant de « trous » de 50 mA/cm² durant 50 h, révélant ainsi l'instabilité des espèces cationiques dans la couche d'Alq3. En revanche, le rendement de photoluminescence est resté inchangé suite à la circulation d'un courant d'électrons dans les mêmes conditions.

La diminution du rendement quantique de luminescence du film d'Alq3 a été attribué à la dégradation de quelques molécules d'Alq3. Cette dégradation est suffisante pour réduire le rendement de luminescence à l'échelle macroscopique en jouant un rôle de site d'extinction de la luminescence pour toutes les molécules voisines.

III.5.3.c La diffusion de l'ITO

La préparation et la qualité du substrat sont les points incontournables d'un bon fonctionnement des composants. Un grand nombre d'études sur l'optimisation des propriétés de surface ont ainsi été réalisées^[65,66,67].

L'ITO se dégrade particulièrement lorsqu'on applique une polarisation à la structure. Cette dégradation s'effectue selon différents mécanismes :

- décomposition de l'oxyde d'indium suivie d'une diffusion de l'indium dans la couche organique [68,69].
- altération de la surface de l'électrode avec formation d'une couche intermédiaire entre l'ITO et la couche organique.

Selon le modèle qui a été proposée par Lee *et al.* en 1999, la dégradation intrinsèque des OLEDs est due à la pénétration de particules d'indium depuis l'ITO vers les couches organiques, ce qui entraîne une extinction des sites de luminescence [70]. En utilisant la spectrométrie de masse des ions secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry), Lee et ses collaborateurs ont pu détecter, après un test de vieillissement sur les OLEDs, que la concentration de l'indium dans les couches organiques a été augmentée d'un facteur 10.

III.5.3.d Les impuretés cationiques immobiles dans les couches organiques

Dans ce modèle, la diminution de la luminance des OLEDs est associée à une accumulation de charges positives immobiles à l'interface entre la couche de transport de trous et la couche émissive.

Kondakov *et al.* [70] ont observé cette accumulation de charge positive à l'interface entre les deux couche TPD/Alq3. Ils ont remarqué que le taux de ces charges positives piégés à l'interface diminue et que la stabilité des dispositifs augmente lorsqu'on facilite l'injection des électrons en remplaçant la cathode d'Aluminium par une cathode Li/Al.

III.5.3.e Les impuretés ioniques mobiles dans les couches organiques

Cette idée a été développée par des équipes de recherches [71,72] afin de décrire des observations communes sur la dégradation de structure associée à une augmentation de la tension appliqué au cours de leur fonctionnement.

Selon ce modèle, la redistribution des ions mobiles, tels que In, Sn, Mg et Al qui sont injectés depuis les électrodes pendant la fabrication des dispositifs, induit un champ électrique interne sous l'effet de l'application du champ électrique extérieur. Ce champ interne annule partiellement le champs électrique externe appliqué, d'où la nécessité d'augmenter ce dernier afin de maintenir constante l'intensité de courant traversant la structure.

Après ces récapitulatifs sur les différents processus qui interviennent lors de l'électroluminescence des diodes organiques, nous allons maintenant aborder une étude bibliographique sur un autre type de composant optoélectronique que nous avons réalisé : les cellules photovoltaïques organiques.

IV. LES CELLULES SOLAIRES

Les cellules photovoltaïques (PV) basées sur des semi-conducteurs organiques font l'objet de nombreux travaux dans le but de réaliser des cellules solaires de grande surface, flexibles, légères et à bas coût. Comme les OLEDs, ce sont des dispositifs réalisés avec de fines couches de matériaux organiques insérées entre deux électrodes.

Dans cette partie, nous allons présenter le principe de fonctionnement de ces cellules photovoltaïques, ainsi que leurs principales caractéristiques et les différents types de cellules que l'on rencontre.

IV.1 FONCTIONNEMENT DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

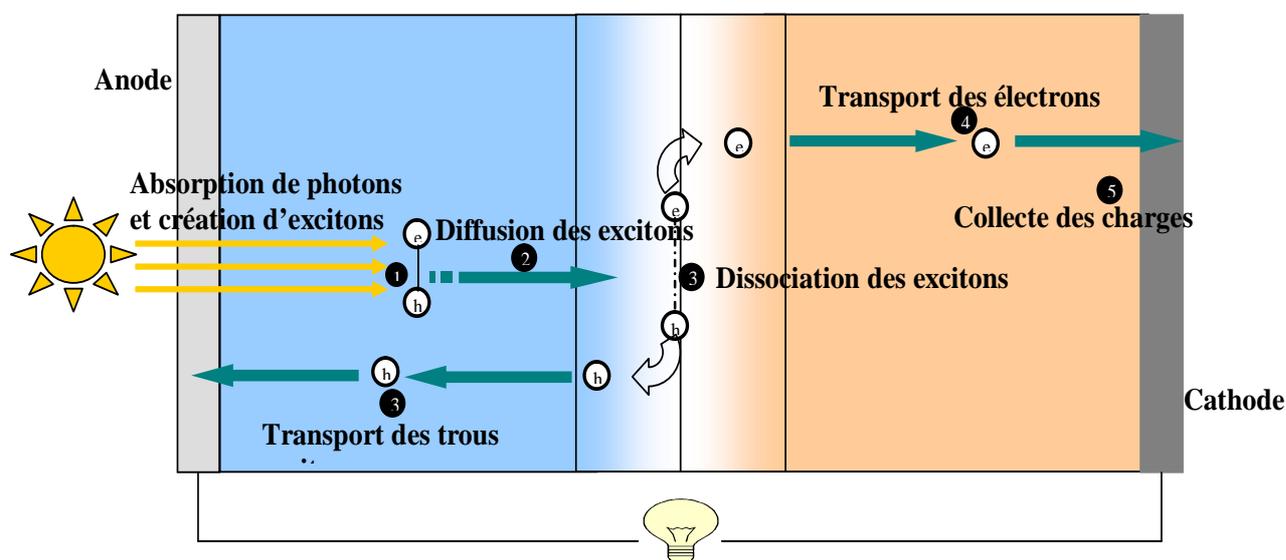


Figure 15: Mécanismes de formation d'un photocourant dans une cellule photovoltaïque

Les cellules solaires fonctionnent selon un principe « inverse » à celui des OLEDs : elles sont soumises à un éclairage et produisent un courant à partir de la lumière collectée. Cependant entre l'étape initiale où la lumière pénètre dans une cellule photovoltaïque

organique et l'étape finale où des charges sont collectés sur les électrodes, plusieurs processus physiques interviennent. Présentés sur la figure 15, leur optimisation détermine l'efficacité de la photoconversion.

IV.1.1 Absorption des photons – créations d'excitons

Les photons de la source lumineuse possèdent une énergie caractéristique déterminée par la fréquence de la lumière. Lorsqu'un électron du matériau absorbe un photon et que l'énergie de celui-ci est suffisamment élevée, cette absorption provoque une transition de l'électron du niveau HOMO vers le niveau LUMO du matériau. Cette transition entraîne l'apparition d'un trou qui reste lié à l'électron par interaction électrostatique. Le couple électron-trou, électriquement neutre, forme alors un exciton qui est lui-même un état excité.

Dans les matériaux inorganiques, la valeur de l'énergie de liaison E_L est très faible (14,7 meV pour le silicium) et l'énergie thermique est suffisante, à température ambiante, pour séparer les deux charges liées. Il n'en est pas de même dans les matériaux organiques puisque les valeurs de E_L sont de l'ordre de plusieurs centaines de meV à cause de la faible permittivité diélectrique des organiques. Il en résulte une difficulté à dissocier les excitons : les charges restent liées à température ambiante. La présence d'un champ électrique local est requise pour qu'il s'exerce une force capable de surpasser l'attraction coulombienne. Faute de dissociation, l'électron rejoint le niveau HOMO en cédant son énergie de manière radiative (photoluminescence) ou non-radiative (chaleur).

IV.1.2 Diffusion des excitons

Les excitons peuvent diffuser à travers le solide en transportant de l'énergie d'excitation sur une distance L_D (la longueur de diffusion de l'exciton) plus ou moins grande selon le matériau considéré. Si la valeur de L_D peut atteindre 4 μm dans certains matériaux inorganiques présentant des configurations particulières, elle est beaucoup plus courte dans les matériaux organiques : de l'ordre de 10 nm.

Pour provoquer la séparation des charges électriques, il est nécessaire que les excitons puissent rejoindre un région de l'espace où le champ électrique est suffisamment élevé. Dans une structure mettant en oeuvre deux matériaux superposés de type donneur et accepteur, ils

doivent être générés dans une «zone active», située de part et d'autre de l'interface entre les 2 matériaux dont les épaisseurs sont égales à L_{Dd} et L_{Da} .

IV.1.3 Dissociation des excitons

Compte tenu des limitations propres aux matériaux organiques (durée de vie des excitons, faible mobilité des charges), seule une faible fraction des paires électron-trou générées par les photons se dissocient pour contribuer effectivement au photocourant.

Les conditions de dissociation peuvent être exprimées à partir du diagramme énergétique des matériaux mis en oeuvre dans les cellules photovoltaïques. Peumans *et al.* [73] indiquent que la condition à remplir est la suivante :

$$E_{ex} > I_{pd} - \chi_{Ea}$$

où E_{ex} est l'énergie d'excitation. Cette énergie est inférieure à la différence entre l'énergie de la bande LUMO et celle de la bande HOMO d'une valeur égale à l'énergie de liaison E_L :

$$E_{ex} = E_{LUMO} - E_{HOMO} - E_L$$

I_{pd} est l'énergie d'ionisation du donneur et χ_{Ea} est l'affinité électronique de l'accepteur.

« $I_{pd} - \chi_{Ea}$ » est la différence entre les niveaux énergétiques de chaque charge juste après la dissociation (Figure 16).

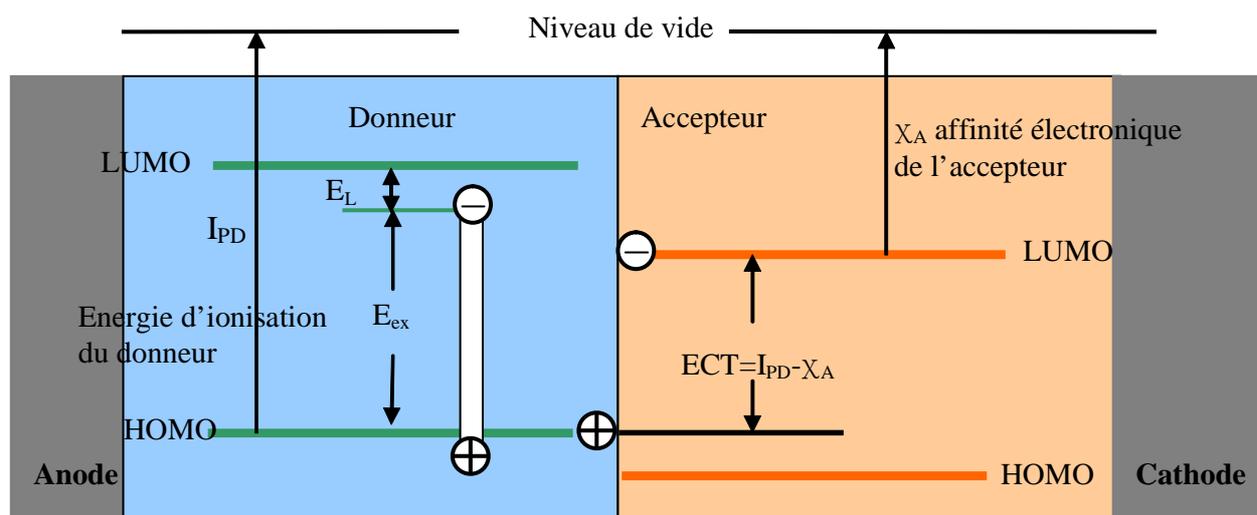


Figure 16: Dissociation des excitons

IV.1.4 Transport des charges jusqu'aux électrodes

Le transport de charges dans la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges photogénérées vers les électrodes. De manière générale, le transport des charges électriques est amélioré lorsque l'ordre moléculaire augmente (il dépend fortement des conditions de dépôt). Il est également amélioré par la purification des matériaux ^[74], les impuretés (oxygène par exemple) agissant comme des pièges qui diminuent fortement la mobilité des charges.

IV.1.5 Collecte des charges aux électrodes respectives

Les porteurs de charges ainsi créés rejoignent les électrodes et le circuit externe à la cellule. Pour qu'une collecte efficace s'opère, il faut que $(E_F)_{\text{cathode}} < (E_{\text{LUMO}})_{\text{Accepteur}}$ et $(E_F)_{\text{anode}} > (E_{\text{HOMO}})_{\text{Donneur}}$.

Plusieurs processus rentrent en compétition avec la formation des porteurs de charges et contribuent ainsi à la diminution du photocourant. Parmi ces processus, on peut citer la fluorescence, l'extinction de la lumière («quenching»), le piégeage des porteurs et les recombinaisons.

IV.2 PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

IV.2.1 Caractéristique courant-tension et schéma équivalent

Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension d'une cellule photovoltaïque, dans l'obscurité et sous illumination (figure 17), permet d'accéder à différents paramètres physiques caractéristiques du composant. Dans l'obscurité et dans le cas d'une cellule de type jonction PN, la courbe suit l'équation suivante:

$$i = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

I_s est le courant de saturation sous polarisation inverse, q est la charge de l'électron, k est la constante de Boltzmann, T est la température et n est le facteur d'idéalité ($0 < n \leq 1$ où 1 est le cas idéal).

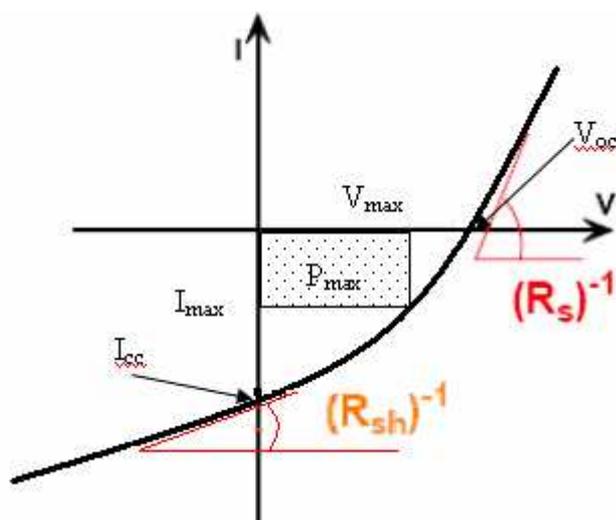


Figure 17 : Caractéristique I-V et définitions des paramètres PV

On modélise sous éclaircissement le courant de la cellule solaire en ajoutant un terme I_{ph} qui représente le photocourant généré :

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph}$$

I_{ph} est un courant inverse allant de la zone N vers la zone P.

Le schéma équivalent d'une cellule solaire organique est représenté sur la figure 18 par un générateur de courant I_{cc} , une diode et deux résistances R_s et R_{sh} .

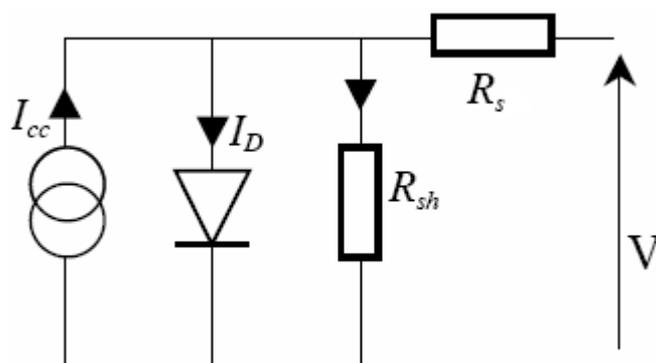


Figure 18 : Schéma équivalent d'une cellule solaire organique

Les résistances série R_s et shunt R_{sh} modélisent les pertes engendrées par la résistivité des couches et la présence de courants de fuite. En général, la valeur de R_{sh} est plus grande que R_s d'au moins un ordre de grandeur.

Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro.

IV.2.2 Paramètres photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V

Les premiers paramètres apparaissant sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont : le courant de court circuit I_{CC} , la tension à circuit ouvert V_{OC} , et le facteur de forme FF du composant.

- I_{CC} est le courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il est obtenu sur la caractéristique pour une tension de 0 V. Il est proportionnel à l'éclairement incident.
- V_{oc} est la tension en circuit ouvert. V_{oc} est mesurée sur la caractéristique à courant nul. Elle est fixée par différents paramètres étroitement liés à la nature de la cellule.
- FF est le facteur de forme qui rend compte de la qualité et de la forme des courbes I (V). Il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{cc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{cc}}$$

Il est égal au rapport de la surface du rectangle P_{max} défini sur la figure 17 par le rectangle de côtés V_{OC} et I_{CC} . Plus la valeur du facteur de forme est grande, plus la caractéristique I (V) ressemble à celle d'une source idéale de courant I_{CC} tant que $V < V_{OC}$ et à une source idéale de tension pour $I < I_{CC}$. Dans le cas limite $FF \rightarrow 1$, la puissance extraite de la cellule est maximale.

- η est le rendement quantique externe EQE (External Quantum Efficiency) qui s'exprime par le rapport :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{I_{cc} \times V_{oc}}{P_i} \times FF$$

où P_i est la puissance lumineuse incidente (W/cm^2).

Le rendement quantique externe est défini comme le rapport du nombre d'électrons circulant dans le circuit externe connecté à la cellule, sur le nombre de photons incidents à la surface du composant.

IV.3 DIFFERENTES STRUCTURES DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

IV.3.1 Les structures monocouches

En général, les cellules photovoltaïques organiques monocouches (ou structure Schottky) se présentent sous la forme métal/couche organique/métal ou ITO/couche organique/métal

En 1974, A.K.Ghosh *et al.* ont réalisé une cellule photovoltaïque organique de type Schottky avec une couche de phtalocyanine de magnésium insérée entre une électrode d'aluminium et une électrode d'argent ^[75]. Sous un éclairage monochromatique à 690 nm, ils ont obtenu un rendement voisin de 10^{-2} %.

Le même chercheur associé à Feng ^[76] a démontré que le photocourant dans ce type de structure est gouverné par la diffusion des excitons vers l'interface matériau organique/cathode où ils se dissocient en un électron et en un trou. L'électron est collecté par la cathode, tandis que le trou est transporté vers l'anode à travers de la couche organique.

Les faibles rendements (inférieurs à 10^{-2} %) de ces structures sont attribués à l'absence d'une hauteur de barrière d'énergie suffisante pour dissocier efficacement les excitons. Une forte amélioration des cellules photovoltaïques organiques a été apportée par l'utilisation des hétérojonctions.

IV.3.2 Structure bicouche (hétérojonction)

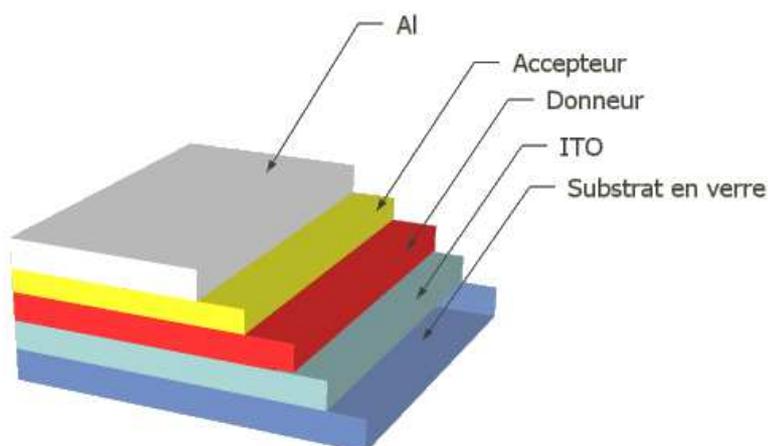


Figure 19: Configuration de la structure d'une cellule PV bicouche

L'introduction d'un deuxième film a permis de créer une hétérojonction de type donneur - accepteur prise en sandwich entre les deux électrodes. Les électrodes sont choisies de telle sorte que l'on obtienne des contacts ohmiques avec les films organiques.

Au début des années 80, plusieurs équipes ont travaillé sur des cellules PV organiques bicouches. Y. Harima *et al.*^[77] ont élaboré une cellule bicouche en utilisant le ZnPc comme matériau donneur et le TPyP comme matériau accepteur (structure Au/ ZnPc/ TPyP/ Al). Cette cellule présentait une meilleure conversion photovoltaïque par rapport à une cellule Schottky avec un rendement de 2 % sous un éclairement monochromatique à 430 nm associé à une faible puissance incidente ($10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

En 1985, C.W.Tang a réalisé une cellule PV en utilisant le CuPc et un dérivé tetracarboxylique du pérylène (le PTCB) respectivement comme matériau donneur et accepteur^[78]. Cette cellule lui a permis d'obtenir un rendement proche de 1% sous un éclairement de $75 \text{ mW}/\text{cm}^2$ avec un facteur de forme de 0.65. Dans ce cas, Tang a montré que les deux matériaux contribuent à la conversion photovoltaïque dans une zone active, dont les épaisseurs de chaque côté de l'interface sont égales à L_{Dd} et L_{Da} . Le champ électrique créé à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode.

IV.3.3 Structure réseau interpénétré

Dans le but de palier aux problèmes dus à la faible longueur de diffusion des excitons (problèmes qui aboutissent à des recombinaisons de ces derniers surtout dans le cas des excitons photogénérés loin de l'interface), une structure avec une couche composite de donneur (D) et d'accepteur (A) déposée entre deux électrodes a été élaborée. Dans ce cas, le rendement quantique de séparation des charges photogénérées entre le donneur et l'accepteur est proche de l'unité car le temps de transfert de charge dans ces systèmes est beaucoup plus rapide que celui d'une recombinaison radiative ou non-radiative^[79]. Ainsi, tout le volume organique déposé est susceptible de contribuer à la conversion photovoltaïque

En 1995, Sariciftci à Santa Barbara^[80] a travaillé sur une cellule de type hétérojonction en volume à base de polymère conjugué (le PPV) et de C_{60} . Ce type de structure, réalisé avec un mélange polymère conjugué et C_{60} , permet un transfert ultrarapide et réversible des charges photo-générés, qui sont ensuite transportées par des chemins de percolation de type n (C_{60}) et de type p (PPV) vers leurs électrodes respectives. Dans une telle structure, dont le principe peut être schématisé comme sur la figure 20, le photo-courant est accru.

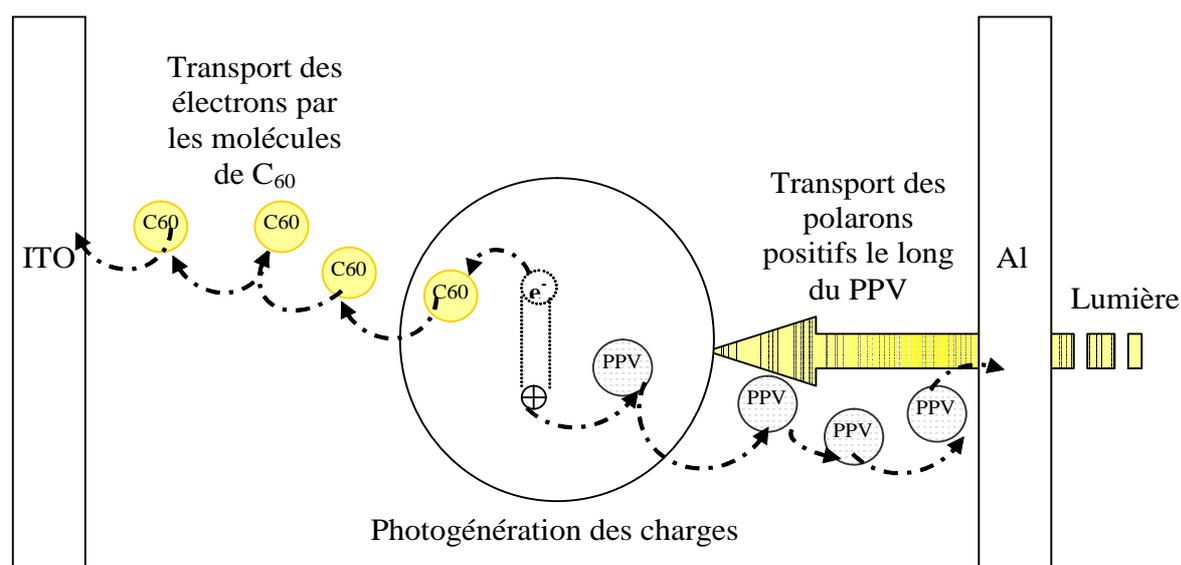


Figure 20: Schéma de principe de la photogénération de charge dans une cellule de type hétérojonction en volume

Après avoir réalisé des études bibliographiques sur les diodes électroluminescentes organiques et cellules photovoltaïques organiques, nous allons maintenant présenter une étude bibliographique sur les modifications des couches minces en croissance par le procédé d'assistance ionique. Cette étude permettra de mieux aborder les travaux présentés dans les parties expérimentales.

V. GENERALITES SUR L'ASSISTANCE IONIQUE DES FILMS MINCES

Ce dépôt assisté L'évaporation assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assited Deposition) est un procédé relativement récent (1976), conçu pour pallier la qualité souvent médiocre des dépôts obtenus par évaporation classique (mauvais vieillissement, compacité médiocre...). Un schéma simplifié de ce système de dépôt sous vide assisté par faisceau d'ions est représenté sur la figure 21.

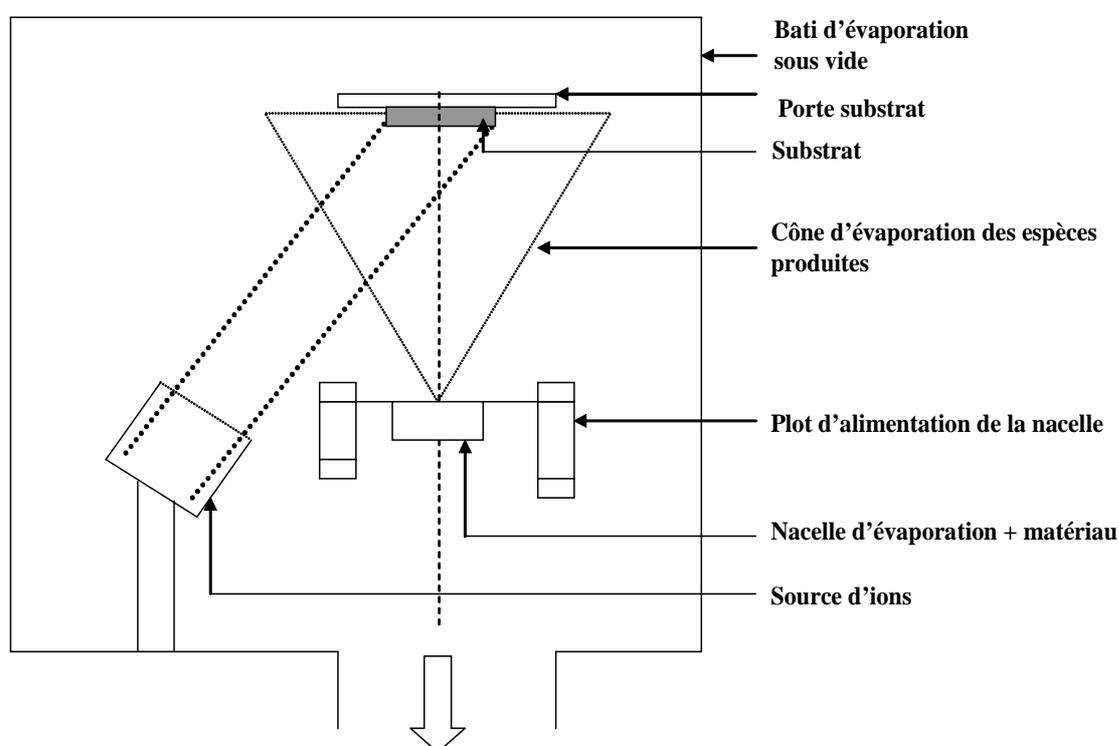


Figure 21 : Schéma simplifié du bâti d'évaporation avec assistance ionique

La technique de dépôt consiste à évaporer le matériau présent à l'intérieur du creuset et, simultanément, à bombarder le film en cours de croissance avec des ions de basse énergie. Ces ions proviennent d'un plasma qui est réalisé au sein d'une source d'ions ; ils sont utilisés sous forme de faisceau ionique énergétique qui est dirigé vers la couche en croissance.

L'énergie apportée par les ions est transférée aux atomes issus de l'évaporation et qui sont déposés sur un substrat qui fait face à la source d'évaporation. Ce procédé entraîne des variations des propriétés optiques, électriques, mécaniques et chimiques de la couche déposée.

Un tel bombardement ionique, soigneusement contrôlé, permet souvent d'améliorer de manière significative les propriétés des couches obtenues. L'avantage de cette technique est lié au fait que le dépôt peut s'effectuer à température ambiante ou à toute température si on inclut un dispositif de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon.

Un bref rappel sur la nucléation, sur la croissance et sur le développement des caractéristiques morphologiques des films minces est nécessaire pour faciliter la compréhension des effets de l'assistance ionique du film.

V.1 PROPRIETES DES FILMS MINCES DEPOSES SOUS VIDE

La technique la plus courante pour réaliser des couches minces consiste à placer le matériau à déposer dans une nacelle et à l'évaporer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction ou de sublimation est dépassée, la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. Des atomes du matériau s'échappent alors de la nacelle et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte), soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre avec une surface, il y aura séjour de l'atome sur cette surface avec échange d'énergie et, si cette surface est sensiblement plus froide que l'atome, il y aura condensation définitive. La rencontre avec un atome ou une molécule résiduel se traduit généralement par une déviation de l'atome « évaporé ». Il apparaît donc qu'il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle. Cette condition est réalisée dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr (vide secondaire). Dans ce cas, le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci.

La formation et la croissance des couches minces sont constituées d'une succession et d'une combinaison de différents processus que nous allons présenter dans les paragraphes suivants.

V.1.1 Mécanismes de croissance des couches minces

V.1.1.a La nucléation

Les espèces évaporées arrivant sur le substrat perdent la composante normale de leur vitesse et sont physiquement adsorbées sur la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat (figure 22) et se meuvent sur toute la surface de celui-ci jusqu'à ce qu'elles soient:

- re-évaporées,
- utilisées pour participer à la croissance d'un site de dimension finie (des amas),
- piégées sur un site particulier.

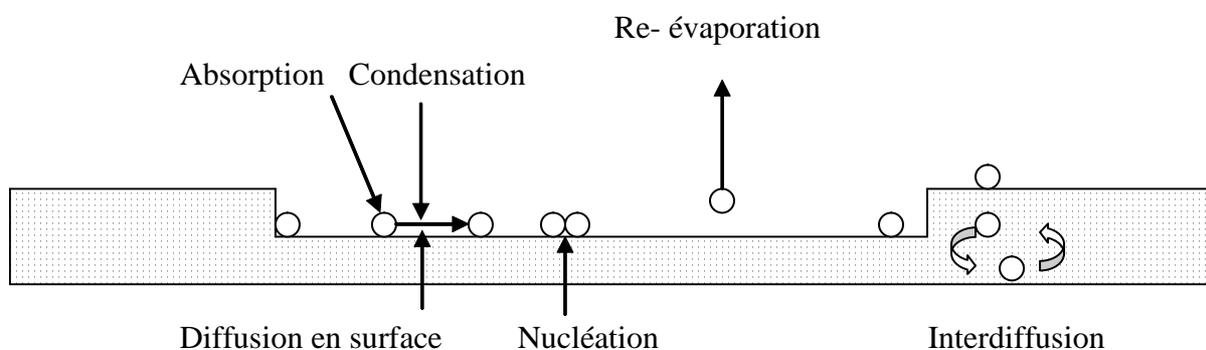


Figure 22: Les différents mécanismes accompagnant la croissance d'un film

Chacun de ces phénomènes a un temps caractéristique qui dépend de l'énergie des espèces évaporées, des énergies d'activation, d'adsorption et de désorption, de la température, de la topographie de la surface et de la nature chimique des substrats.

Les adatoms (les atomes adsorbés) interagissent entre eux formant ainsi ce qu'on appelle des « clusters », appelés également des « îlots », qui sont instables et qui tendent à se désorber. Grâce au flux continu de matière arrivant à la surface depuis la phase gazeuse, ces îlots entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Le réarrangement des îlots peut se produire par interdiffusion avec le substrat et par diffusion sur la surface pour former une forme plus stable.

V.1.1.b Mode de nucléation/croissance de film

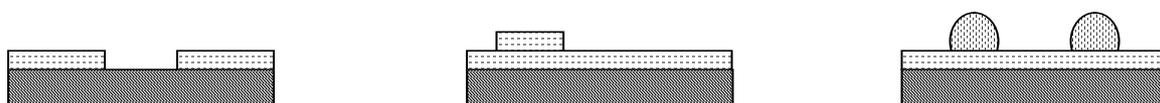
Il existe trois modes de nucléation d'une couche mince. Ils sont représentés schématiquement sur la figure 23.



(a) Mode de croissance Franck – van der Merwe



(b) Mode de croissance Volmer - Weber



(c) Mode de croissance Stranski – Krastanov

Figure 23: Les différents modes de nucléation

Le mode Franck – van der Merwe : la croissance initiale se déroule couche par couche ce qui implique la croissance d'une couche avec une couverture complète de la surface. On rencontre ce type de croissance lorsque les interactions entre adatoms sont moins fortes que celles qui existent avec le substrat.

Le mode Volmer – Weber : les îlots se condensent les uns sur les autres avant de couvrir la totalité de la surface. Ce mode de croissance se produit lorsque les interactions entre adatoms sont plus fortes que celles qui existent avec le substrat.

Le mode Stranski – Krastanov : c'est une combinaison des deux modes cités ci-dessus. Après le dépôt d'une ou plusieurs monocouches, ce type de croissance en couche est détruit par des modifications de structure ou d'orientation et la croissance change de mode : la formation des îlots devient plus favorable.

V.1.1.c La croissance (coalescence) :

Les îlots croissent en taille mais aussi en nombre au fur et à mesure que de la matière est déposée. Plus il y a d'îlots présents à la surface du substrat, moins la surface libre pour la formation de nouveaux îlots est importante, jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Les îlots deviennent alors thermodynamiquement stables et commencent à se toucher, réduisant ainsi l'espace vide et formant des îles : c'est le début de la coalescence. Passé ce seuil, des canaux existent encore laissant dans les niveaux sous jacents des possibilités d'accès direct au substrat. La fin de la croissance a lieu une fois qu'un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous par un phénomène de diffusion surfacique.

V.1.2 Evolution de la microstructure des films

La microstructure des couches dépend essentiellement de la technique de dépôt et des paramètres appliqués. Movchan et Demchishim^[81] puis Thornton^[82] ont montré que la microstructure des films déposés est fortement dépendante du rapport T_s/T_m , où T_s est la température du substrat et T_m la température de fusion du matériau déposé. Ils ont schématisé la structure des dépôts en quatre zones successives à partir du substrat (Figure 24).

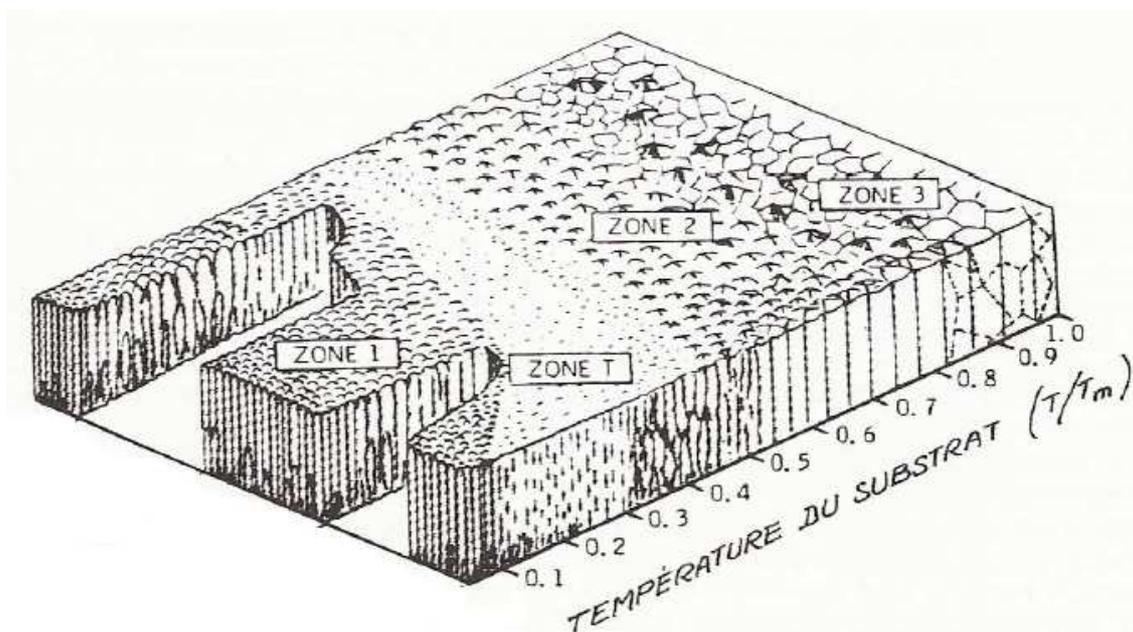


Figure 24: Le modèle de Thornton

Zone 1 lorsque $T_s/T_m < 0.3$: C'est une zone dans laquelle la diffusion des adatoms est trop faible pour annuler les effets d'ombrage. La structure est de type colonnaire avec des grains dont le diamètre va en diminuant du bas vers le haut avec des sommets en forme de dôme. Les joints entre grains présentent de nombreux espaces. Le film mince présentant une microstructure de type zone 1 est poreux, cassant et donc de mauvaise qualité cristalline.

Zone T (transitionnelle) : On définit cette zone comme étant la limite de la zone 1 ; elle est encore dominée par l'effet d'ombrage mais elle a une structure mieux définie. C'est une structure de type 1 d'apparence fibreuse dont les joints des grains sont suffisamment denses pour assurer une meilleure intégrité mécanique.

Zone 2 lorsque $T_s/T_m = 0.3$ à 0.5 : Le processus de croissance est dominé par la diffusion superficielle des adatoms qui ont une mobilité suffisante pour pouvoir combler les sites vacants présents sur la surface. On obtient une formation des grains en colonne séparés par des joints intercrystallins denses. Le dépôt présente une bonne tenue mécanique. La dimension des grains augmente avec T_s/T_m .

Zone 3 avec $T_s/T_m \geq 0.5$: La structure de la zone 3 est dominée par les diffusions en volume. La croissance des grains est isotrope sous forme de colonne. Les processus de recouvrement et recristallisation sont dominant dans cette zone ce qui aboutit à une réduction des contraintes mécanique et de l'énergie de surface de grains.

Dans le cas de l'élaboration de couches minces d'aluminium dans notre laboratoire, le rapport T_s/T_m évolue peu au cours du temps car nous voulons réaliser des couches d'aluminium à basse température ($<100^\circ\text{C}$) sans échauffement du substrat pour éviter de dégrader les propriétés intrinsèques des couches organiques déjà déposées sur le substrat. Dans ce cas, la morphologie de la couche d'aluminium est similaire à celle décrite pour la zone 1 avec une densité de défauts structuraux plus importante et une rugosité de surface plus grande. Cette rugosité provient des îlots initiaux et des phénomènes de croissances préférentielles qui conduisent à une structure de type colonnaire. Cette structure présente fréquemment des défauts de type nodulaire^[83] qui induisent des contraintes internes en tension. Les propriétés mécaniques et électriques des films d'aluminium sont donc affectées par cette structure colonnaire des dépôts.

Un des buts de l'assistance du dépôt par un bombardement ionique est d'éliminer cette structure colonnaire en modifiant de façon importante l'arrangement des atomes de la couche en formation. Dans ce cas, on intervient sur l'énergie cinétique des atomes qui se déposent. On apporte une énergie supplémentaire aux atomes évaporés avec l'apport d'ions énergétiques. L'assistance ionique d'une couche modifie considérablement sa microstructure et permet notamment d'obtenir une couche plus dense.

Dans la partie suivante, nous allons brièvement décrire les interactions qui se produisent entre les ions énergétiques et la matière afin de comprendre l'origine des modifications induites par l'assistance ionique des couches en cours de croissance.

V.2 LA PHYSIQUE DE L'INTERACTION ION – MATIERE

La cible peut être assimilée à un nuage électronique dans lequel se trouvent les noyaux atomiques à des positions fixes. L'impact des ions énergétiques avec les atomes de la cible produit une série complexe d'interactions comme l'illustre schématiquement la figure 25.

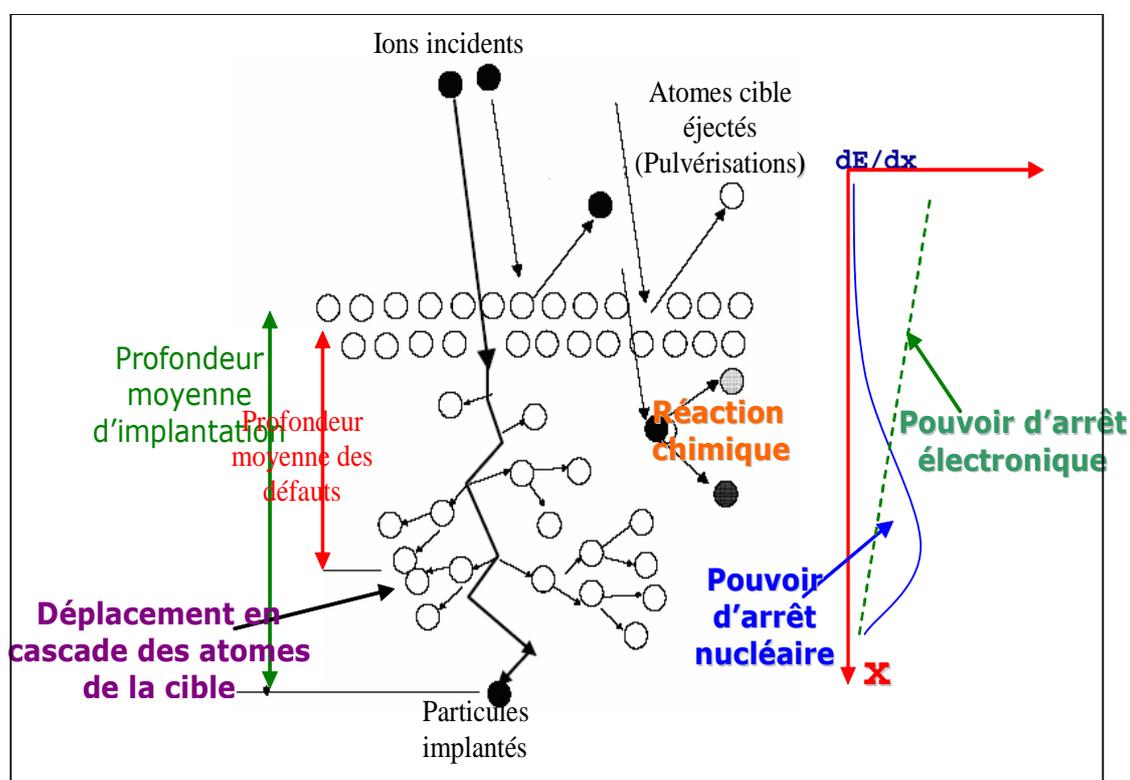


Figure 25 : Description des principaux phénomènes physiques mis en jeu lors de l'interaction ion-matière

Lors de l'interaction ion-matière, l'énergie sera cédée aux atomes de la cible selon deux processus :

1. De façon continue aux électrons de la cible ; les collisions sont inélastiques et résultent de l'interaction coulombienne entre l'ion et les électrons (pouvoir d'arrêt électronique).
2. De façon discrète aux noyaux atomiques de la cible sous forme de collisions binaires élastiques (pouvoir d'arrêt nucléaire).

V.2.1 Collisions inélastiques et pouvoir d'arrêt électronique

Cette interaction va essentiellement dépendre de la vitesse initiale V_0 des ions quand ils vont pénétrer dans la cible : à ce moment précis, ils vont être épluchés de tous leurs électrons dont la vitesse est inférieure à V_0 . Ces particules fortement ionisées vont donc réagir en premier lieu avec les électrons de la cible, si l'on considère que celle-ci est une mer d'électrons (un continuum) dans laquelle les noyaux des atomes cibles forment de petits îlots (mer de fermi). La perte d'énergie s'effectue progressivement, comme le laisse suggérer la décroissance monotone du pouvoir d'arrêt électronique. Dans cette première partie de parcours, les collisions avec les noyaux sont rares et la trajectoire des ions est plutôt rectiligne.

V.2.2 Collisions élastiques et pouvoir d'arrêt nucléaire

Un ion peut pénétrer dans la cible sur plusieurs couches atomiques avant d'entrer en collision avec un atome cible. Une fois que l'ion a heurté un atome cible, il va transférer une partie de son énergie à cet atome. L'énergie nécessaire pour qu'un atome cible quitte son site et soit poussé assez loin pour qu'il ne revienne plus dans son site vide (créant ainsi un site vacant) est habituellement d'environ 10 à 25 eV. Quand une telle collision survient, l'atome de recul (atome heurté) peut avoir suffisamment d'énergie pour commencer à son tour une nouvelle série de collisions et provoquer un nouvel atome de recul. On a ainsi un déplacement en cascade de plusieurs atomes où les atomes de reculs vont frapper d'autres atomes cibles.

Dans le cas de collisions en cascade, plusieurs mécanismes peuvent être envisagés. Supposons qu'un atome incident A avec un numéro atomique Z_1 et une énergie E,

entre en collision avec un atome B de numéro atomique Z_2 . Après la collision, l'atome incident a une énergie E_1 et l'atome heurté une énergie E_2 . On appelle E_d l'énergie de déplacement d'un atome cible et E_b l'énergie de liaison d'un atome à son site (« Binding Energy »). Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- Un déplacement se produit si $E_2 > E_d$ (l'atome cible acquiert suffisamment d'énergie pour quitter son site).
- Une vacance se produit si $E_1 > E_d$ et $E_2 > E_d$ (les deux atomes ont assez d'énergie pour quitter le site). Les deux atomes participent ainsi au phénomène de cascade. l'énergie E_2 est réduite par E_b avant qu'il n'ait une autre collision.
- Si $E_2 < E_d$, l'atome Z_2 n'a pas assez d'énergie pour s'éloigner et se libérer de son site et il se mettra à vibrer en libérant E_2 sous forme de phonons.
- Si $E_1 < E_d$, $E_2 > E_d$ et $Z_1 = Z_2$, le nouvel atome reste dans le site, il y a un simple remplacement et E_1 est libéré sous forme de phonons. Les atomes du réseau restent les mêmes car on a un échange entre deux atomes de même type. Ce type de collision est prépondérant dans le cas où la cible est composée d'un seul élément.
- Si $E_1 < E_d$, $E_2 > E_d$ et $Z_1 \neq Z_2$ alors Z_1 devient un atome interstitiel et forme un défaut stable.
- Enfin, si $E_1 > E_2$ alors Z_1 va occuper un site interstitiel et ainsi former un défaut stable. La dissipation de l'énergie E_1+E_2 se fait sous forme de phonons.

Dans le cas des dépôts assistés par faisceau d'ions, les énergies typiquement utilisées sont de l'ordre de 50 eV à 1 keV ^[84]. A ces énergies, le pouvoir d'arrêt nucléaire est plus de 10 fois supérieur au pouvoir d'arrêt électronique, si bien que les phénomènes essentiellement présents sont la pulvérisation de la surface de la cible, la création de lacunes dans les premières couches atomiques, et le remplacement des atomes de reculs ainsi engendrés dans des sites situés plus en profondeur. Cette suite d'événements peut produire une densification de la couche évaporée pourvu que les paramètres de faisceaux soient convenablement choisis : inclinaison du faisceau, énergie des ions et densité du faisceau.

V.3 EFFET DE L'IBAD SUR LA CROISSANCE DES COUCHES MINCES

Il est connu depuis les premières observations des dépôts assistés que le bombardement avec des ions énergétiques des couches en croissance entraîne des changements sur la nucléation et sur la coalescence ^[85].

M.Marinov ^[86] a mis en évidence l'effet dramatique du bombardement d'un film d'argent en croissance avec un faisceau d'ions d'oxygène (1KeV – 10KeV) sur un substrat de carbone amorphe. Il a observé une diminution de la densité de nucléation, ainsi qu'une augmentation des processus de recouvrement de surface et de la taille des îlots. Cependant Babaev ^[87] a montré que le bombardement ionique d'un dépôt de Sb sur un substrat de NaCl a un effet inverse ; il a constaté que le bombardement augmente la densité numérique des îlots tout en diminuant leur taille.

Le résultat de L'IBAD ne correspond pas à une règle générale. Il semble cependant que :

- L'IBAD sur substrat cristallin produit un accroissement des sites de nucléation.
- L'IBAD sur substrat amorphe produit un accroissement de la taille des îlots (accroissement de la diffusion, c'est à dire de la mobilité des adatoms).

Le faisceau d'ions peut induire un changement de type de croissance des îlots.

Sartwell^[88] a constaté qu'une croissance de type Volmer –Weber, avec une couverture de 25% à 50% de la surface du substrat dans le cas d'un dépôt non assisté, peut être convertie vers une croissance de type Franck – Van de Merwe avec une couverture totale de la surface du substrat après 3 à 5 monocouches atomiques lorsque l'assistance ionique est utilisée. Il a attribué cette modification à un accroissement de la mobilité des adatoms.

Netterfield et Martin ^[89] ont étudié le rôle prépondérant du rapport 'R' (rapport du nombre d'ions arrivant (J_i) au nombre des adatoms déposés (J_a)) sur la coalescence de films d'or en utilisant des ions d'oxygène à faible énergie ; ils ont mesuré l'épaisseur à laquelle la coalescence débute dans le film. L'utilisation d'un faisceau d'ions d'énergie de 100 eV fait diminuer l'épaisseur de coalescence de 18 nm (sans bombardement) à 11 nm (avec bombardement) lorsque $R=0,35$ et à 4 nm lorsque $R=0,7$.

V.4 EFFET DE L'IBAD SUR LA MICROSTRUCTURE DES COUCHES MINCES

V.4.1 Densification de la couche mince

Une des modifications microstructurales les plus importantes produites par l'IBAD est la densification des films déposés dans des conditions qui appartiennent théoriquement à la zone 1 du diagramme de Movham.

Des études de modélisation basées sur une simulation dynamique en 2D publiée par Muller^[90] ont permis de mieux comprendre les mécanismes responsables de la densification de la microstructure lors de l'assistance ionique (figure 26). Elles montrent que les réarrangements atomiques sont produits par une séquence de collision ion - atome et atome - atome, qui produisent un écroulement de la zone colonnaire. Les simulations montrent que les vides sont remplis par des atomes de recul du film, ou par des atomes de la phase vapeur.

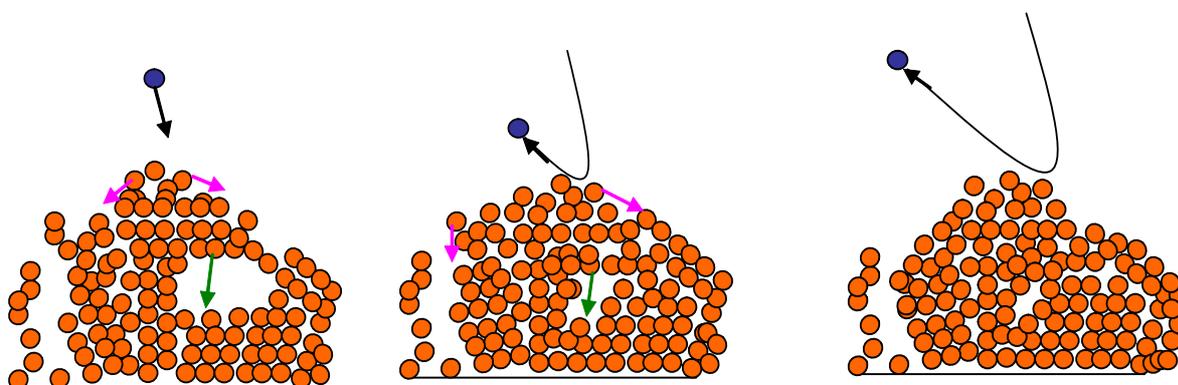


Figure 26 : Simulation en dynamique moléculaire du réarrangement atomique : effet incluant la projection (en avant) des atomes et l'écrasement du réseau conduisant à une configuration plus densifiée. Les flèches violettes sont relatives à la diffusion en surface.

Y.Gotoh *et al.*^[91] ont publié des travaux sur la modification de la densité de la couche. Pour cela, ils ont utilisé un faisceau d'ions Ar^+ avec une énergie comprise entre 75 eV et 675 eV et un rapport $R(\text{ion/atome})$ compris entre 0 et 1 ion/atome. L'utilisation de l'assistance ionique a permis d'augmenter la densité de leurs couches quels que soient les paramètres de faisceau. Ils ont constaté que la densité est fortement influencée par le rapport R : elle atteint son maximum pour des rapports R très faibles, et décroît lorsque R devient trop grand.

L'augmentation de la densité atomique est également dépendante de l'énergie de l'ion incident. Pour des énergies comprises entre 75 eV et 325 eV, la densité des films assistés va s'accroître avec l'énergie des ions, alors que cette tendance est inversée lorsque l'énergie dépasse 325 eV. En conséquence, Y.Gotoh a attribué cette diminution de densité à un excès de transfert d'énergie d'ions au film. Cet excès d'énergie pourrait détruire la structure originale du film lorsque on dépasse 325 eV.

V.4.2 Taille des grains

Il a été rapporté ^[92] que la taille des grains et leur morphologie est fonction de la température, et plus précisément, des processus de nucléation et de croissance. Comme l'IBAD modifie les processus de nucléation et de croissance des films, ce procédé de dépôt doit également influencer sur la taille et sur la morphologie des grains.

Dans la plupart des cas, si on bombarde une couche mince déposée par évaporation pendant sa croissance, avec des ions énergétiques, on assiste à une réduction de la dimension moyenne des grains. Parmigiani *et al.*^[93], par exemple, ont étudié l'influence des ions Ar⁺ sur la taille des grains d'un dépôt d'Ag. Les résultats d'analyse de dépôt par la méthode de diffraction aux rayons X montrent une diminution de la taille des grains de 42 nm pour un dépôt non assisté à 18 nm dans le cas d'un dépôt assisté.

Ziemann et Kay^[94], dans une étude sur un dépôt de palladium, ont observé que la taille minimum des grains a été obtenue en utilisant une énergie moyenne de 80 eV/atome de Pd. Dans une étude plus détaillée mais sur de cuivre, Roy *et al.*^[95] ont déterminé la taille des grains par rayon X pour différentes énergies des ions en fonction du rapport R. Avec une énergie de 62 eV, aucun changement de taille de grain n'a été observé, mais une diminution remarquable de celle-ci se produit avec des énergies supérieures à 100 eV et des valeurs du rapport R au-dessous de 0.02 ion/atome. Au-dessus de cette valeur critique, la taille des grains est saturée quelle que soit l'énergie des ions. Y.Gotoh *et al.*^[92] font des observations opposées à celles de Ziemann et Roy, en constatant que l'augmentation du rapport R et de l'énergie des ions de leurs faisceaux provoque une augmentation de la taille des grains qui se stabilise toutefois lorsque le rapport R devient supérieur à 0.01 Ar⁺/Cu.

V.4.3 Orientation cristalline

Le développement des orientations préférentielles a été observé fréquemment lors d'un dépôt de couche mince bombardée par des ions énergétiques. Un certain nombre d'études ont fait état d'un changement de texture lors de l'assistance ionique : Dobrev avec de l'Au ^[96], Marinov ^[87] ou Huang *et al.* ^[97] avec de l'Ag, Choï *et al.* avec de l'Al ^[98].

A titre d'exemple, Grabowski *et al.* ^[99] ont étudié l'influence du bombardement ionique sur l'orientation cristalline lors des dépôts de Si, de InSb ou de GaAs en utilisant des ions de Ni⁺ avec des énergies comprises entre 100 eV et 25 KeV. Sous une incidence de 45° de bombardement, un changement d'orientation préférentielle de croissance de (110) vers (111) est observé lorsque l'énergie du faisceau ionique est augmentée.

V.4.4 Topographie superficielle

La morphologie de la surface d'une couche dépend considérablement du flux et du type des espèces énergétiques qui arrivent sur cette surface pendant la croissance. La dimension des grains et l'orientation cristalline jouent également un rôle tout comme la diffusion superficielle. Un autre phénomène qui entre en compte est le phénomène de « re-pulvérisations » qui est la conséquence du bombardement de la surface par des particules lourdes et énergétiques. Le résultat est, en général, une surface plus adoucie, avec moins de protubérances (pics). A titre d'exemple, citons les travaux réalisés par P.Taillepierre ^[100] au sein du laboratoire qui présente une étude complète sur les modifications de la morphologie de la surface d'une couche d'Ag assistée par des ions énergétiques Ar⁺.

V.4.5 Propriétés électriques

La résistivité d'une couche peut être modifiée par des changements structurels ou chimiques dans la couche. Les films métalliques déposés par IBAD montrent en général une résistivité plus élevée que celle obtenue par pulvérisation ou par évaporation classique. Parmigiani *et al.* ^[94] ont attribué l'augmentation de résistivité à la diminution de taille des grains. Zieman et Kay ^[95] font la même constatation avec un dépôt de Pd assisté par des Kr⁺.

Citons également Roy *et al.*^[96] qui ont montré que la résistivité de leur film de Cuivre est fortement influencée par l'énergie des ions Ar⁺ utilisés pour l'assistance du film.

Toutefois les impuretés qui peuvent être implantées dans le matériau pendant le bombardement peuvent aussi avoir un effet important selon leur nature. Les travaux réalisés dans notre laboratoire sur l'implantation ionique^[101] ont montré qu'avec une fluence d'ions suffisante, il est possible de doper un matériau et ainsi d'augmenter sa conductivité.

V.4.6 Propriétés optiques

Les effets principaux du faisceau d'ions sur les propriétés optiques des couches minces sont dus aux changements de la microstructure, de la composition et aux défauts des films.

L'indice de réfraction et le coefficient d'absorption sont tous les deux sensibles au changement de composition chimique des films diélectriques. Les défauts et les impuretés dans les films diélectriques tendent à étaler les bandes et à accroître l'absorption dans le visible^[102].

Des études détaillées sur l'influence du faisceau d'ions sur les matériaux optiques ont été faites par Martin et Netterfield^[103,104].

Martin^[105] a comparé les indices de réfraction obtenue par IBAD et par évaporation pour différentes matériaux : il a constaté que l'assistance ionique augmente l'indice de réfraction pour tous les matériaux examinés.

Le même auteur^[106] a constaté une corrélation directe entre les propriétés optiques des film et les changements de densité de la couche en croissance. Dans cette étude, il a montré que l'augmentation de 0 à 200 μ A/cm² de la densité de courant d'un faisceau d'ions O₂⁺ fait augmenter l'indice de réfraction d'un film de ZrO₂ de 1.85 à 2.15. Une autre étude réalisée par Müller^[107] montre une corrélation entre l'indice de réfraction d'un film de ZrO₂ et le rapport R (ions/atomes incidents). L'indice de réfraction passe de 1.71 pour un rapport R = 0.01 à 2.1 lorsque R atteint 0.8 puis, cet indice diminue vers 1.94 lorsque R dépasse l'unité. Une étude similaire^[108] montre une relation linéaire entre le changement de la densité d'une couche de CeCO₂, bombardé par des ion O₂⁺ à 1200 eV, et l'indice de réfraction ; ce

dernier augmente avec la densité de courant de faisceau jusqu'à tendre vers une asymptote lorsque la densité de courant du faisceau est égale à $J_i = 115 \mu\text{a}/\text{cm}^2$. L'indice de réfraction, également mesuré dans cette étude en fonction de l'énergie des ions O_2^+ pour un rapport R constant ($R=1.2$), atteint sa valeur maximale lorsque l'énergie des ions vaut 600 eV.

D'une manière générale, la densification du film par la technique d'IBAD abouti à une augmentation de l'indice de réfraction et à une diminution du coefficient d'extinction qui caractérise l'absorption.

V.4.7 Implantation des ions et changement de stœchiométrie de la couche assistée

Considérant les interactions ion-matière, on peut s'attendre à ce qu'un certain nombre de particules énergétiques qui bombardent la surface de la couche demeurent piégées pendant la croissance de cette couche. La quantité de ces particules implantés sera fonction : de leur énergie, de la température du substrat, et de la densité de courant du faisceau d'ions. De nombreuses équipes ont montré la présence des ions implantés au sein de la couche assistée.

Harper *et al.* se sont basés sur cette idée ^[109] pour obtenir un film d'AlN. L'aluminium a été déposé par pulvérisation en utilisant des ions Ar^+ et les ions d'azote ont été fournis par une autre source d'ions qui fonctionne à 1 keV. La composition du film change avec la variation de densité du faisceau d'ions N_2^+ . L'augmentation du rapport R (ions N_2^+ /atomes d'Al incidents) fait augmenter le taux d'incorporation des atomes N dans la couche déposée jusqu'à ce que le rapport de stœchiométrie entre les atome d'Al et d'azote dépasse l'unité, indiquant la perte d'atomes d'azote due à la pulvérisation.

Notons également que le bombardement de la surface d'une couche pendant la croissance peut avoir des effets importants sur sa composition chimique. En effet, l'ion parfois peut réagir chimiquement avec les atomes superficiels et former alors un composé (dans certain cas, ce composé est incorporé dans la couche) modifiant ainsi ses propriétés chimiques.

V.4.8 Propriétés mécaniques

Le fait de bombarder le film en croissance par des ions énergétiques a une influence significative sur les propriétés mécaniques de la couche mince : la dureté, les contraintes et les tensions résiduelles internes ainsi que la résistance à la corrosion sont modifiées ^[110].

L'adhérence est une propriété macroscopique qui dépend des liaisons à travers la zone d'interface. Les tensions et les contraintes résiduelles accumulées dans les couches minces peuvent entraîner une rupture de l'interface couche déposée-substrat et ainsi une diminution d'adhérence du film.

La principale source de tension résiduelle, est la présence d'espaces vides dans la couche mince. En l'absence de bombardement ionique, des vides et des micropores de dimensions plus grandes que l'interaction l'atome - atome existent. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe (V-4-1), le bombardement ionique diminue les espaces vides et augmente la densité du film ce qui contribue à réduire les contraintes résiduelles. En augmentant l'énergie des ions, les contraintes de traction, liées aux défauts du réseau, vont disparaître. Augmenter le bombardement, en augmentant l'énergie des ions ou la densité de courant du faisceau, inverse les contraintes de compression qui tendent à devenir des contraintes de traction. Ce changement d'état des contraintes résiduelle, avec un état intermédiaire où les contraintes sont nulles, a été observé par de nombreuses équipes sur de nombreux métaux : Cr^[111], Nb^[112], W^[113]. Dans le cas du tungstène, par exemple, une relation directe entre l'augmentation d'énergie des ions et le changement d'état de contrainte a été établie : plus l'énergie des ions utilisés est importante, plus faible est la densité de courant de faisceau nécessaire pour obtenir une transition vers des contraintes nulles. Yu *et al.*^[114] ont également fait des constatations similaires en montrant que les contraintes internes dans leurs films de cuivre diminuent en assistant le dépôt avec des ions cuivre.

V.5 CAS PARTICULIER DE L'UTILISATION DE L'ASSISTANCE IONIQUE DANS LE DOMAINE DE L'OPTOELECTRONIQUE ORGANIQUE

Peu d'équipes ont réalisé des dépôts de matériaux organiques assistés par faisceau d'ions. L'utilisation de l'assistance ionique avec des matériaux organiques nécessite l'utilisation de faisceaux d'ions avec une faible énergie (dans une plage de 50 eV à 1 KeV) et une faible densité de courant (de l'ordre de 100 nA).

Entre 1993 et 1997, Kyokane et Yoshino ^[115,116] ont réalisé des structures capacitives et des OLEDs (ITO/Alq3/Mg :In) en utilisant des ions He⁺, N₂⁺, Ne⁺ ou Ar⁺. Avec des énergies comprises entre 50 eV et 150 eV et des densités de courant variant de 20 nA/cm² à 0.3 μA/cm², l'utilisation de l'assistance ionique leur a permis d'obtenir une luminance crête plusieurs fois plus importante que celles de structures réalisées sans assistance ionique, tout en améliorant la durée de vie de leurs diodes. Dans le cas des structures capacitives, il ont pu multiplier la capacitance des structures par un facteur 6. Ils ont également réalisé des cellules solaires sur le même principe en déposant une phthalocyanine cuivrée entre de l'ITO et de l'aluminium : le rendement obtenu était de l'ordre de 1.2 % avec un facteur de forme de 0.47.

En 1999, notre laboratoire a développé une thématique de recherche sur l'électronique des polymères sous faisceau ionique. Des études réalisées sur une couche organique de parasexiphenylène^[117] 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 OLED.

Des travaux réalisés dans le cadre d'une thèse ^[41] au sein du laboratoire présentent une étude complète sur l'assistance ionique d'une couche organique d'Alq3 aussi utilisée comme couche active d'une OLED ayant une structure de la forme ITO/Alq3/Ca/Al. De nombreux paramètres d'assistance sont étudiés comme la nature et l'énergie des ions, l'énergie des ions, la densité de courant de faisceau d'ions, la durée de l'assistance ainsi que l'épaisseur de zone assistée. Il ressort de cette étude que l'utilisation d'un faisceau d'hélium, avec une énergie de 100 eV et une assistance partielle sur une zone proche de l'anode (0 → 25nm) pendant une durée comprise entre 60 et 120 s, permet de multiplier la luminance maximale par un facteur 10 par rapport à la luminance obtenue avec une structure classique non assistée.

Deux autres types d'ions ont également été utilisés : l'argon et l'iode. Le premier a permis de montrer que l'augmentation de la taille de l'ion provoque une diminution des propriétés optoélectroniques. Les ions argon insérés dans le matériau peuvent jouer le rôle de pièges pour les excitons, et ainsi limiter la luminance. L'utilisation de l'iode, qui sert généralement de dopant de type p en implantation ionique, a permis de mettre en évidence un faible effet de dopage qui contribue à améliorer le rendement quantique des OLEDs d'un facteur 10 malgré la taille importante des ions utilisés.

Des travaux plus récents sur des composants organiques traitent de l'utilisation de l'assistance ionique sur des dépôts de matériaux inorganiques dans le but d'améliorer la performance des électrodes ou de la couche protectrice des dispositifs.

Afin d'augmenter les performances de leurs OLEDs, une équipe coréenne^[118,119] a assisté le dépôt de leur cathode d'aluminium avec un faisceau d'ions Ar^+ dont la densité de courant d'ions était de $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et dont l'énergie des ions était égale à 150eV. L'assistance ionique rend la couche d'aluminium plus dense ce qui limite la perméabilité à l'humidité et à l'oxydation. Les mesures réalisées par AFM montrent que l'assistance réduit la rugosité de la couche déposée en augmentant l'uniformité de la surface. Ils montrent également que l'assistance ionique améliore les caractéristiques optoélectroniques en réduisant notamment la résistance de contact entre la cathode et la couche organique.

Dans le but d'améliorer la stabilité d'un transistor à effet de champs à base de pentacene, une couche transparente de SnO_2 a été utilisée par W. J. Kim^[120] comme barrière contre la diffusion des molécules d'eau. Cet effet « barrière » est induit par la forte interaction entre les molécules d'eau et les molécules d'oxyde. Pour une protection plus fiable et pour augmenter la stabilité à long terme du transistor, une structure plus dense a été réalisée en utilisant l'assistance ionique du dépôt de SnO_2 . Un faisceau d'ions Ar^+ , de densité de courant égale à $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et d'énergie égale à 150 eV, a été utilisé pour la réalisation de deux types de transistor : le premier avec une couche protectrice de SnO_2 de 100 nm d'épaisseur déposée sans assistance ionique, et le second avec une couche protectrice de SnO_2 de 100 nm d'épaisseur déposée sans assistance ionique suivie d'une couche de SnO_2 de 80nm d'épaisseur déposée par IBAD.

Les caractéristiques électriques montrent que le transistor « assisté » offre une mobilité à effet de champs relativement basse ($0,5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ contre $0,62 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ dans le cas du transistor non encapsulé) due à la détérioration de la couche organique lors de l'assistance. Toutefois ce transistor offre une meilleure performance après 100 jours avec une mobilité de $0,35 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ qui est encore trois fois plus élevée que celle obtenue avec un transistor sans assistance. Le transistor assisté présentait également un gain en courant de 10^5 contre 10^4 dans le cas du transistor sans assistance. Les auteurs ont attribué ces résultats à l'assistance ionique de SnO_2 qui a limité la diffusion de H_2O et de O_2 . La densification de la microstructure a renforcé la stabilité des dispositifs à long terme.

Pour fabriquer des OLEDs émettant par le dessus, Lim *et al.*^[121] ont déposé une couche transparente et protectrice d'oxyde d'indium (IO) sur une OLED dont la structure était la suivante : verre/Ag (100nm)/ITO (100nm)/2-TNATA (60nm)/NPB (20nm)/Alq3 (40nm)/LiF (1nm)/Al (2nm)/Ag (20nm)/IO(100nm). Ils ont assisté le dépôt d'IO avec un faisceau d'ions oxygène dont l'énergie était de 300 eV. Pour éviter la détérioration des matériaux organiques et l'oxydation de la cathode Al/Ag par les ions d'oxygène, les 5 premiers nanomètres de la couche d'IO ont été déposés en utilisant une énergie des ions plus basse (60 eV). La « TEOLED » (Top-Emitting OLED) fabriquée avec cette couche d'IO assistée fournit une luminance crête de l'ordre de $20\,000 \text{ cd}/\text{cm}^2$ qui est similaire à celle obtenue avec une OLED conventionnelle utilisant la même structure.

Récemment, des travaux réalisés au sein de notre laboratoire^[101] sur des OLEDs utilisant une couche protectrice en argent, ont montré que la durée de vie des dispositifs est fortement augmentée lorsque la couche d'argent est assistée. Les OLEDs considérées ont une cathode en Calcium, très réactif à l'air ambiant, et sont testées à l'air libre. Lorsque l'énergie du faisceau d'ions Ar^+ est égale à 150 eV, les dégradations sont beaucoup plus lentes et le vieillissement des structures au cours de leur fonctionnement est amélioré (durée de vie supérieure à 72h en comparaison à une durée de vie d'environ 5h pour une OLED avec une couche de protection d'argent non assistée) tandis que le rendement est multiplié par un facteur 2.

Ces différentes études ont montré la possibilité d'utiliser l'assistance ionique lors de la fabrication de composants optoélectroniques organiques afin d'assurer une meilleure protection des couches actives sans les détériorer. Dans certains cas, l'assistance du dépôt des couches actives permet également d'améliorer les performances des composants. Pour clore

ce chapitre bibliographique, nous allons maintenant faire un résumé des systèmes utilisés pour mettre en place la technique de l'IBAD.

VI. REALISATION DE DEPOTS ASSISTES PAR FAISCEAUX D'IONS

Le processus de dépôt assisté par faisceau d'ions combine à la fois une source d'évaporation et une source d'ions. Considérant ces deux sources distinctes, de nombreux facteurs interviennent sur le choix d'un système d'IBAD : l'énergie de faisceau (faible énergie pour réduire les détériorations du film ou une énergie plus importante pour favoriser l'adhérence et l'implantation..), la densité de courant du faisceau, la pression dans l'enceinte (liée à la pression de travail des deux sources), la zone de couverture du cône d'évaporation et du faisceau d'ions, la nature des ions utilisables, le coût, etc ... Dans un premier temps, nous allons décrire brièvement les différents types de sources (d'évaporation et d'ions) que l'on rencontre puis nous verrons quels sont les « systèmes » les plus utilisés.

VI.1 LES SOURCES D'EVAPORATION

Un système d'IBAD peut comporter les mêmes sources d'évaporation que celles utilisées dans les systèmes de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Les trois sources les plus couramment utilisées sont les suivantes :

1. **La source d'évaporation par effet joule** est constituée d'une nacelle ou d'un filament de faible section (Figure 27) en contact thermique avec le matériau à évaporer. Le passage d'un courant de fort ampérage au niveau de la nacelle provoque l'échauffement de celle-ci et la vaporisation du matériau à déposer. Les métaux tels que le tungstène (W), le molybdène (Mo) et le tantale (Ta) sont largement utilisés pour réaliser ce type de sources car ils ont une faible pression de vapeur à la température d'évaporation, et une faible réactivité avec la plupart des matériaux à évaporer. On peut également limiter leur réactivité avec un matériau particulier en utilisant des nacelles recouvertes d'un revêtement en céramique (Nitrure de Bore souvent).

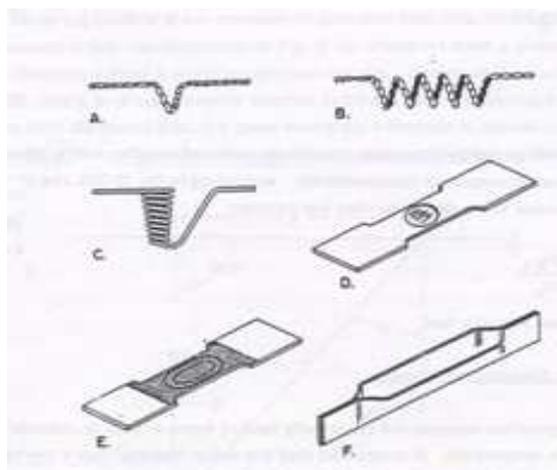


Figure 27 : Sources d'évaporation par effet joule

2. **La source d'évaporation par jet d'électrons (electron beam evaporation)** est constituée d'un creuset contenant le matériau à évaporer et bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV. Le faisceau d'électrons est créé par un fil en tungstène chauffé à haute température. Les électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm et la déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset. Le creuset utilisé peut être réalisé avec un matériau comme le cuivre car il n'est pas soumis au faisceau d'électrons et sa température reste faible.
3. **La pulvérisation par faisceau d'ions (Ion Beam Sputtering)** est constituée d'une source d'ions qui va permettre de bombarder la cible à pulvériser. Cette dernière est constituée du matériau à déposer et les atomes pulvérisés vont se déposer sur le substrat.

VI.2 LES SOURCES D'IONS

Le choix des sources d'ions destiné à l'obtention d'un faisceau d'ions est basé sur trois facteurs principaux :

1. la nature des matériaux ionisables,
2. l'énergie des ions,
3. la densité du faisceau d'ions.

Deux principaux types de sources d'ions sont généralement utilisés.

VI.2.1 Les sources de type Penning

Ces sources sont constituées d'une chambre cylindrique fermée par une plaque qui est utilisée comme cathode. Le flux gazeux est envoyé dans cette chambre où l'on produit une décharge électrique qui génère des électrons qui entrent alors en collision avec le gaz et créent des ions. Un champ magnétique axial est appliqué pour forcer les électrons à suivre une trajectoire hélicoïdale afin d'augmenter le taux de collisions des électrons avec les atomes non ionisés, augmentant ainsi le rendement de la source.

VI.2.2 Les sources de type Kaufman^[122,123]

Leur principe de fonctionnement est similaire à celui des sources Penning avec l'addition de grilles accélératrices en sortie de chambre d'ionisation (figure 28). Différentes configurations de grilles (planes, concaves ou convexes) permettent d'obtenir des faisceaux parallèle, divergent ou convergent. Les systèmes les plus utilisés sont à grilles planes. Avec ce type de sources, on peut avoir une intensité de courant allant de 1 μA jusqu'à quelques mA avec une plage d'énergie des ions comprise entre 50 eV et 1 keV.

Le principal inconvénient de ce type de sources est l'emploi de gaz réactifs comme l'oxygène qui limite (parfois à moins d'une heure) la durée de vie de la cathode en tungstène et des grilles d'accélération.

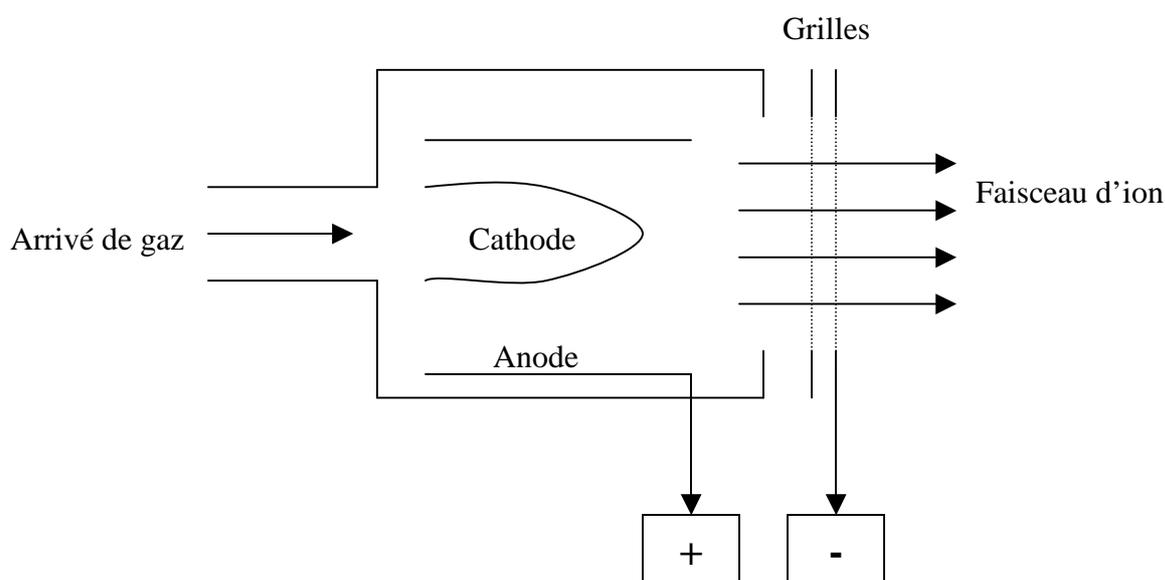


Figure 28 : Schéma simplifié de la source d'ions type Kaufman

Il existe d'autres types de sources tels que :

- les sources d'ions à effet Hall qui peuvent produire des courants ioniques de forte intensité et de faible énergie,
- les sources à résonance cyclotronique (ECR) comme celle utilisée durant la thèse de R. Antony ^[42],
- les sources à haute énergie (sources à cathode chaude par exemple) utilisées en implantation ionique et couplées avec un système de lentilles électromagnétiques,
- les sources à effusion de flux ionisé, appelées aussi source MBE (Molecular Beam Epitaxy), où le matériau est évaporé dans une chambre puis ionisé dans une autre.
- Les sources à cathode creuse qui permettent d'obtenir des décharges électriques à haute intensité, à basse tension, et à basse pression.

VI.3 LA CONFIGURATION DU SYSTEME DE DEPOT ASSISTE PAR FAISCEAU D'IONS

En principe, n'importe quelle source d'ions décrite dans la section précédente peut être combinée avec n'importe quelle source d'évaporation pour réaliser un système d'IBAD. Dans la pratique, selon Smidt ^[85] quatre configurations ont été largement utilisées :

1. Une source d'ions de type Kaufman combinée avec une source évaporation par jet d'électrons : les deux sources sont placées côte à côte. Les avantages de ce système sont une densité de faisceau élevé avec une incidence normale et un large cône d'évaporation avec une vitesse de dépôt rapide. Les inconvénients sont la pression relativement faible dans l'enceinte et les risques de contamination du film déposé par la pulvérisation des grilles d'accélération.
2. Une source à haute énergie combinée avec une source évaporation par jet d'électrons. Les avantages de ce système sont la possibilité de profiter de l'énergie des ions pour réaliser une implantation ionique et la possibilité de travailler avec une pression relativement basse par rapport aux systèmes utilisant une source Kaufman.

3. Un système qui comporte deux sources d'ions type Kaufman : une pour réaliser un dépôt par pulvérisation, et l'autre dirigée vers le substrat pour réaliser l'assistance ionique. Les avantages sont la possibilité d'avoir une forte densité de faisceau d'ions et le faible coût de mise en œuvre de ce système. L'inconvénient est lié à la contamination due aux pulvérisations des grilles d'accélération des deux sources d'ions.
4. Une source MBE couplée avec un système d'évaporation classique par effet joule : l'avantage de ce système est la possibilité d'avoir un faisceau d'ions avec une énergie suffisamment basse pour éviter la détérioration dans les matériaux sensibles.

Après avoir réalisé l'étude bibliographique concernant les dépôts assistés avec un faisceau d'ions, puis présenté les grands principes de l'électroluminescence organique et du photovoltaïque organique, le chapitre suivant va être consacré à la description des différentes techniques expérimentales que nous avons conçues pour élaborer et caractériser les structures organiques.

CHAPITRE 2

Techniques de réalisation et de caractérisation des dispositifs organiques

I. INTRODUCTION

Ce chapitre expose les moyens mis en oeuvre pour fabriquer les dispositifs organiques qui ont été étudiés ainsi que les techniques de caractérisation. La préparation des surfaces, la technique de dépôt et les méthodes de caractérisation constituent des facteurs essentiels qui conditionnent les performances des dispositifs fabriqués.

Dans la première partie, nous allons décrire étape par étape les techniques que nous avons employées pour élaborer et déposer les différentes couches de nos dispositifs. Nous présenterons également les matériaux organiques utilisés lors de la réalisation de nos structures et les caractéristiques qui leur permettent d'améliorer les performances des dispositifs.

La deuxième partie présentera les techniques de caractérisations optoélectroniques des composants organiques utilisées pour ce travail.

II. REALISATION DES COMPOSANTS

La structure des dispositifs organiques réalisés est classique avec les films organiques pris en sandwich entre une anode transparente en oxyde d'indium et d'étain (ITO) et une cathode en aluminium.

Typiquement, ces composants sont réalisés sur un substrat transparent en verre. Les différentes couches organiques et les électrodes sont déposées par des méthodes compatibles avec celles utilisées dans l'industrie, comme l'évaporation sous vide ou le dépôt à la tournette.

II.1 L'ANODE

Nous avons utilisé de l'ITO de la société Visiontek : sa résistance carré est de $12 \Omega/\square$, son épaisseur de 150 nm et sa transmittance de l'ordre de 89 %. La couche d'ITO, d'une épaisseur de 150 nm, est déposée sur une fine couche de SiO_2 , elle même déposée sur un substrat de verre. Les substrats ont une surface de $12 \times 12 \text{ mm}^2$ et une épaisseur de 1.1 mm (figure 1-a).

II.1.1 Gravure de l'ITO

La gravure de l'ITO a pour but d'éviter les courts-circuits entre la cathode et l'anode lors de la prise de contact par pointe. Elle permet de déposer une partie de la cathode directement sur le verre ou sur une surface organique exempte d'ITO. Nous gravons la couche d'ITO sur une bande de 2 mm sur deux côtés des échantillons dans le cas des OLEDs (figure 1.b) et sur un seul coté dans le cas des cellules photovoltaïques (voir figure 1.c). Cette manipulation se fait en recouvrant les échantillons de deux couches de vernis (exceptée la partie à graver), puis à les plonger dans un bain d'acide chlorhydrique.

Dans le cas des cellules photovoltaïques, la bande d'ITO de 1 mm de large permet d'assurer une meilleure prise de contact avec la cathode d'aluminium notamment lors du fonctionnement des dispositifs dont on étudie la durée de vie. L'adhésion de l'aluminium est bien meilleure sur un substrat d'ITO que sur un substrat de verre.

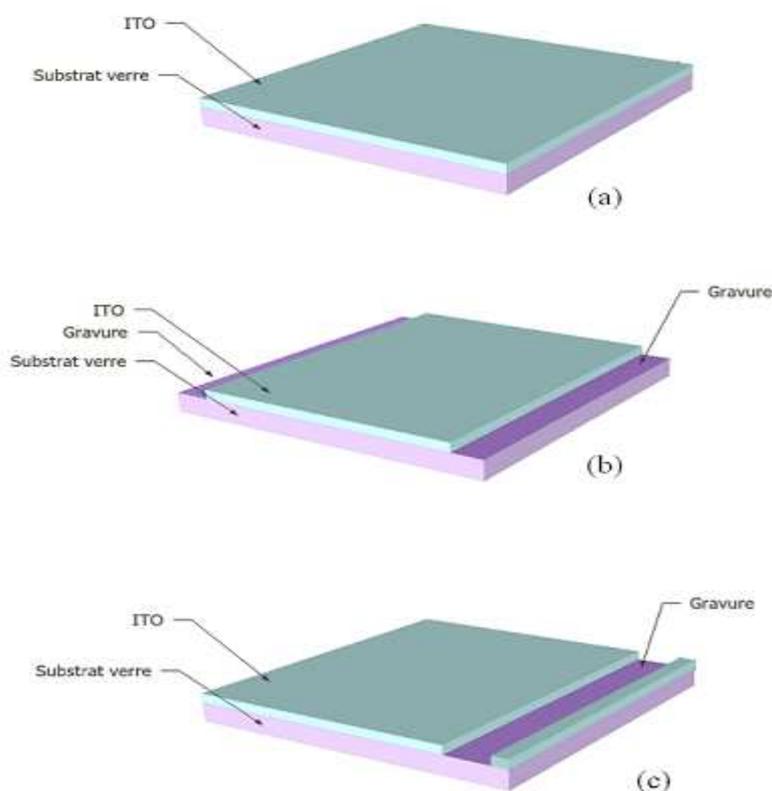


Figure 1: (a) Substrat en verre recouvert d'ITO, (b) ITO gravé pour les OLEDs, (c) ITO gravé pour les cellules photovoltaïques

II.1.2 Nettoyage de l'ITO

Le nettoyage de l'ITO est nécessaire pour obtenir des surfaces reproductibles et optimisées en terme de travail de sortie ^[1]. La procédure utilisée dans notre laboratoire est la suivante : la surface de l'ITO est dégraissée et nettoyée de ses impuretés par deux bains successifs dans l'acétone puis l'éthanol sous ultrasons pendant 10 minutes chacun. L'échantillon est ensuite rincé avec de l'eau désionisée pendant 15 minutes puis séché sous un flux d'azote.

II.2 LES COUCHES ORGANIQUES

L'étude bibliographique réalisée dans le premier chapitre nous a montrée qu'il y a deux types de matériaux organiques : les petites molécules déposées par évaporation sous vide et les polymères déposés à la tournette (spin coating).

Dans ce paragraphe, nous présentons les matériaux organiques utilisés ainsi que leurs propriétés.

II.2.1 Les polymères

II.2.1.a Dépôt des polymères

Les polymères sont de plus en plus attractifs dans le domaine de l'électronique en raison de leur facilité de production et de leurs conditions de dépôt.

Dans notre cas, le dépôt de polymère s'effectue à la tournette, ou « spin coating », qui est une méthode de dépôt par centrifugation. Le matériau organique en solution est déposé sur un substrat à l'aide d'une pipette, le substrat étant fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration, et la mise en rotation de ce plateau permet au matériau de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge (figure 2). La vitesse de rotation et l'accélération de la tournette sont les deux principaux paramètres permettant de faire varier l'épaisseur du film organique. L'étuvage de l'échantillon pendant une demi-heure permet l'évaporation du solvant d'enduction.

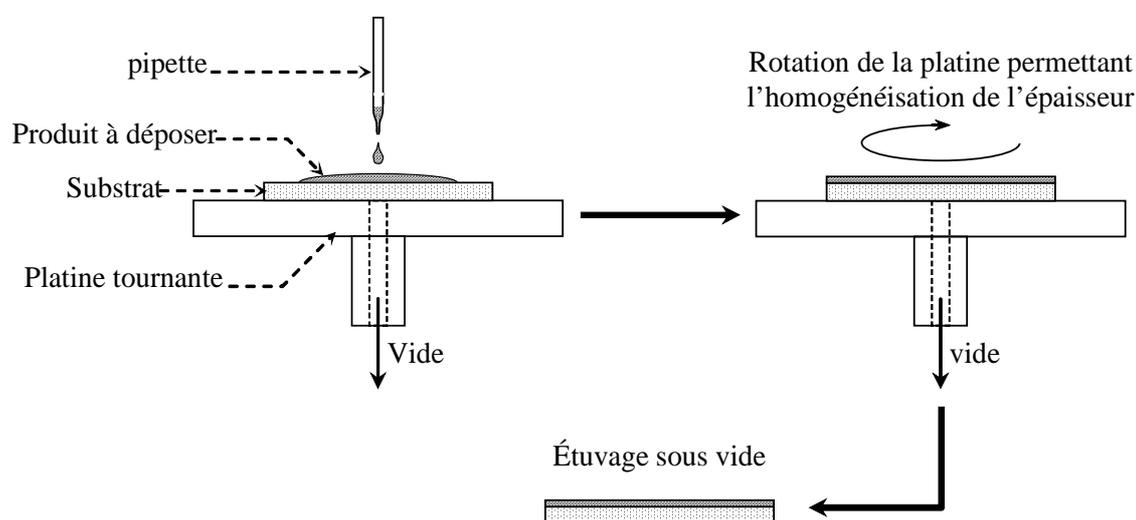
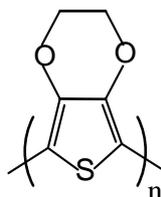


Figure 2 : Procédé de dépôt à la tournette

II.2.1.b Les matériaux utilisés

Le choix d'un polymère est un paramètre crucial pour assurer la bonne fonctionnalité de nos dispositifs. Le seul polymère que nous avons utilisé au cours de ce travail est le PEDOT-PSS.

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrene sulfonate) ou PEDOT-PSS^[2] (figure 3) est un polymère conjugué utilisé comme couche tampon entre l'anode et la couche organique pour favoriser l'injection de charges dans les OLEDs et la collection des charges dans les cellules solaires^[3]. D'autre part, cette couche limite la diffusion d'impuretés présentes dans l'ITO vers les couches organiques. Ces impuretés (oxygène, indium), peuvent jouer le rôle de pièges des porteurs de charges et diminuer ainsi la mobilité de ces derniers et les performances des structures.



PEDOT-PSS

Figure 3: Structure de la molécule de PEDOT-PSS

Le PEDOT-PSS est déposé à la tournette, à l'air libre, à partir d'une suspension aqueuse fournie par la société Baytron. Les échantillons sont ensuite recuits à 120°C pendant une heure afin d'éliminer les restes de solvant présentes dans le film de PEDOT-PSS.

II.2.2 Les petites molécules

II.2.2.a Matériaux utilisés

Afin d'assurer le bon fonctionnement des dispositifs, nous avons utilisé différents matériaux dont les fonctions varient : transport de trous, transport d'électrons, injection d'électrons.

Le TPD

Le N,N'-diphényl-N,N'-(3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine ou TPD ^[4] (figure 4) est utilisé dans les OLEDs pour faciliter le passage et le transport des trous de l'anode vers la couche émettrice. Son niveau énergétique HOMO est à 5.4 eV et son niveau LUMO est à 2.3 eV.

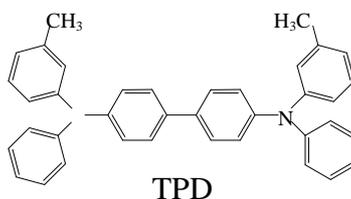


Figure 4: Structure de la molécule de TPD.

L'Alq3

L'émission de la lumière dans nos OLEDs est assurée à partir d'une couche de tris(8-hydroxyquinolate) d'Aluminium ou Alq₃ ^[5] (figure 5). C'est un complexe métallique de type chélate dans lequel le métal central est lié aux ligands organiques. Son affinité électronique est 3.5 eV et son potentiel d'ionisation est égal à 5.9 eV.

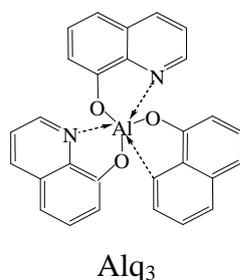


Figure 5: Structure de la molécule d'Alq₃

La CuPc

La phthalocyanine de cuivre (CuPc) se comporte comme un semi-conducteur de type p à température ambiante. Elle est souvent utilisée pour assurer une meilleure injection des trous dans les couches supérieures des OLEDs. Dans le cas des cellules photovoltaïques, la CuPc sert à la réalisation de cellules bicouches utilisant le couple donneur –accepteur.

La CuPc (figure 6) est une molécule de faible masse moléculaire que l'on évapore sous vide ; sa bande HOMO est à 5.4 eV et sa bande LUMO à 3.8 eV.

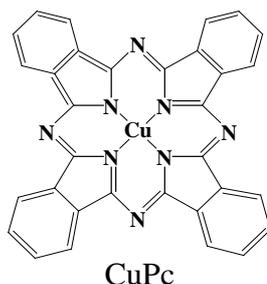


Figure 6 : Structure de la molécule de CuPc

Le C₆₀

Le buckminster fullerène ou C₆₀ (figure 7) est un composé organique moléculaire. C'est un semi-conducteur à bande étroite lorsqu'il est sous sa forme intrinsèque, et qui possède les caractéristiques d'un métal (et même d'un supraconducteur à haute température) lorsqu'il est fortement dopé n.

Le C₆₀ apparaît comme une excellente molécule acceptrice d'électrons dans la réalisation de cellules photovoltaïques organiques [6].

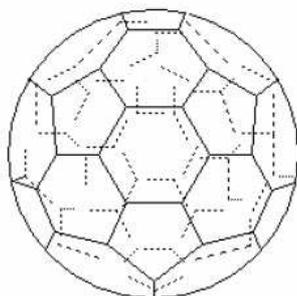


Figure 7: Structure de la molécule de C₆₀

II.2.2.b Dépôt des petites molécules

Les dépôts de petites molécules sont réalisés par évaporation sous vide dans un bâti dédié à ce type d'application (figure 8). Sa constitution autorise le dépôt in-situ de quatre matériaux organiques différents par effet Joule. Le système est classiquement équipé d'une unité de pompage constituée d'une pompe à palette primaire et d'une pompe turbomoléculaire performante (débit 400 l/s pour H₂) permettant d'obtenir un vide l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Le chauffage des sources à effet Joule est assuré par des alimentations continues et stables afin de contrôler précisément la vitesse de dépôt.

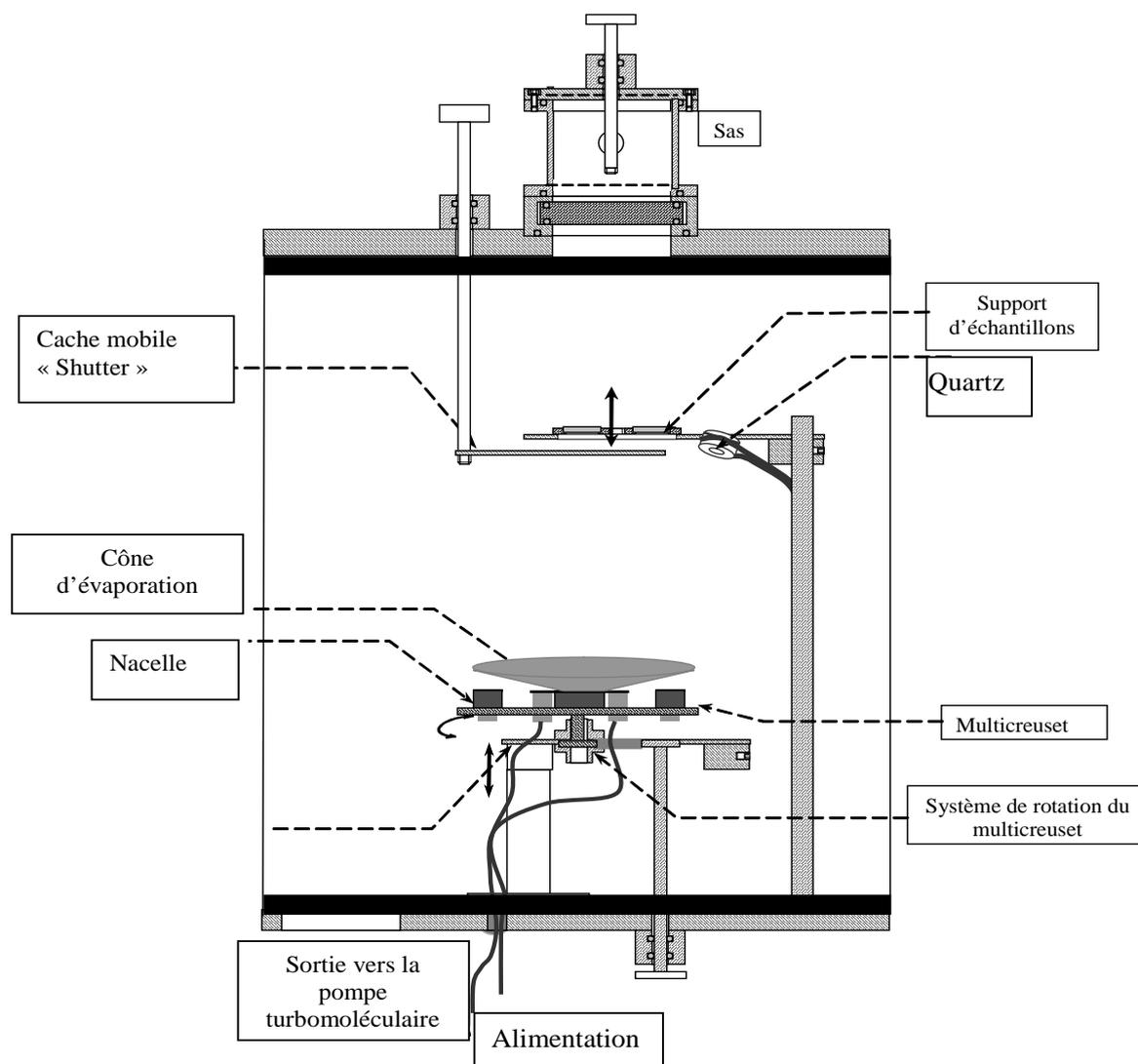


Figure 8 : Schéma simplifié de l'enceinte de dépôt pour les matériaux organiques

Pour éviter toute pollution, les couches organiques sont réalisées successivement sans remise à l'air entre chaque dépôt. Le système multicreuset 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 de ces quatre nacelles ; la rotation de 360° de la platine permet d'alimenter successivement toutes les nacelles. La durée de réalisation des diodes est réduite puisque le vide n'est pas modifié entre chaque évaporation ou lors du changement des matériaux. Le contrôle de la vitesse et de l'épaisseur des dépôts est assuré par une micro-balance à quartz.

Afin d'avoir des dépôts extrêmement stables et reproductibles, l'évaporation des matériaux organiques nécessite une rampe de montée en température très longue. Nous imposons des vitesses de dépôts comprises entre 0.02 et 0,2nm/s selon le matériau. Tout comme pour les autres matériaux déposés par évaporation, une vitesse trop faible provoque l'inclusion d'impuretés dans le film et, au contraire, une vitesse trop rapide induit des défauts structuraux^[7].

Le support d'échantillons est constitué d'un disque d'aluminium dans lequel sont découpés quatre trous carrés, avec épaulement, de la taille d'un échantillon (12*12 mm²). Ce support est associé à un cache qui permet de déposer un matériau organique sur un ou plusieurs échantillons simultanément, ce qui apporte un gain de temps non négligeable.

Un sas étanche et mobile, adaptable sur le capot de l'enceinte, permet d'assurer le transport des dispositifs organiques sans aucun contact avec l'air ambiant durant leur réalisation.

II.3 LA CATHODE

Après le dépôt des couches organiques, les échantillons sont transférés par le « sas » étanche vers une autre enceinte sous vide où ils sont métallisés.

Généralement, la cathode est faite en aluminium. Son travail de sortie est voisin de 4.28 eV et sa température d'ébullition est proche de 2200°C sous une pression de 10⁻³ mbar. Ce matériau se présente sous différentes formes :

- ✓ sous forme de granules avec une pureté estimée à 99.9 %, fourni par la société Aldrich ;
- ✓ sous forme de fil avec une pureté estimée à 99.99 %, fourni par la société Neyco.

II.3.1 Dispositif de dépôt de la cathode

C'est une enceinte à vide en inox dont le volume est de 59 l. Un groupe de pompage constitué d'une pompe turbomoléculaire Alcatel ATP 400 couplée avec une pompe primaire permet d'obtenir un vide secondaire limite de l'ordre de 5.10⁻⁷ mbar.

Nous avons disposé une source d'ions de type Kaufman afin de pouvoir assister le dépôt métallique avec un faisceau d'ion. Le dispositif expérimental est globalement divisé en trois parties (figure 9):

- une source d'ions ;
- une source d'évaporation d'aluminium ;
- un support de substrat disposé face aux deux sources.

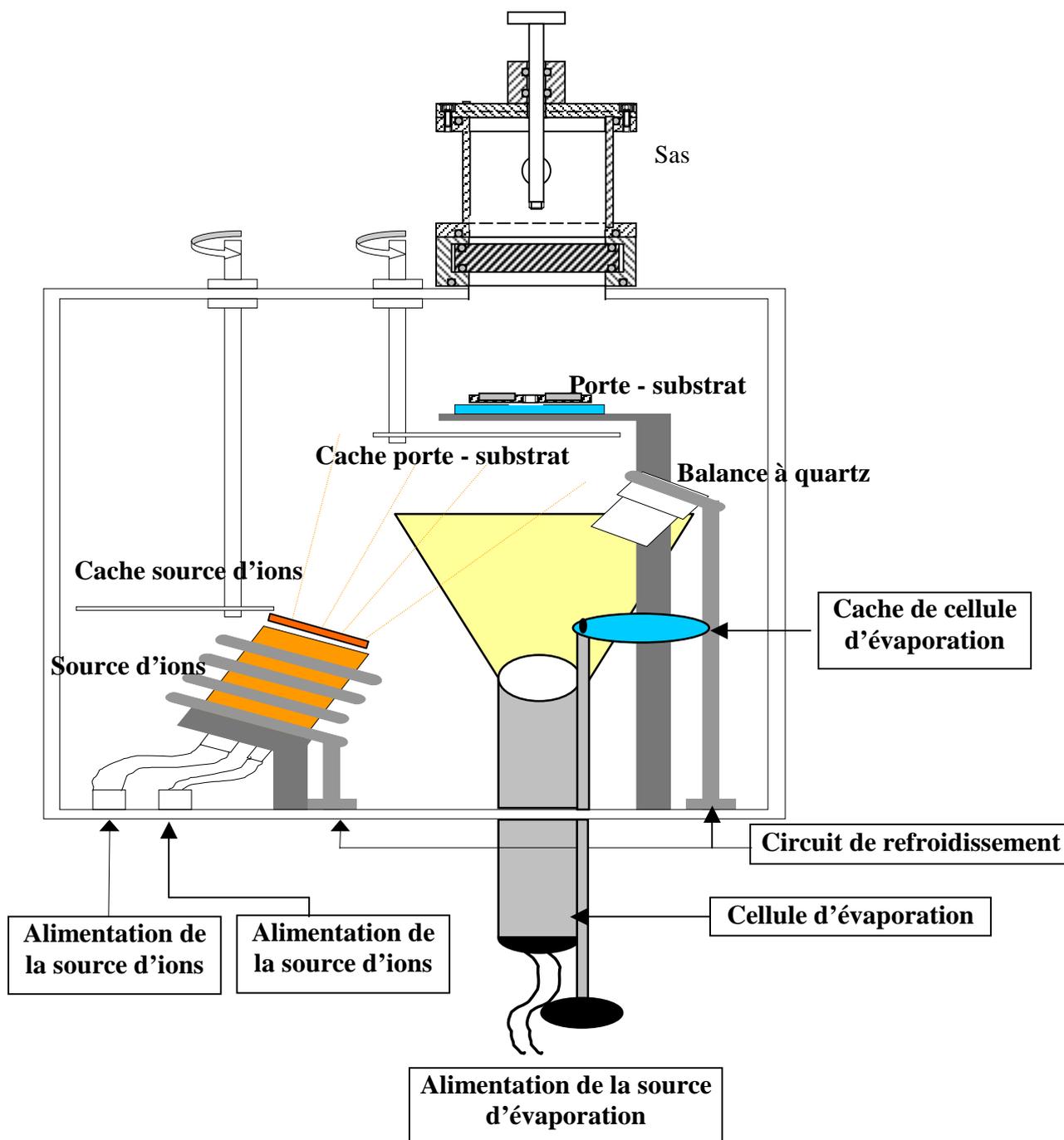


Figure 9 : Schéma simplifié de l'enceinte de dépôt métallique assisté

II.3.1.a Source d'ions

La source utilisée dans cette étude est de type Kaufman à double grilles. Fournie par la société COMMONWEALTH, elle a 3 cm de diamètre. La Figure 10 montre le schéma en coupe d'une source de ce type.

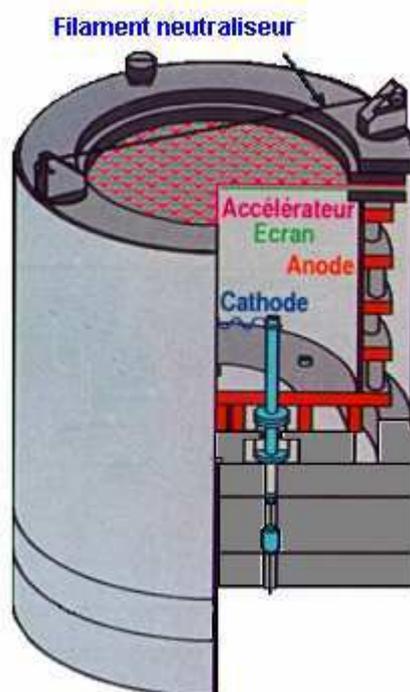


Figure 10 : Schéma en coupe d'un canon à ions de type Kaufman

Création de la décharge (plasma)

L'élément essentiel d'une source Kaufman est la chambre de décharge dans laquelle une cathode émet des électrons par effet thermoélectronique. Le plasma créé dans cette chambre est un plasma dit « froid » car il se trouve hors équilibre thermodynamique : les atomes restent à température ambiante et seuls les électrons sont chaudes ($\sim 10\,000^\circ\text{C}$).

Le gaz que l'on désire ioniser est introduit dans la chambre à décharge. Pour une différence de potentiel entre la cathode et l'anode correctement choisie, les électrons émis par la cathode ont suffisamment d'énergie pour ioniser les atomes ou les molécules neutres du gaz. Des aimants permanents situés sur la paroi de la source d'ions ont pour rôle de confiner

la trajectoire des électrons et d'augmenter la probabilité de collision, donc d'ionisation d'un atome de gaz.

Extraction des ions

Les ions provenant de ce bombardement sont extraits et accélérés à l'extérieur de la chambre de décharge, sous forme d'un faisceau homogène, par un jeu de grilles.

La première grille (écran) est laissée au potentiel flottant. Elle a une fonction d'écran pour éviter la pulvérisation de la grille d'accélération et elle contribue à l'extraction des ions de la chambre de décharge. La grille d'accélération est portée à un potentiel fortement négatif de façon à extraire les ions et à empêcher le passage des électrons du neutraliseur vers la chambre de décharge. Sans cette grille, le contre-flux d'électrons serait comptabilisé comme un flux de cations et fournirait des valeurs erronées du courant ionique.

Neutralisation du faisceau d'ions

Un filament émetteur d'électrons est couplé au faisceau d'ions. Il a pour fonction d'empêcher la divergence du faisceau due à une répulsion électrostatique des cations.

Cette neutralisation permet également d'éviter que les surfaces isolantes atteintes par le faisceau ne se chargent et génèrent des claquages électriques néfastes au bon fonctionnement du procédé. En effet, le faisceau d'ions chargés positivement crée une zone de charge d'espace qui tend à faire diverger le faisceau (élargissement radial du faisceau).

Il est important de noter qu'il s'agit d'une neutralisation d'espace du faisceau : chaque élément de volume du faisceau est globalement neutre mais la recombinaison ions - électrons demeure extrêmement improbable et peut être négligée (ions et électrons ne sont pas du tout dans la même plage de vitesse) ^[8].

Contrôle de l'énergie des ions

L'énergie des ions est contrôlée par les variations du potentiel électrique qu'ils subissent lors de leur cheminement depuis la chambre de décharge jusqu'à la cible.

Afin d'accélérer les ions, la chambre de décharge est portée à un potentiel V_{Beam} par l'intermédiaire du générateur de tension connecté entre l'anode et la terre. Le plasma contenu

dans la chambre de décharge sera porté à un potentiel presque uniforme, voisin du potentiel d'anode (de quelques volts plus élevé que celui-ci étant donné la mobilité supérieure des électrons devant celle des ions), ce qui assurera que tout ion simplement chargé quittant la chambre de décharge atteindra une surface reliée à la terre avec une énergie $e \times V_{\text{Beam}}$ (eV), e représentant la charge de l'électron.

II.3.1.b Source d'évaporation d'aluminium

Les dépôts d'aluminium réalisés dans notre laboratoire sont effectués en utilisant des nacelles en Tungstène ou en Molybdène chauffées par effet joule. Toutefois, ces nacelles sont généralement détériorées après le premier dépôt d'aluminium, ce qui nécessite d'ouvrir l'enceinte après chaque dépôt pour changer et recharger une nouvelle nacelle. Cette manipulation conduit à une contamination du bâti, limitant ainsi la qualité et la reproductibilité des dépôts.

La source d'aluminium que nous avons utilisé est représentée sur la figure 9. Cette source, fournie par la société ADDON, a été conçue spécialement pour réaliser des dépôts d'aluminium avec un flux et une qualité de dépôt reproductibles. Cette cellule est de type « cold lip ». Elle comporte deux zones thermiques distinctes :

- une zone inférieure chauffée avec un filament qui rayonne sur toute la partie basse de la cellule et qui assure une montée en température jusqu'à 1400 °c, suffisante pour pouvoir évaporer l'aluminium.
- une zone supérieure froide qui a été conçue pour empêcher le débordement de l'aluminium fondu hors du creuset. Ce phénomène de débordement est responsable de la détérioration rapide des cellules d'évaporation « classiques » en Molybdène ou en Tungstène. Le refroidissement est effectué par une circulation d'eau.

La cellule d'évaporation est également constituée des éléments suivants:

- Un creuset en Nitrure de bore de forme cylindrique est introduit dans le corps de la cellule. Ce creuset contient les matériaux à évaporer. Le chargement de ce creuset avec plusieurs grammes d'aluminium permet théoriquement des évaporations pour plusieurs mois sans la nécessité d'ouverture de l'enceinte. On a alors une meilleure reproductibilité des paramètres de dépôt, un film déposé plus propre et une contamination limitée de l'enceinte. Les premiers creusets que nous avons utilisés

étaient des creusets avec une double paroi très mince. Cependant, avec le temps, l'aluminium diffuse à travers les parois et les creusets finissent par se briser : la cellule est alors inondée d'aluminium fondu et détruite car aucune protection n'est prévue. Actuellement, nous utilisons un système avec un creuset externe et un contre creuset interne. Il faut vérifier régulièrement l'état du creuset interne (une fois par semaine) mais les risques de destruction de la cellule sont limités.

- Un thermocouple situé au bas du creuset et qui mesure la température de l'aluminium à évaporer. Par l'intermédiaire de ce thermocouple, un régulateur de type Eurotherm 2700, couplé à l'alimentation de la source, permet de contrôler la vitesse de montée et de descente en température de la cellule.
- Un cache manuel permet d'obstruer la cellule lors de l'ajustement des paramètres du faisceau d'ions afin d'éviter le dépôt d'un film d'aluminium sur la cage de Faraday.

II.3.1.c Les masques

Les masques pour les OLEDs

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 surface égale à 3.14 mm^2 .

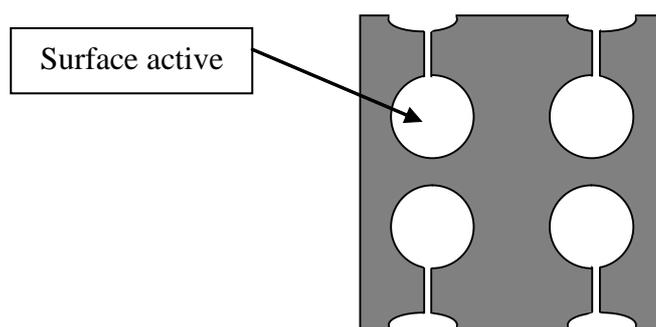


Figure 11 : Masque pour le dépôt de la cathode des OLEDs

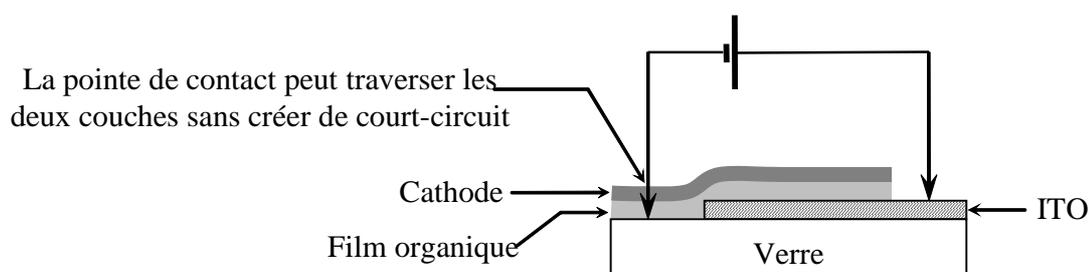


Figure 12: Schéma simplifié d'une OLED

Les masques pour les cellules photovoltaïques

Dans le cas des cellules photovoltaïques, les couches organiques sont déposées à travers des masques mécaniques. Nous avons utilisé un masque pour la couche de type donneur (D) plus large que celui utilisé pour déposer la couche de type accepteur (A) dans le but d'éviter l'effet de shunt entre la couche (A) et l'anode.

La cathode est déposée sur la couche accepteur en utilisant un masque encore plus petit pour éviter le court-circuit entre l'anode et la cathode. La surface de la cathode qui délimite la surface active de la cellule est de 20 mm² (figure 13).

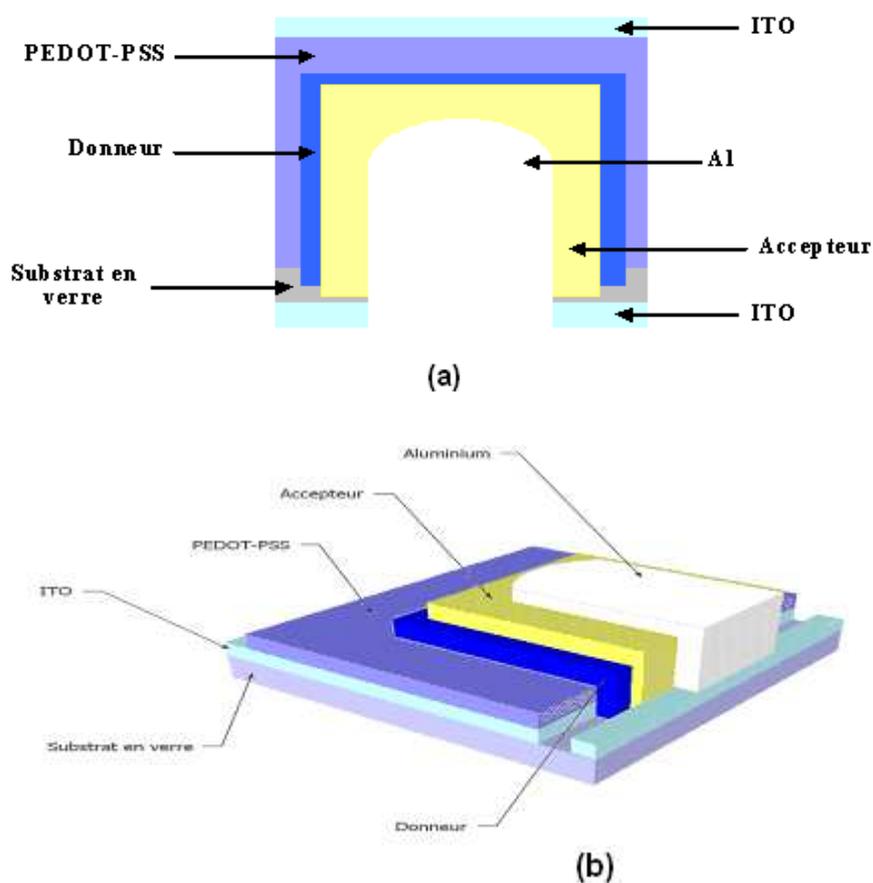


Figure 13 : Cellule métallisée, (a) vue de dessus, (b) vue en 3D

III. CARACTERISATION DES DISPOSITIFS

Les caractérisations optoélectroniques sont effectuées après la réalisation des dispositifs organiques afin de vérifier leur bon fonctionnement. Toutes les mesures optoélectroniques sont faites à l'air ambiant afin d'étudier l'évolution des performances des dispositifs en atmosphère non contrôlée. Seule les caractérisations $I(V)$ des cellules photovoltaïques sont faites dans une atmosphère contrôlée pour éviter une détérioration préjudiciable non désirable de la cellule avant la mesure.

III.1 CARACTERISATIONS DES OLEDs

Les caractérisations des OLEDs comportent :

- 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 visuelle (L_V) des diodes en fonction de la tension (V) qui leur est appliquée : $L_V = f(V)$;
- La mesure de la luminance en fonction du temps avec une intensité de fonctionnement constante.
- Le calcul du rendement lumineux (η_L) et du rendement quantique externe (η_{ext}) des diodes en fonction de la tension (V) qui leur est appliquée : $\eta_L = f(V)$ et $\eta_{ext} = f(V)$;

Nous allons présenter maintenant les différentes cellules et bancs de mesures permettant les caractérisations des dispositifs organiques.

III.1.1 Les cellules de mesure

La cellule de mesure des OLEDs (figure 14) permet les caractérisations successives des quatre diodes placées sur le substrat. La permutation entre les diodes est faite manuellement à l'aide d'un commutateur relié au câble d'entrée de la cellule de mesure. Une tension continue

est appliquée à chaque structure par l'intermédiaire d'une connexion électrique reliée à des pointes de contact métalliques par des fils de cuivre.

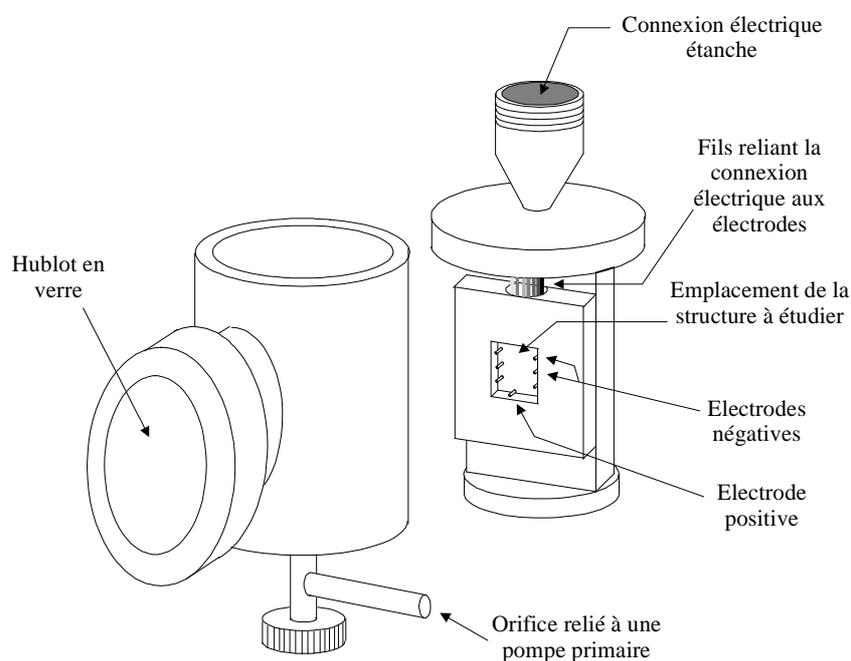


Figure 14: La cellule de mesure et son étui

La quantité de lumière émise par les diodes est recueillie, à travers un hublot en verre transparent dans le visible, par une photodiode grande surface (1 cm^2).

III.1.2 Les bancs de caractérisations

III.1.2.a *La mesure du spectre d'électroluminescence*

Le principe consiste à mesurer le flux lumineux 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 motoréducteur Crouzet (2Nm) à courant continu. Ce motoréducteur est alimenté par la source de tension programmable TTI.

La lumière est collectée en sortie par un photomultiplicateur Hamamatsu de type R636-10 qui a une réponse spectrale plate dans un large domaine de longueurs d'ondes (300 nm à 800 nm). Le photomultiplicateur est connecté à une embase Hamamatsu de type

C6271 alimentée par une tension continue de 15 V. Le signal obtenu à la sortie de l'embase est mesuré par un multimètre Keithley de type 175.

La tension de fonctionnement est fournie à la diode testée par un électromètre Keithley de type 617. La fente d'entrée variable du monochromateur est réglée avec une largeur de 1 mm pour l'ensemble des travaux. Un programme en Borland Pascal pour Windows pilote les mesures spectrales et enregistre les données sur un ordinateur. Les mesures sont effectuées sur la bande de longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm. Les caractéristiques du monochromateur ne sont pas connues avec précision et le programme fournit uniquement un spectre normalisé.

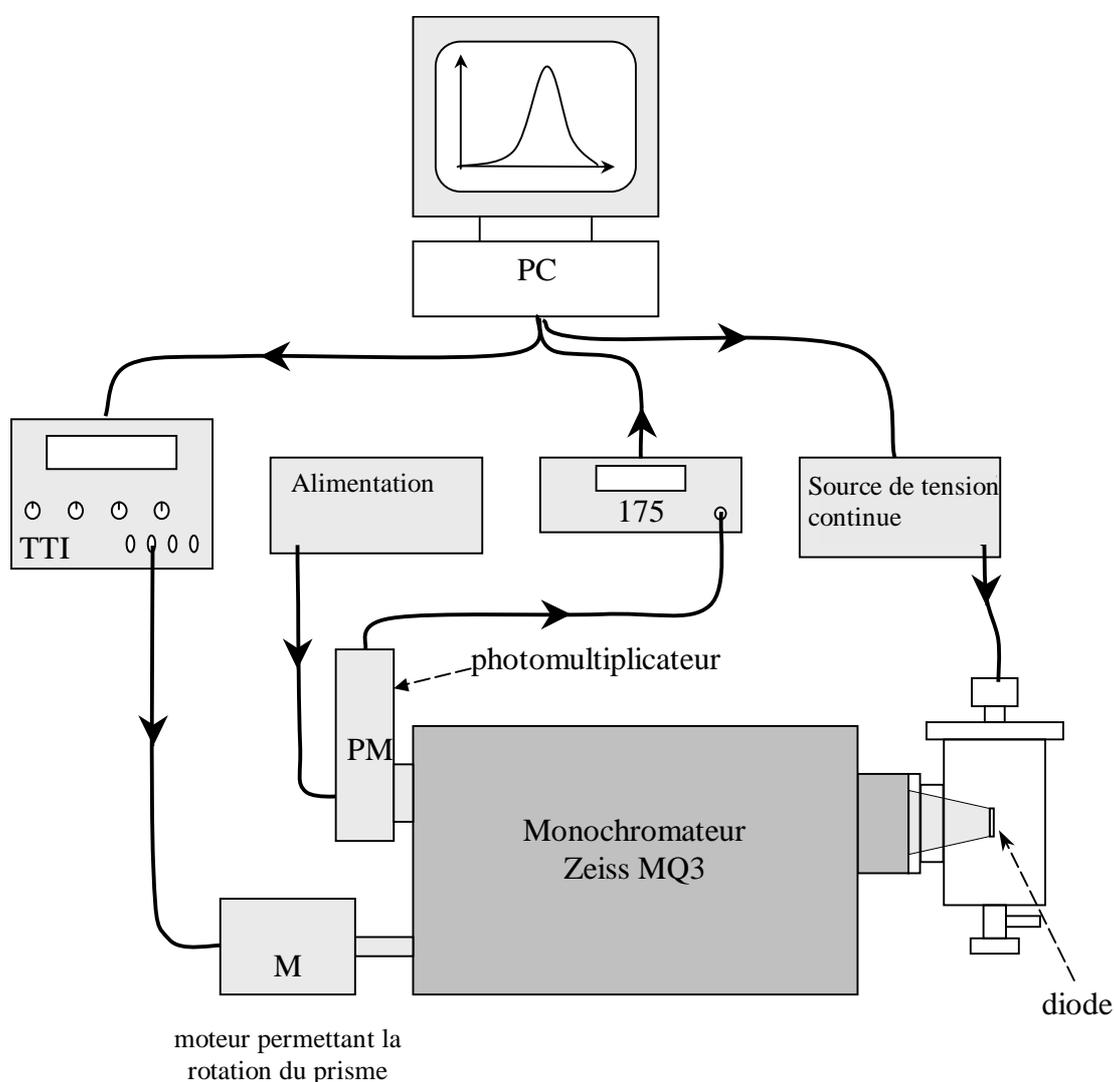


Figure 15 : Banc de mesure de spectre d'électroluminescence

III.1.2.b Les mesures de $L_V(V)$, $I(V)$, $\eta(V)$ et de durée de vie

Le principe des mesures $I(V)$ et $L_V(V)$ consiste à mesurer l'évolution de la luminance et du courant dans la diode en augmentant pas à pas la tension appliquée à l'échantillon.

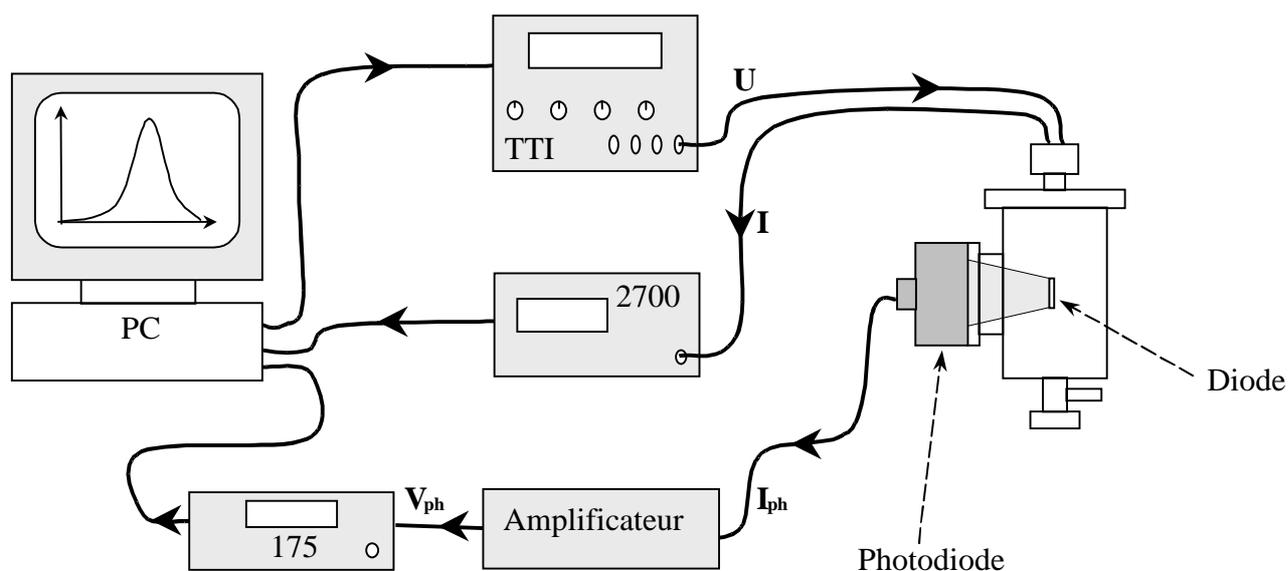


Figure 16: Banc de mesure de caractérisations optoélectroniques

Pour ces mesures, nous utilisons un banc de caractérisations (figure 16) composé de :

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

Le banc de caractérisations est relié à l'ordinateur via une interface IEEE.

Nous avons élaboré un logiciel à partir des langages Visual Basic et C++ afin de piloter les différentes caractérisations optoélectroniques : étude de la luminance et de l'intensité en fonction de la tension, étude de la durée de vie à courant constant.

Pour l'étude en fonction de la tension appliquée, le programme permet d'incrémenter régulièrement la tension avec un pas et une durée préalablement fixés, de relever la luminance et l'intensité correspondante et de sauvegarder les données dans un fichier. Le programme trace en temps réel les courbes $L_V = f(V)$, $I = f(V)$ ainsi que la courbe $\eta_L = f(V)$.

En considérant les OLEDs comme des sources monochromatiques émettant à une longueur d'ondes λ , les luminances énergétique L_e et visuelle L_v sont données par les expressions suivantes ^[9]:

$$L_e = \frac{I_{ph}}{\Omega S_D \sigma(\lambda)} \text{ et } L_v = \frac{K_m V(\lambda) I_{ph}}{\Omega S_D \sigma(\lambda)}$$

K_m est une constante égale à 683 lm/W, $V(\lambda)$ correspond à la sensibilité photoptique de l'œil, I_{ph} est l'intensité totale dans la photodiode de mesure, Ω est l'angle solide sous lequel la photodiode voit l'OLED, S_D est la surface émettrice de l'OLED et $\sigma(\lambda)$ est la sensibilité de la photodiode.

La luminance énergétique ou radiance est exprimée en $W.sr^{-1}.m^{-2}$ et la luminance visuelle en cd/m^2 .

A partir des mesures de la luminance et de l'intensité, le logiciel calcule différents rendements :

- Rendement lumineux η_L :

Il caractérise le flux visuel ϕ_v émis par la diode par rapport à la puissance électrique consommée (P_{elec}).

$$\eta_L = \frac{\phi_v}{P_{elec}} = \frac{\pi K_m I_{ph} V(\lambda)}{UI \Omega \sigma(\lambda)}$$

avec U la tension appliquée à la structure. Le rendement visuel est exprimé en lumen par watt (lm/W).

- Le rendement quantique externe η_{ext}

Il caractérise le nombre de photons N_{phext} émis par la diode durant un temps t rapporté au nombre d'électrons injectés N_{el} dans la diode :

$$\eta_{ext} = \frac{N_{phext}}{N_{el}}$$

d'où

$$\eta_{ext} = \frac{\pi e \lambda S_D L_e}{hc I} = \frac{\pi e \lambda I_{ph}}{hc I \Omega \sigma(\lambda)}$$

avec e la charge élémentaire ($q = 1.619 \cdot 10^{-19}$ C), h la constante de Planck ($h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s) et c la vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹). Le rendement quantique est exprimé en %.

La mesure de la durée de vie des OLEDs est divisée en deux parties :

→ le programme effectue une augmentation progressive de la tension appliquée jusqu'à l'obtention de l'intensité du courant fixée préalablement par l'utilisateur ;

→ puis le programme augmente ou diminue la tension appliquée aux diodes afin de conserver une intensité constante pendant toute la durée du test. Simultanément, le programme relève la luminance et la tension en fonction du temps et sauvegarde les données dans un fichier. Ce programme trace en temps réel les courbes $L_V = f(t)$, $V = f(t)$ et le rendement lumineux $\eta_L = f(t)$.

III.2 CARACTERISATIONS DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

Les caractérisations des cellules photovoltaïques sont les suivantes :

- mesure du rendement quantique externe (EQE),
- mesure de la caractéristiques I(V) avec et sans éclairement,
- évolution des caractéristiques I(V) et du rendement quantique externe avec le temps.

III.2.1 La cellule de mesure

La cellule de test est représentée sur la figure suivante :

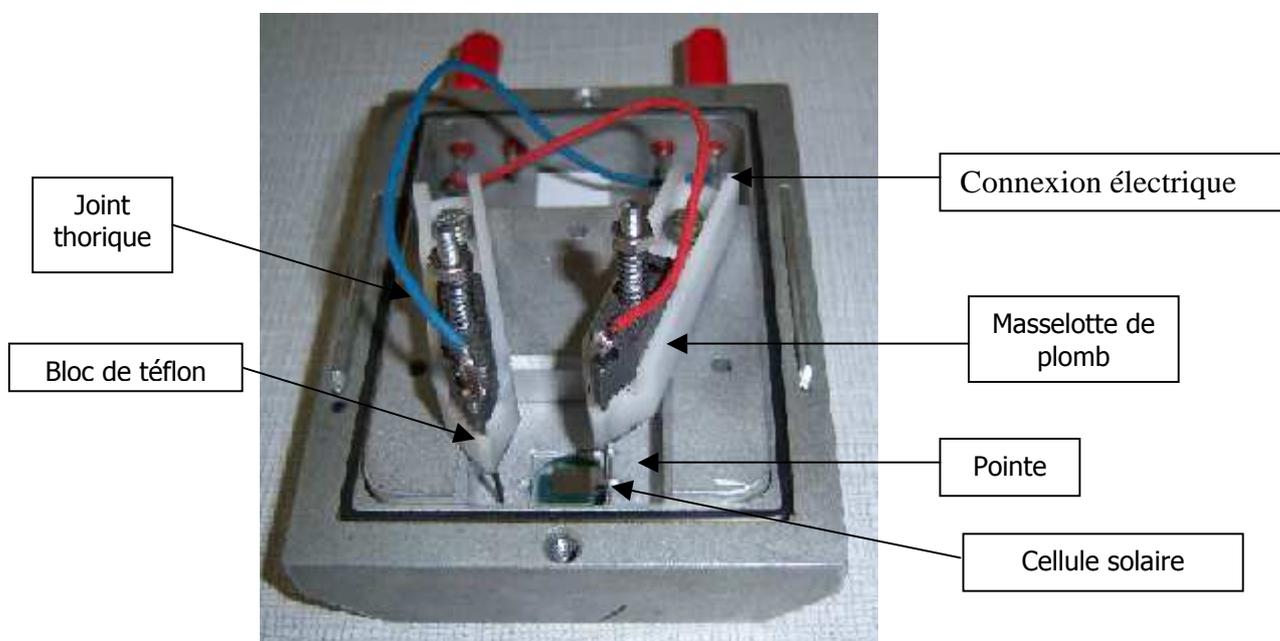


Figure 17: Cellule de test avec des contacts en tungstène et un joint torique qui assure l'étanchéité

Les contacts avec l'anode et la cathode sont assurés par des pointes en tungstène qui sont positionnées à l'aide de blocs de téflon. Une petite masse en plomb et un ressort sont utilisés pour maintenir une bonne pression de contact. L'éclairement de la cellule se fait à travers un hublot en verre. Cette cellule de mesure est adaptée au banc de caractérisation électrique et au banc de mesure d'EQE.

III.2.2 Les mesures I(V) et I(V,t)

Les mesures I(V) et I(V,t) sont réalisées à l'aide d'une Source Keithley 2400 pilotée par un ordinateur sous un environnement LabView.

Les mesures I(V) sont effectuées sous une atmosphère contrôlée dans une boîte à gant. Une rampe de tension est programmée par le logiciel de mesure, assurant aussi la mesure du

courant associé. En règle générale, nous définissons une rampe de tension avec un pas de 0,01 V dans un encadrement variant de - 0.5 à 1 V.

Dans un premier temps, une mesure $I(V)$ est réalisée dans l'obscurité. Ensuite nous illuminons la cellule à l'aide d'un simulateur solaire SolarCell Test 575 KHS dont la lampe est alimentée par une source EPS 575/2. Des fluctuations de l'éclairement dans le temps de l'ordre de 5% au bout de 30 min qui peuvent affecter les tests de durée de vie. Cependant, ces fluctuations n'ont pas d'influence significative sur les caractéristiques $I(V)$ car l'acquisition des données ne dure pas plus d'une trentaine de secondes.

L'étude du vieillissement des cellules photovoltaïques est réalisée à l'air ambiant. Cette étude comporte une série de mesure $I(V)$ effectuées à intervalles de temps régulier ; en général, le délai entre deux mesures $I(V)$ successives est de 15 minutes. Il faut noter que les fluctuations liées au simulateur peuvent perturber légèrement les mesures de vieillissement qui durent parfois plusieurs jours.



Figure 18 : Banc de caractérisations $I(V)$ et $I(V,t)$

III.2.3 Mesure du rendement quantique externe (EQE)

Le rendement quantique externe ou IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) représente, pour chaque longueur d'onde, l'efficacité de la conversion d'un photon en un électron. L'IPCE permet ainsi d'obtenir le rendement en courant sous irradiation monochromatique des cellules photovoltaïques.

La figure 19 présente le banc de caractérisations IPCE :

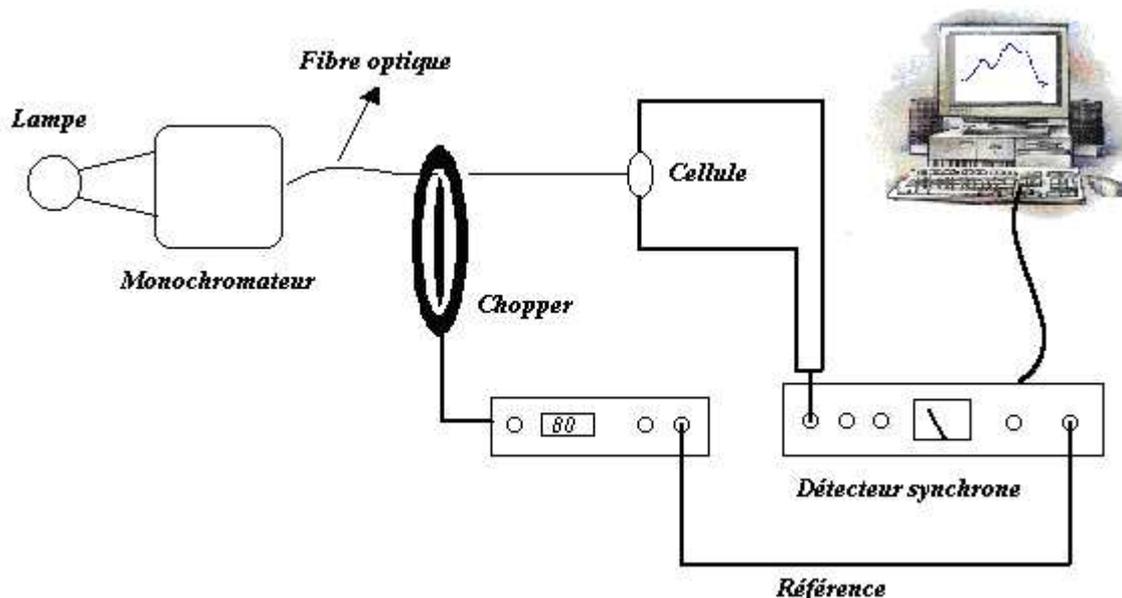


Figure 19 : Schéma du banc de caractérisations IPCE

Un signal de base est nécessaire pour avoir un spectre correct d'IPCE. Il est obtenu en remplaçant la cellule solaire par une photodiode de type OSRAM BPW21 dont on connaît la sensibilité en fonction de la longueur d'onde (Figure 20) de la lumière monochromatique incidente. Cette photodiode est utilisée comme référence pour enregistrer l'intensité du faisceau lumineux incident ainsi que le spectre d'émission de la lampe.

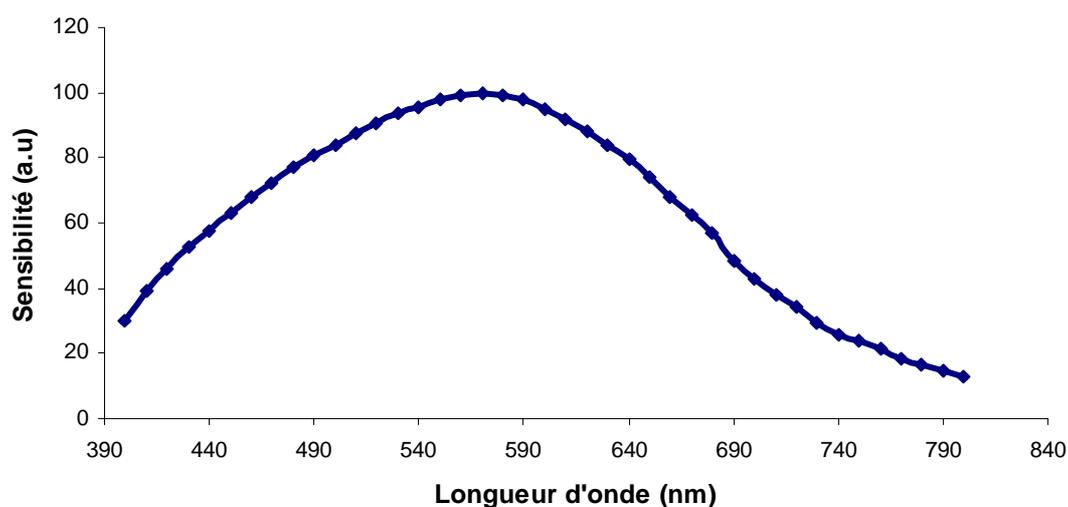


Figure 20 : Sensibilité de la photodiode

La source d'excitation lumineuse est une lampe tungstène-halogène de 250 W de puissance. La lumière issue de la lampe est décomposée en un faisceau quasi-monochromatique lors de la traversée d'un monochromateur SpectraPro 2150i (ACTON) à double réseau. Pour cela, on module le signal monochromatique incident par un chopper optique de type « SR540 Stanford Research Systems ».

Pour la détection du signal de sortie de la cellule solaire, on utilise un détecteur synchrone SR530 qui est capable de détecter un signal de très faible intensité de l'ordre du μA comparable à celui de la cellule solaire.

Après avoir décrit dans ce chapitre les différents matériaux utilisés lors de la fabrication de différentes couches de composants organiques, ainsi que les dispositifs de dépôt et les bancs de mesures, nous allons présenter dans les chapitres qui suivent les résultats obtenus avec l'assistance ionique.

CHAPITRE 3

Étude d'un dépôt d'aluminium assisté

I. INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de permettre une meilleure compréhension des différents paramètres expérimentaux (inclinaison du faisceau d'ions par rapport à la couche assistée, énergie des ions et densité de courant du faisceau d'ions). Il est destiné également à visualiser la densification des couches métalliques. Afin de nous permettre de réaliser cette étude, nous avons utilisé trois techniques :

1. Simulations de l'assistance d'un dépôt d'aluminium
2. Etudes par diffraction de rayons X
3. Etudes par imagerie AFM

II. SIMULATIONS DE L'ASSISTANCE D'UN DEPOT D'ALUMINIUM

Dans cette partie nous avons effectuons une série de simulations de l'assistance d'un dépôt d'aluminium par un faisceau d'ions argon de faible énergie (de l'ordre de la centaine d'eV). Nous présentons les effets à attendre durant la densification de cette couche d'aluminium en fonction de l'énergie des ions et de l'inclinaison du faisceau d'ions Ar^+ .

II.1 LE PROGRAMME DE SIMULATION

Deux principales méthodes sont utilisées pour décrire l'interaction ion - matière. Les calculs analogiques donnent de bons résultats pour la détermination des profils d'implantation mais ils ne peuvent pas nous renseigner sur la nature des collisions, alors que les méthodes statistiques, fondées sur le modèle des collisions binaires, permettent cette analyse. Nous avons effectué une série de simulations à l'aide d'un programme de type Monte-Carlo (SRIM2003^[1]) dans le cas de l'assistance d'une couche d'aluminium avec des ions Argon.

Ce programme permet de déterminer la distribution des particules intervenant dans ce processus en reproduisant les conditions de dépôt qui nous intéressent. Le code SRIM utilise la méthode des cascades de collisions qui est basée sur le suivi des atomes individuels de recul jusqu'à ce que leur énergie devienne inférieure à E_d (énergie de déplacement). Cette méthode donne directement la distribution spatiale des défauts. Ce type de programme, permet notamment de dégager les phénomènes physiques prépondérants lors de l'interaction ion-matière avec des faisceaux de faible énergie : le pouvoir d'arrêt dE/dx électronique et nucléaire, le libre parcours de diverses particules dans toutes sortes de cibles (simples ou composées) avec une large plage d'énergie des ions, la rétrodiffusion et la pénétration des ions dans la couche, le taux de pulvérisation, ainsi que la localisation en profondeur de l'énergie cédée par les ions. Il fournit également de nombreux renseignements sur les types de défauts engendrés dans un échantillon bombardé.

Nous avons de manière préliminaire vérifié que le domaine d'énergie utilisé (de 100 à 600 eV) permettait encore l'approximation des collisions binaires. En effet aux énergies les plus faibles, les sections efficaces de collision deviennent plus grandes que l'ordre de grandeur de la maille du réseau de la cible, ce qui entraîne des phénomènes de collisions collectives qui ne sont simulables qu'en dynamique moléculaire^[2]. Dans le cas des ions argon et des atomes d'aluminium, ce domaine d'énergie est de l'ordre de la dizaine d'eV, ce qui est une limite bien inférieure à notre domaine de calcul.

Chaque résultat de simulation a été obtenu après un total de 2000 tirs d'ions, qui est une valeur nécessaire pour obtenir des résultats convergents. S'il est classiquement retenu que la méthode de Monte-Carlo ne fournit de résultats valables qu'après environ 10 000 tirs, il faut

savoir que SRIM bénéficie de « sub-routines » accélératrices permettant d'améliorer la convergence et de limiter le temps de calcul : dans les cascades notamment, le procédé n'est pas de type Monte-Carlo, mais plutôt analytique.

II.2 RESULTATS

II.2.1 Interaction ion - atome au niveau de la phase vapeur

Le programme permet également la simulation de l'interaction ion - matière dans le cas de multicouches et de couches gazeuses. Nous avons ainsi assimilé la phase vapeur, liée à l'évaporation de la couche d'aluminium, à une couche d'aluminium de plusieurs millimètres d'épaisseur ayant une densité identique à la densité de vapeur qui existe dans l'enceinte lorsque la pression de dépôt est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-5}$ mBar (ce qui correspond aux conditions expérimentales dans notre cas). Les figures 1 et 2 représentent les pertes linéiques d'énergie des ions Ar^+ lors de la traversée de cette couche d'aluminium.

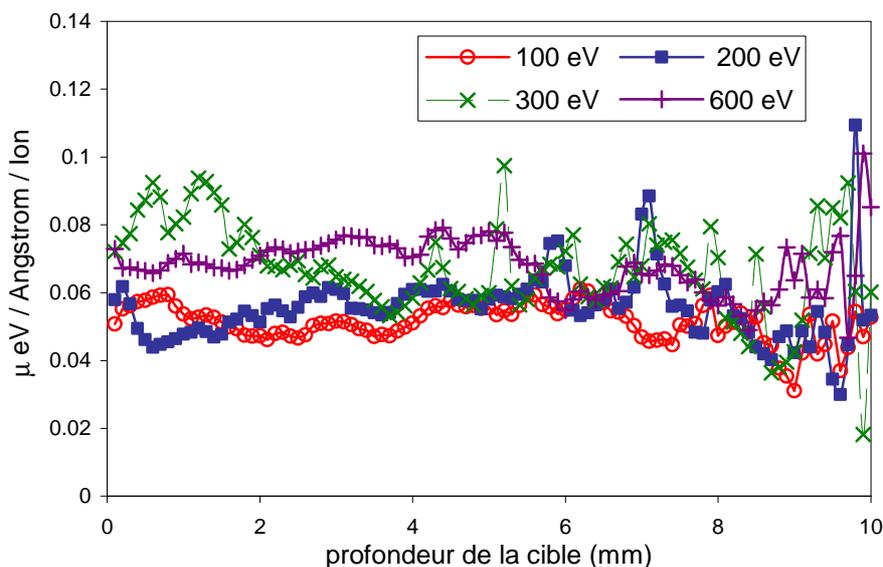


Figure 1: Energie cédée par les ions Ar^+ aux atomes d'aluminium en fonction de la profondeur de la cible pour différentes énergies des ions incidents

La perte linéique augmente très légèrement lorsque l'énergie des ions augmente. Cette perte est plus « marquée » lorsque l'angle d'incidence varie. Si on considère que l'angle d'incidence est repéré par rapport à la normale à la surface de la cible, plus cet angle d'incidence est élevé, plus la distance à parcourir par les ions pour atteindre le même point sur

la cible est grande : on a donc un nombre plus important de collisions atome – ion qui induit une perte d'énergie plus importante.

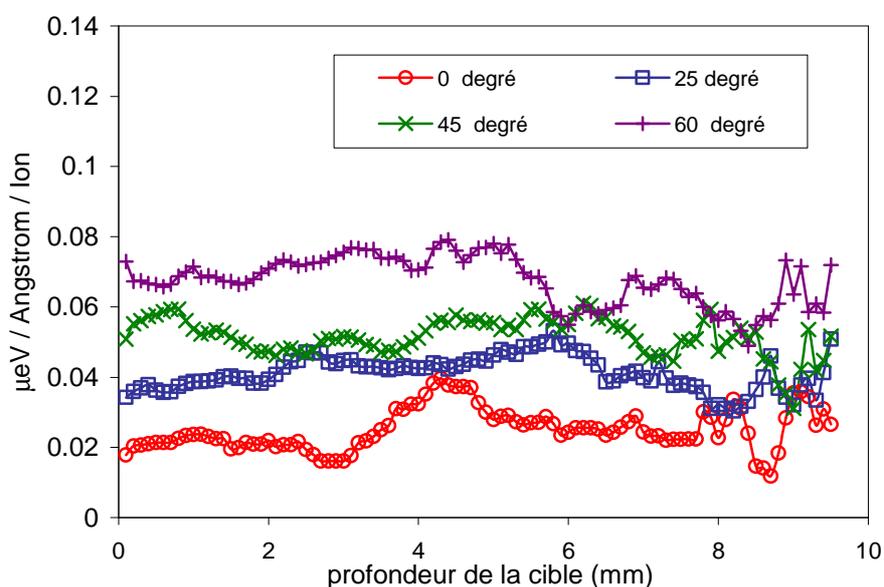


Figure 2: Energie cédée par les ions Ar^+ aux atomes d'aluminium en fonction de la profondeur de la cible pour différents angles d'incidence.

Toutefois, quels que soient l'énergie ou l'angle d'incidence, seule une très faible part de l'énergie des ions est cédée à cette vapeur car les probabilités de collisions demeurent très faibles. On peut remarquer qu'au bout d'un centimètre de parcours, l'énergie cédée est la même, quel que soit l'angle d'incidence du faisceau d'ions. Nous avons donc conclu que la couche gazeuse, liée aux vapeurs d'aluminium, n'a pas d'influence sur le faisceau d'ions. Par la suite, nous n'avons pas tenu compte de cette couche d'aluminium en phase vapeur pour les simulations.

II.2.2 Interaction ion - atome au niveau de la couche d'aluminium

II.2.2.a Effet de l'angle d'incidence du faisceau d'ions

Cette étude a été réalisée avec une énergie des ions égale à 100 eV. L'angle d'incidence varie entre 0° et 90° .

Un des effets importants du bombardement ionique est la pulvérisation ; c'est l'éjection d'un ou plusieurs atomes de la surface de la couche cible après une collision avec un ion ou avec un atome de recul. Le taux de pulvérisation, qui est défini comme le nombre d'atomes d'aluminium éjectés par particules incidentes, est fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'ions. Afin de ne pas limiter la vitesse de croissance du dépôt lors de l'assistance, il est nécessaire de limiter le taux de pulvérisation engendré par le faisceau d'ions : celui-ci doit rester inférieur à 1 atome/ion^[3] car, dans le cas contraire, un phénomène de pulvérisation des atomes déposés va se produire.

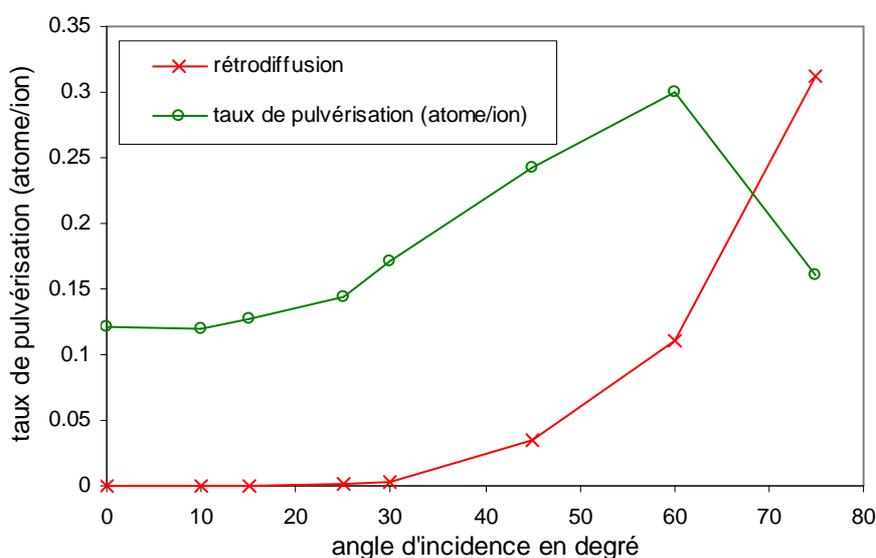


Figure 3 : Effet de l'angle d'incidence du faisceau d'ions Ar^+ de 100 eV sur le taux de pulvérisation de la cible

La figure 3 montre que le taux de pulvérisation croît dans un premier temps avec l'augmentation de l'angle d'incidence et passe par un maximum pour un angle de 60°. Au delà de cette valeur, la rétrodiffusion des ions incidents, qui concernent les ions Ar^+ qui rebondissent sur la surface du solide sans avoir des effets majeurs sur la couche assistée, devient significative et limite le taux de pulvérisation. Pour obtenir de meilleurs résultats avec l'IBAD, il est donc préférable d'utiliser un faisceau d'ions avec un faible angle d'incidence.

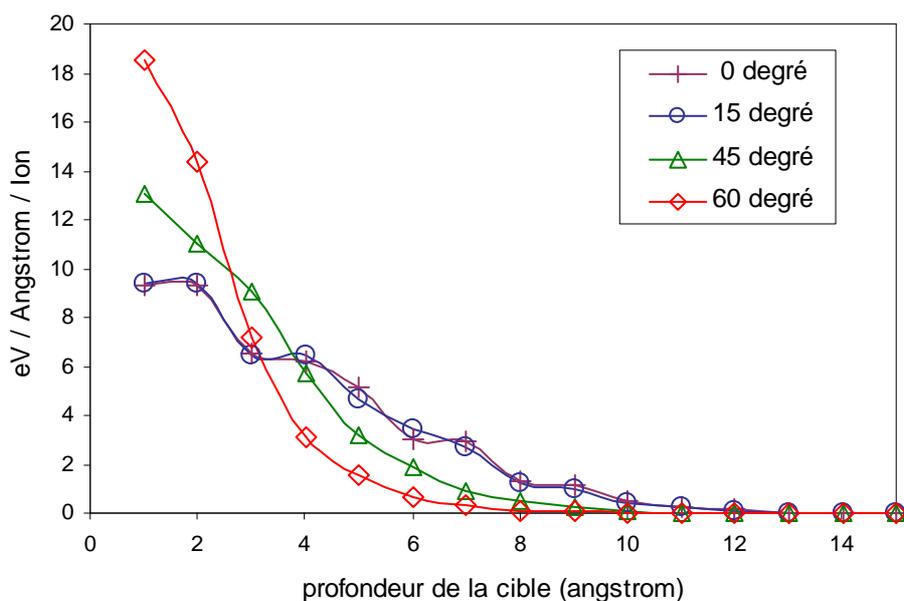


Figure 4 : Effet de l'angle d'incidence du faisceau d'ions Ar^+ de 100 eV sur la localisation de l'énergie cédée par les ions à la cible.

Simultanément à cet effet, on peut remarquer sur la figure 4 que l'énergie cédée par le faisceau d'ions est d'autant plus localisée à la surface que l'angle d'incidence est important.

Pour la réalisation de structures organiques, il est nécessaire de limiter le phénomène d'impact à la surface, durant le dépôt des premières couches d'aluminium, afin de réduire la pénétration des ions Ar^+ dans les couches organiques. En effet, il a été démontré au sein de notre laboratoire ^[4], que la pénétration des ions argons dans les couches organiques peut entraîner une modification de l'état moléculaire du matériau (perturbation des liaisons) et diminuer les performances des dispositifs organiques. Un compromis entre les deux effets observés sur les figures 3 et 4 est nécessaire et on effectuera l'assistance avec un angle d'incidence compris entre 30° et 45° .

II.2.2.b Effet de l'énergie des ions

La figure 5 illustre l'énergie transmise aux atomes d'aluminium par collision avec les ions et avec les atomes de recul. Pour cette étude, nous avons utilisé des ions Ar^+ dont l'énergie varie de 100 eV à 600 eV, avec un faisceau dont l'angle d'incidence est égal à 30° . Sur ce tracé, on constate que l'énergie transmise au voisinage de la surface de la cible est de 4, 6, 8 et 12 eV/Å/ion pour des énergies, respectivement, de 100, 200, 300 et 600 eV. Au delà d'une distance de 10 nm de la surface d'impact, l'énergie transmise aux atomes est quasi

nulle : le déplacement des atomes d'aluminium de la couche déposée est donc limité à cette épaisseur de 10 nm.

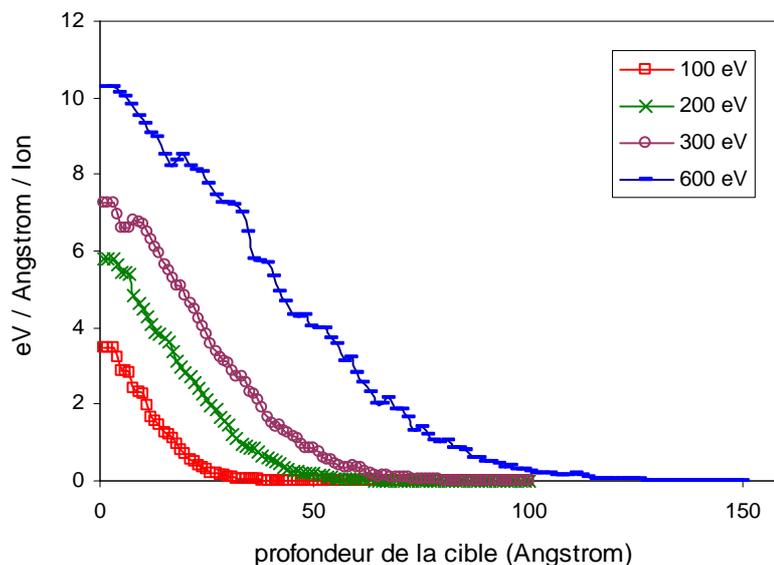


Figure 5 : Energie cédée par les ions argon aux atomes d'aluminium pour différentes énergies

Cette observation est confirmée par la figure 6 sur laquelle on observe que les lacunes, créées dans la couche cible par les collisions avec les ions et avec les atomes de recul, sont situées à 6 Å de la surface de la couche cible quelle que soit l'énergie des ions.

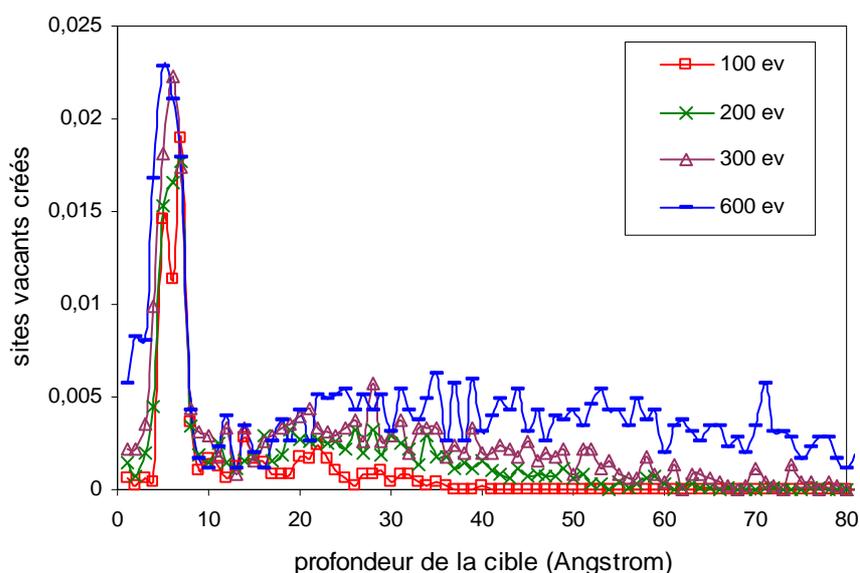


Figure 6 : Effet de l'énergie des ions Ar^+ sur les lacunes créées dans la couche cible par les collisions avec les ions et les atomes de recul

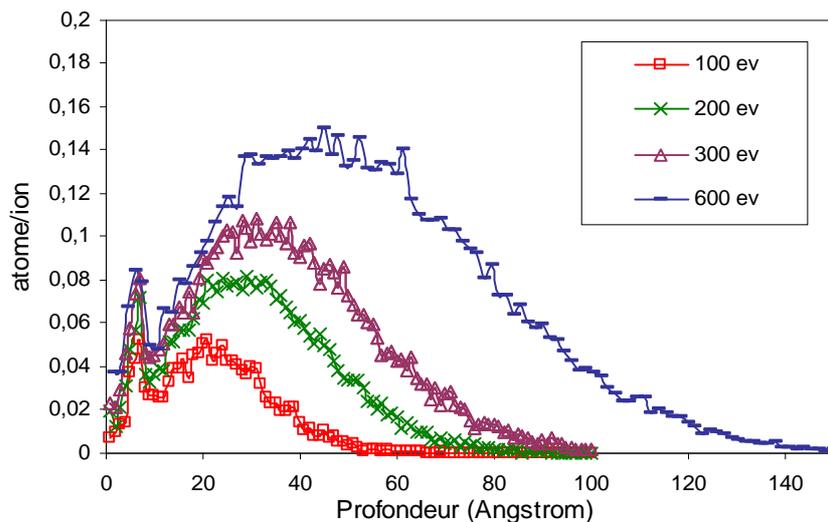


Figure 7 : Effet de l'énergie des ions Ar^+ sur la localisation des atomes de recul de la cible

La figure 7 montre la localisation en profondeur des atomes d'aluminium déplacés par les ions Ar^+ lors du bombardement ionique. La forme de ces courbes représente donc la localisation de la densification du dépôt à un instant donné. La forme de ces courbes est similaire à celle obtenue par A.A.Dzhurakhalov ^[5] : elle comporte un premier pic en surface (à une profondeur de 6 Å) correspondant au remplacement préférentiel des atomes d'aluminium dans les lacunes créées par les premières collisions lors de la pénétration des ions, puis un second pic localisé assez exactement sur le profil d'implantation des ions argon. Ce profil d'implantation est représenté sur la figure 8. Il suit une loi gaussienne dont l'expression analytique fait notamment intervenir R_p , le libre parcours moyen la longueur de diffusion des ions argon ^[6] dans la couche d'aluminium.

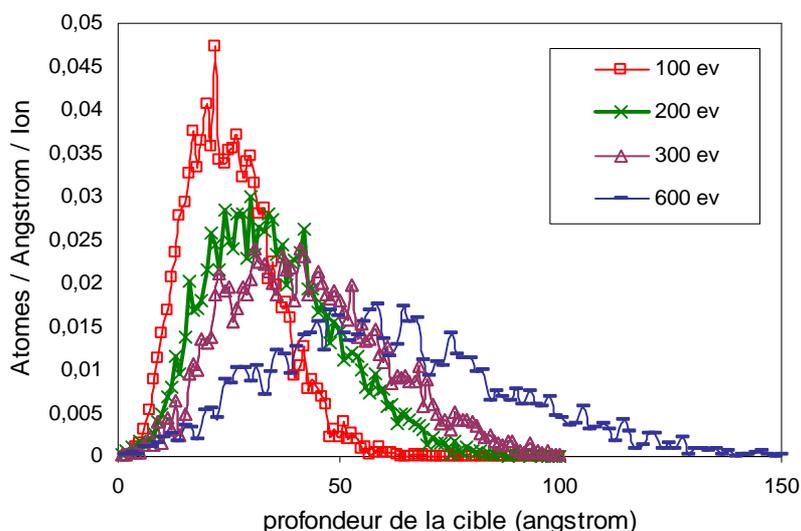


Figure 8 : Effet de l'énergie des ions sur le profil d'implantation des ions argon

Considérant ces deux profils, on peut penser qu'il y aura pénétration d'atomes d'aluminium et d'ions argon dans les couches organiques durant le dépôt des premières couches d'aluminium. Ces particules jouant un rôle particulier pour le rendement des dispositifs optoélectroniques (pièges, sites d'extinction), il faudra prévoir de déposer une couche tampon sans assistance d'une épaisseur supérieure à 15 nm afin de préserver les couches organiques.

Pour conclure sur cette partie, on peut noter que les paramètres clé gouvernant les effets de l'assistance ionique sont :

1. La quantité des ions incidents qui pénètrent dans la couche assistée afin de céder leur énergie aux atomes cibles ;
2. La quantité des atomes de recul qui jouent un rôle critique dans la densification de la couche assistée. Le nombre des atomes de recul étant plus grand, le nombre des sites vacants comblés par les atomes de recul est ainsi plus important, ce qui améliore la densification de la couche assistée.

II.2.3 Assistance ionique d'une couche d'aluminium déposée sur une couche d'Alq3

Dans le but d'étudier l'influence de l'assistance ionique sur les couches organiques préalablement déposées avant la couche assistée (figure 9), une série de simulation a été réalisée sur l'assistance d'une couche d'aluminium d'épaisseur 3 nm et de densité égale à 1 g/cm³ déposée sur une couche d'Alq3 d'épaisseur 10 nm et de densité égale à 0.8 g/cm³.

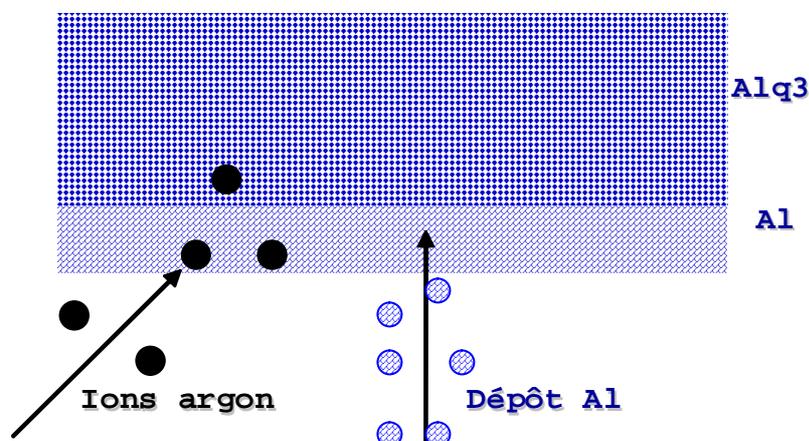


Figure 9 : Schéma du dépôt assisté d'une couche d'aluminium sur une couche d'Alq3

On constate sur la figure 10 que la pénétration des atomes de recul d'aluminium dans la couche d'Alq3 augmente en fonction de l'énergie des ions.

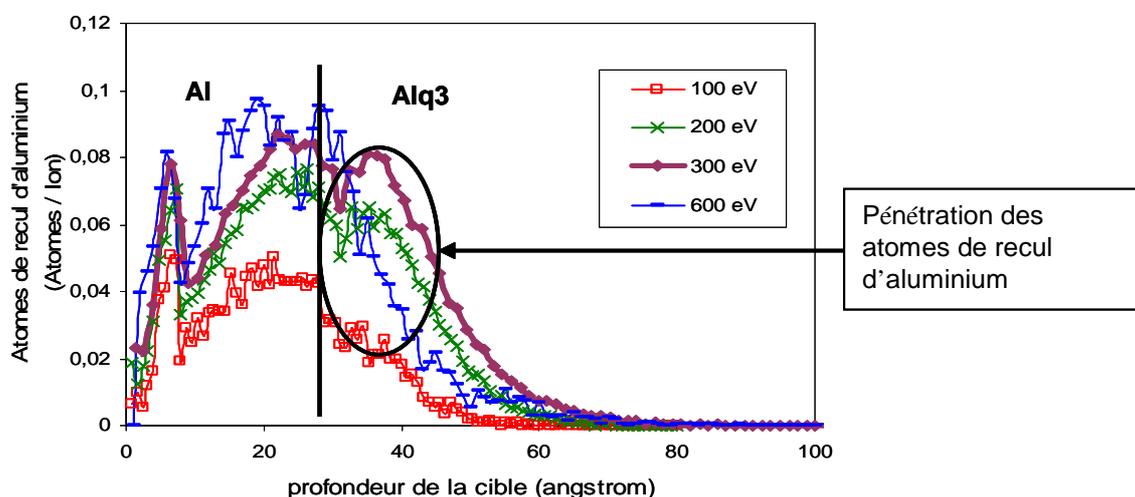


Figure 10 : Localisation des atomes de recul d'aluminium pour différentes énergies

Cette pénétration de quelques nanomètres des atomes d'aluminium peut avoir une influence bénéfique sur les performances des dispositifs organiques : elle va permettre d'augmenter la surface de contact cathode (Aluminium)/couche organique (Alq3), ce qui favorise l'injection des porteurs de charges dans une OLED par exemple. Cependant les atomes d'aluminium qui atteignent les centres de recombinaison dans la couche d'Alq3 peuvent également jouer le rôle de centres d'extinction de la lumière. Dans ce cas, les recombinaisons sont non-radiatives car l'énergie, liée à la désexcitation des excitons dans le cas des OLEDs, est transférée aux électrons du métal ^[7] et non plus sous forme de photon émis.

La modification physique de la couche d'Alq3, induite par la pénétration des ions argon (figure 11), augmente lorsque l'énergie des ions utilisés augmente. Les impuretés que sont les ions argon dans la couche organique, vont jouer le rôle de centres de recombinaison non radiative dans le cas des OLEDs, ou le rôle de pièges des porteurs photogénérés dans le cas des cellules photovoltaïques.

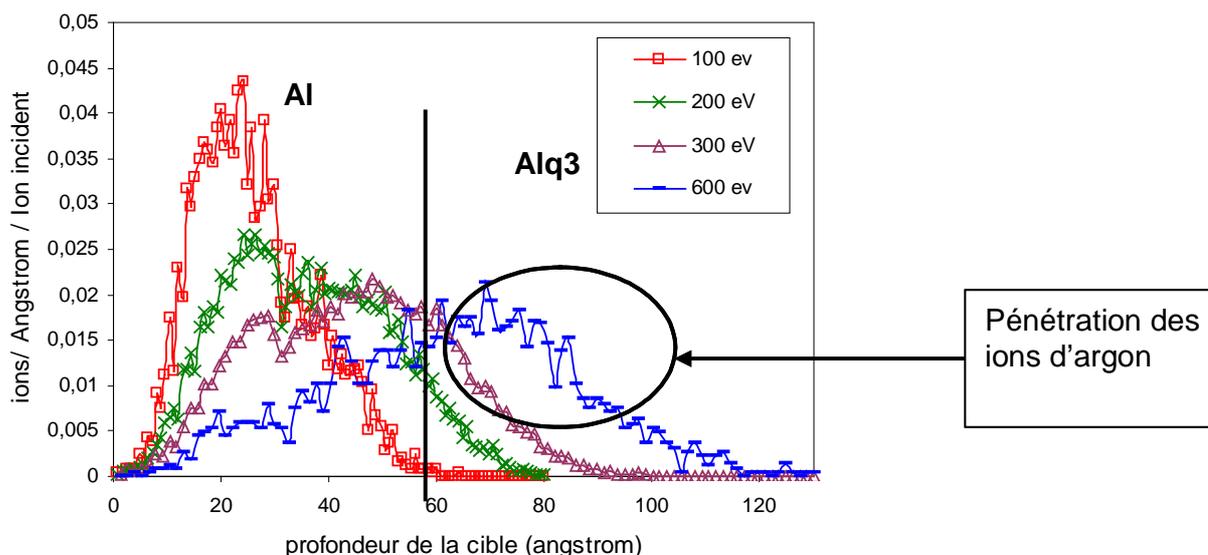


Figure 11 : La distribution des ions argon pour différentes énergies

Afin de limiter la création de défauts dans la couche d'Alq3, une couche tampon, obtenue par un dépôt d'aluminium sans assistance, devra être réalisée avant de commencer le dépôt d'aluminium assisté. Nous avons effectué une simulation de la pénétration des ions Ar^+ , avec une énergie égale à 600 eV, en fonction de l'épaisseur de cette couche tampon (Figures 12 et 13). Cette simulation donne des résultats identiques à ceux obtenus pour le profil d'implantation des ions Ar^+ et décrit au paragraphe précédent (Figure 8) : il est nécessaire de déposer une couche d'aluminium d'au moins 15 nm d'épaisseur avant de réaliser un dépôt assisté de la couche d'aluminium.

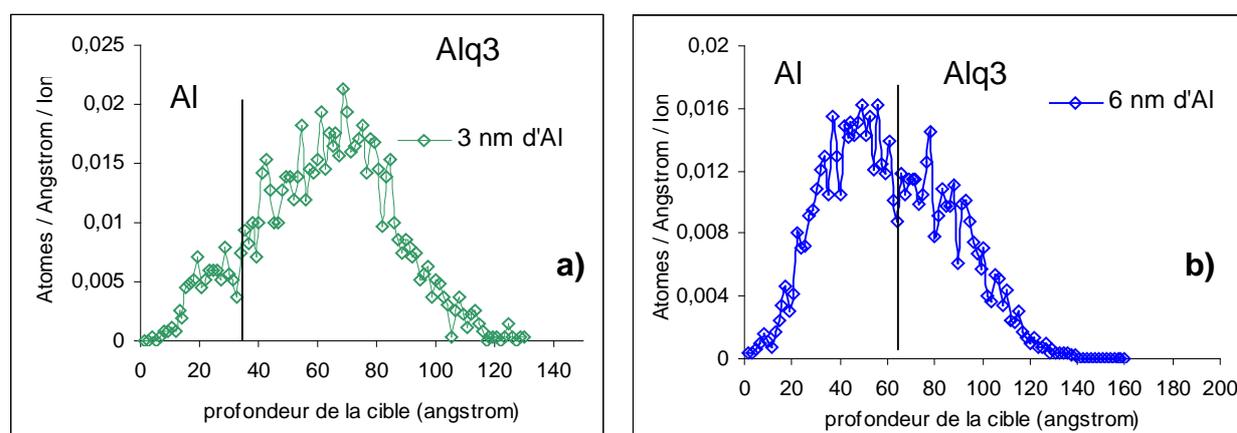


Figure 12 : Pénétration des ions argon dans la couche d'Alq3 lors de l'assistance ionique d'une couche d'aluminium avec: (a) une couche tampon de 3 nm, (b) une couche tampon de 6 nm.

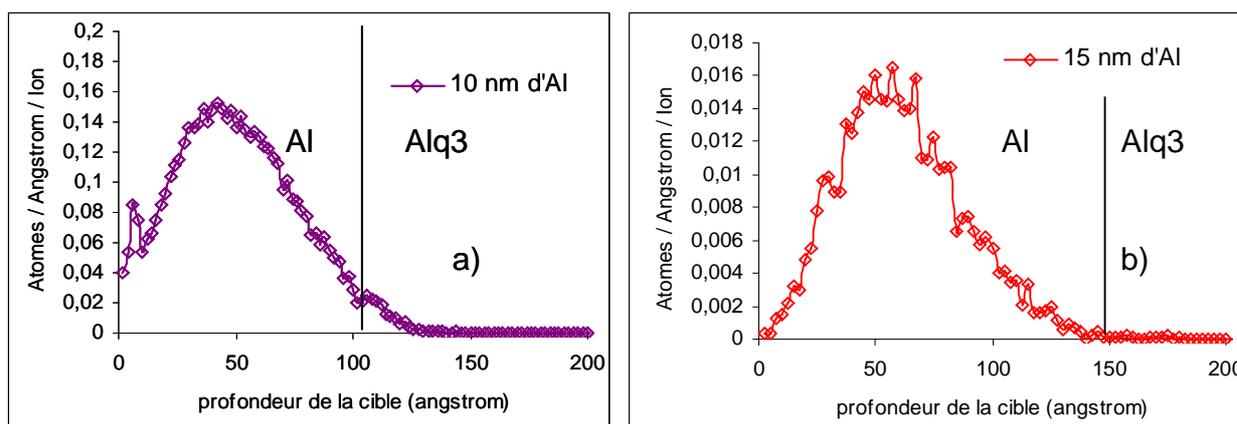


Figure 13 : Pénétration des ions argon dans la couche d'Alq3 lors de l'assistance ionique d'une couche d'aluminium avec: (a) une couche tampon de 10 nm, (b) une couche tampon de 15 nm.

Toutefois, on peut supposer que l'épaisseur de cette zone tampon devra être plus élevée car certains facteurs ne sont pas pris en compte par le programme SRIM:

1. La densité de la couche tampon varie selon les conditions de dépôt. Si la valeur de la densité de la couche d'aluminium que nous avons utilisée pour les calculs, est surestimée, les ions Ar^+ pénétreront plus profondément à travers la couche d'aluminium non assistée. Une mesure expérimentale de cette densité devrait nous permettre d'obtenir des résultats plus proches de la réalité.
2. Le programme SRIM ne tient pas compte de la rugosité de la couche d'aluminium déposée.

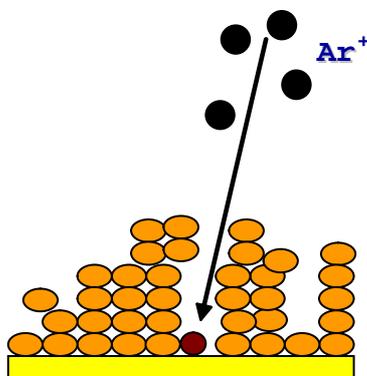


Figure 14 : Microstructure d'une couche d'aluminium sous forme colonnaire

Dans le cas d'une couche non assistée notamment (zone tampon par exemple), la microstructure se présente sous forme de colonnes formées par les particules déposées sur des sites préférentiels et laisse apparaître des porosités dans le matériau. Les ions Ar^+ vont pénétrer davantage dans la couche déposée par l'intermédiaire de ces porosités (Figure 14).

3. Le programme SRIM ne tient pas compte de l'effet de canalisation au sein de la couche d'aluminium. Le profil de distribution des ions parallèlement à une direction cristalline privilégiée peut être décomposé en deux parties. Une première partie concerne les ions qui sont canalisés en volume et qui peuvent pénétrer en profondeur jusqu'à une distance R_c qui désigne la longueur de diffusion maximale. La seconde partie des ions est constituée des particules qui sont arrivées en surface à une distance inférieure à R_c et qui interagissent fortement avec les atomes de la surface par collisions. Ces ions subissent ainsi un ralentissement aléatoire indépendant du réseau cristallin ^[8].

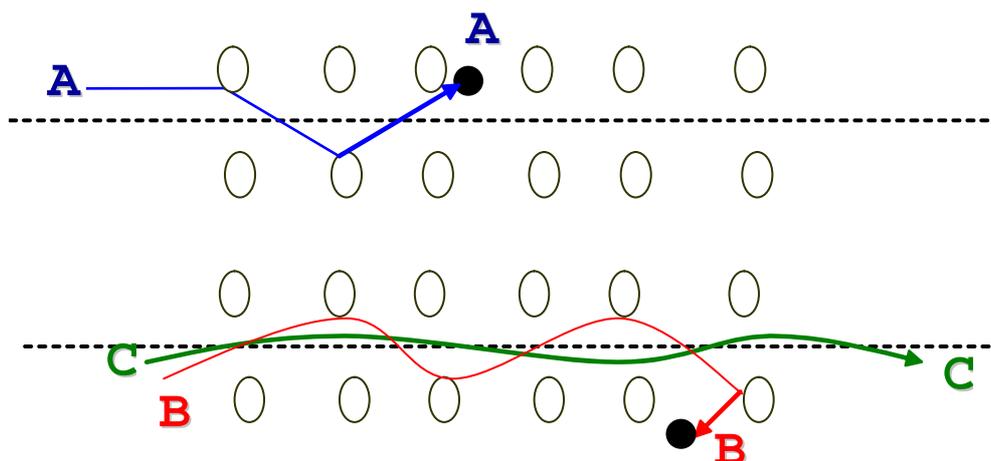


Figure 15 : Schématisation des trajectoires canalisées

Les courbes de la figure 15 illustrent les différentes trajectoires possibles d'un ion pénétrant parallèlement à une direction ou à un plan de bas indice de Miller. Dans le cas A, la trajectoire de l'ion subit très tôt une importante modification angulaire, et l'ion est éjecté hors du canal. Dans le cas C, certains ions atteignent R_{\max} qui dépend alors du pouvoir d'arrêt électronique du matériau vis-à-vis des ions incidents. Le cas B est intermédiaire entre les deux autres. La courbe finale de distribution des ions « canalisés » a la forme d'une succession de pics (Figure 16) : une première courbe de Gauss, caractérisée par un sommet R_p et par un écart type ΔR_p , suivie par un second pic caractérisé par une chute abrupte en volume des ions

jusqu'à une profondeur $R_{\max} = R_c$, et par une largeur qui dépend des variations du pouvoir d'arrêt dans les canaux

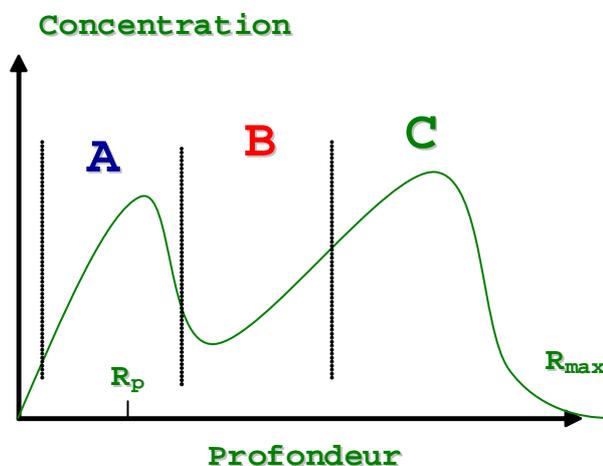


Figure 16 : Courbe de distribution des ions initialement canalisés

Nous pouvons conclure que l'utilisation d'un programme de simulation basé sur l'approximation des collisions binaires nous a permis de mettre en évidence les différents paramètres expérimentaux jouant un rôle dans l'assistance d'un dépôt d'aluminium par un faisceau d'ions de basse énergie. L'influence sur le faisceau d'ions de la phase vapeur du métal déposé est négligeable lors de l'assistance. Les interactions se situent essentiellement au niveau de la couche déposée, sur une épaisseur de quelques nm. L'inclinaison du faisceau est nécessaire pour localiser ces interactions au plus près de la surface tandis que l'énergie des ions doit être faible afin de limiter la pénétration de ceux-ci dans la couche organique. L'assistance de la couche d'aluminium doit commencer après la croissance d'une couche tampon destinée à protéger l'interface cathode-couche organique.

III. ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE DES COUCHES MINCES **D'ALUMINIUM PAR DIFFRACTION DE RAYONS X**

Lors de l'assistance ionique de la couche d'aluminium, différentes réactions et modifications microstructurales peuvent avoir lieu. Il y a notamment des transformations de phases cristallines, des dissolutions et des cristallisations de nouvelles phases. La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution des phases cristallines lors d'un tel traitement ^[9,10].

III.1 APERÇU THEORIQUE ET EXPERIMENTAL

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans le cristal et elles sont décrites par des longueurs qui correspondent aux distances entre les plans d'empilement et qui sont appelées distances interplanaires ($d_{h,k,l}$).

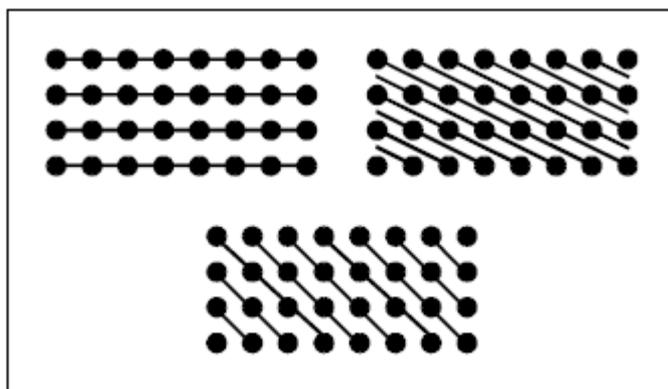


Figure 17 : Différentes distances interplanaires (d_{hkl})

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 17 les différentes distances interplanaires associées à une même organisation d'atomes. Exposés à un faisceau monochromatique de rayons X, ces plans vont agir comme des surfaces réfléchissantes. Le but de l'analyse est de récupérer les ondes réfléchies.

Lorsque les rayons X arrivent sur un échantillon de matière, ils sont diffusés par tous les atomes de la cible (on note f_j le facteur de diffusion). Pour réaliser l'étude par RX du matériau, il faut donc sommer, en un point de l'espace, les contributions des ondes diffusées par tous les atomes en tenant compte de la différence de phase qui découle du fait que les ondes ont suivi des chemins optiques différents. Il se crée notamment des phénomènes d'interférences (Figure 18) qui sont classés en deux catégories distinctes. Comme les atomes sont ordonnés dans le cristal, les amplitudes des ondes réfléchies peuvent s'annuler dans certaines directions de l'espace, (on parle d'interférences destructives), et elles peuvent s'additionner dans d'autres directions (on parle d'interférences constructives). Ce sont ces interférences constructives qui donnent les pics d'intensité observés sur les spectres obtenus lors d'une analyse.

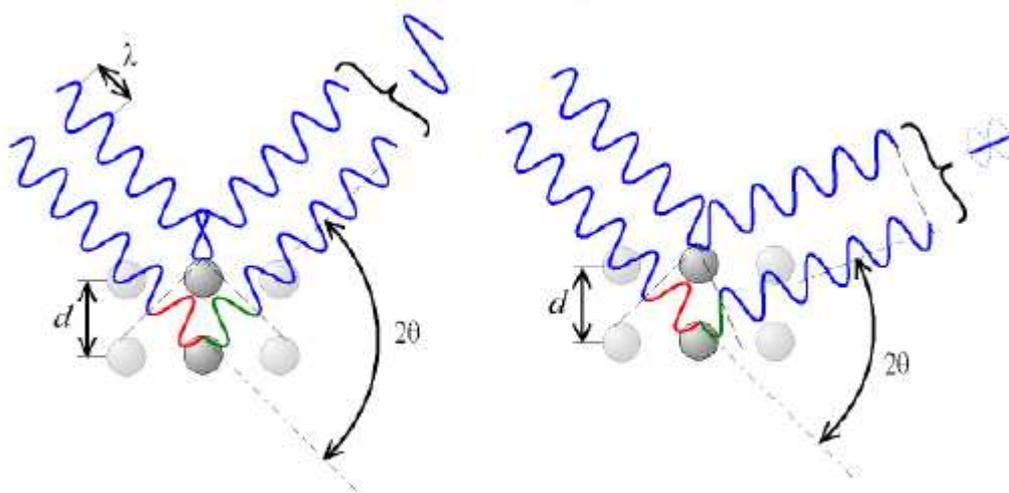


Figure 18: Interférences constructives (à gauche) et destructives (à droite) dans le cristal.

Lorsqu'on expose un matériau à un faisceau monochromatique de RX dont la longueur d'onde est λ et, que l'on considère la réflexion de deux rayons incidents sur deux plans réticulaires parallèles (Figure 19) distants de $d_{h,k,l}$ (distance interplanaire), alors la différence de marche D_m entre les deux rayons est donnée par la relation suivante

$$D_m = 2 d_{h,k,l} \sin \theta$$

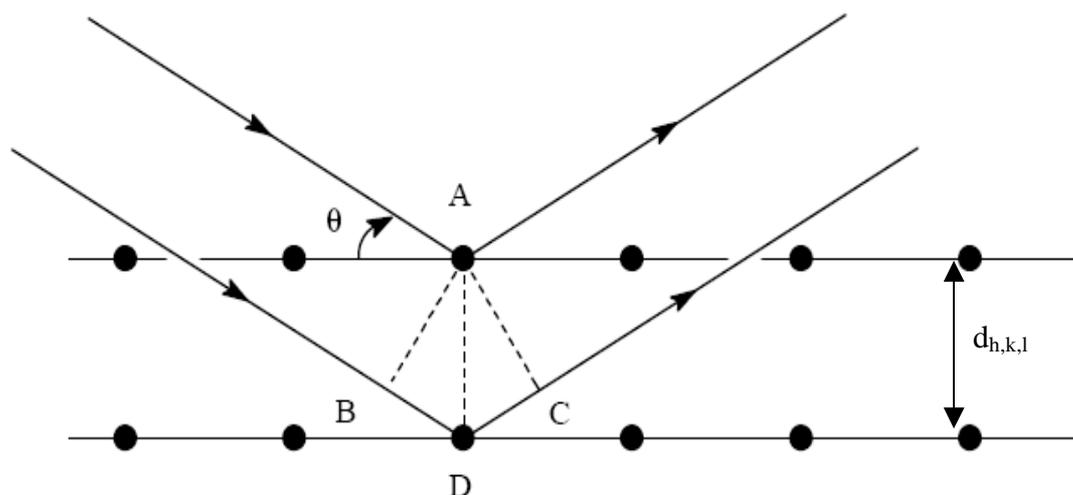


Figure 19 : Diffraction d'un faisceau de rayon X par des couches atomiques

Il y a interférences constructives si la différence des chemins parcourus introduit un déphasage multiple de 2π , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire D_m est un multiple de λ . On a ainsi la relation de Bragg :

$$D_m = 2d_{h,k,l} \sin(\theta) = k\lambda$$

où θ est la moitié de la déviation, et où k est un nombre entier appelé «ordre de diffraction» (Si $k = 1$, il s'agit d'une réflexion au premier ordre, si $k = 2$ on a une réflexion au second ordre, et ainsi de suite...). Pour une valeur connue de la longueur d'onde λ et une valeur donnée de l'angle θ , on peut déduire la distance interplanaire $d_{h,k,l}$ qui est directement fonction des indices de Miller du plan (h,k,l) considéré et des paramètres de la maille élémentaire.

La connaissance des indices (h,k,l) permet également de déterminer le facteur de structure $F_{h,k,l}$ des plans réticulaires. Ce paramètre, caractéristique de chaque structure, est déterminé par l'équation suivante :

$$F_{h,k,l} = \sum_{j=1}^p f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

avec f_j le facteur de diffusion atomique et (x_j, y_j, z_j) les coordonnées des atomes principaux de la maille élémentaire. Dans le cas de l'aluminium, la structure est normalement de type « Cubique Faces Centrées » avec 4 atomes par maille dont les coordonnées sont $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$.

Au niveau expérimental, le spectromètre utilisé pour la mesure de diffraction des rayons X est constitué des éléments suivants (Figure 20) :

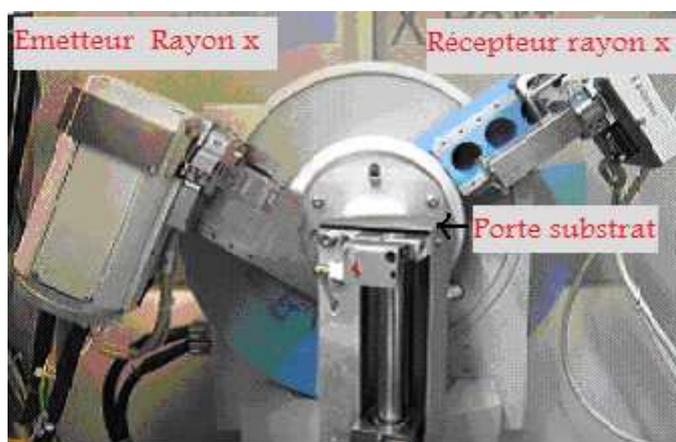


Figure 20: Appareil de mesure par diffraction de rayons x

- une cathode qui délivre un faisceau de rayons X faisant un angle θ avec le plan de l'échantillon ;
- un porte échantillon qui tourne dans son plan en restant toujours horizontal ;
- un détecteur qui reçoit le faisceau diffracté en faisant le même angle θ avec le plan de l'échantillon (l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est donc égal à 2θ).

Pour réaliser l'étude par rayons X, nous avons déposé, sur des substrats de verre, des couches minces d'aluminium assistées sur toute l'épaisseur. Ces dépôts ont ensuite été observés par l'appareil de mesure par diffraction de rayon X.

Les résultats obtenus par diffraction de rayons X se décomposent en trois parties qui caractérisent différemment les changements microstructuraux de la couche d'aluminium déposée : les directions de croissance préférentielle, la taille des grains et les contraintes qui règnent dans les couches déposées.

III.2 ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE

La figure 21 présente les spectres de diffraction de rayons X de trois échantillons différents : (a) Aluminium en poudre, (b) un dépôt d'aluminium déposé sans assistance ionique et (c) un dépôt d'aluminium assisté.

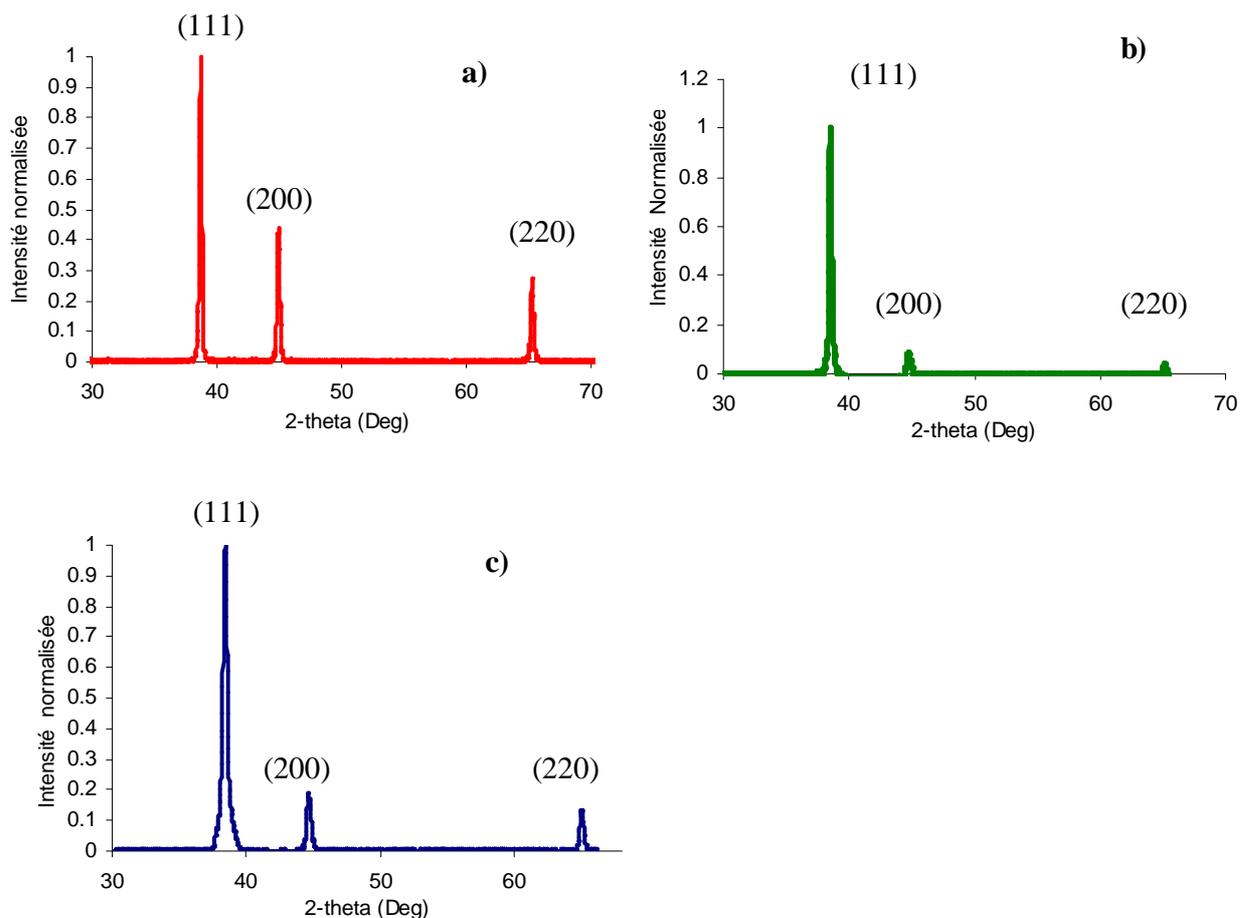


Figure 21 : Spectres de diffraction 2θ des différents échantillons

L'identification des plans cristallins présents dans un échantillon se fait par comparaison de son spectre (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres connus. Dans notre cas, nous avons utilisé le spectre de l'aluminium en poudre sur lequel on peut observer trois raies distinctes. Les valeurs des angles de Bragg ainsi que les plans correspondant sont notés dans le tableau 1.

(h k l)	θ_B : Aluminium en poudre	θ_B : Film d'aluminium non assisté	θ_B : Film d'aluminium assisté
111	19.2697	19.2417	19.1836
200	22.4607	22.38159	22.31465
220	32.6413	32.5872	32.4953

Tableau 1 : Angle de Bragg et plan réticulaire correspond aux différents échantillons

On observe que tous les films d'aluminium présentent une croissance préférentielle le long du plan (100). On observe également des grains ou des croissances orientés selon les axes (220) et (200) avec des intensités plus au moins importantes selon les échantillons. Le calcul des facteurs de forme $F_{1,1,1}$, $F_{2,0,0}$ et $F_{2,2,0}$, réalisé en utilisant la formule relative à la structure CFC, donne une valeur non nulle ($F = 4 f_j$ dans les trois cas), ce qui montre que la structure CFC est bien observée pour les trois échantillons.

R (ion/atome)	I₂₀₀	I₂₂₀	Texture
Poudre	44	27.6	0.58
0.00	8.6	3.8	0.89
0.012	12.2	7.8	0.83
0.047	12	9.5	0.82
0.094	16.3	12.7	0.77
0.140	18.7	12.8	0.76
0.187	19.4	13.4	0.75
0.280	18.9	13.1	0.76

Tableau 2: Les intensités normalisées de raies correspondant aux croissances (200) et (220) de différents films étudiés et la « texture » de ces films

Le degré d'orientation préférentielle a été évalué à partir des valeurs des intensités normalisées I_{220} , I_{200} et I_{111} qui sont les intensités respectives des pics de réflexions (220),

(200) et (111). Les intensités normalisées I_{220} et I_{200} de la poudre d'Aluminium et des différents films d'aluminium sont présentées dans le tableau 2, où R représente le rapport « nombre d'ions Ar^+ incidents arrivant sur le substrat / nombre d'atomes d'Al arrivant sur le substrat ». Comme les spectres sont normalisés, la valeur de I_{111} est égale à 100 dans tous les cas. Cette série de mesures a été réalisée avec l'aide d'un faisceau d'ions Ar^+ ayant une énergie de 600 eV.

Pour montrer l'existence des différents axes de croissance et la proportion relative des différentes orientations, nous introduirons la notion de "texture". La texture est définie ici comme le rapport entre l'intensité du pic de diffraction correspondant aux grains [111] et la somme des intensités des grains [111], [220] et [200] :

$$T = \frac{I_{111}}{I_{111} + I_{220} + I_{200}}$$

Une valeur de 1 pour la texture (T) signifie donc que la croissance est totalement orientée selon l'axe [111], c'est-à-dire une texture parfaite ou un cristal parfait.

Le film déposé par évaporation thermique sans assistance ionique présente une orientation plus importante dans le plan (111) ($T = 0.89$) que l'aluminium en poudre dont la texture est égale à 0.58. Ce résultat indique un fort degré de cristallisation du film d'Al non assisté. Dans le cas des films assistés, la texture diminue (par rapport à un film non assisté) lorsque le rapport ion/atome augmente pour tendre vers une asymptote lorsque ce rapport est supérieur à 0.1 ion/atome. Les films assistés ont toutefois une orientation préférentielle pour le plan (1,1,1) avec une quantité de plans (2,0,0) et (2,2,0) qui est 2 fois plus faible que celle rencontrée dans de l'aluminium en poudre.

III.3 LA TAILLE DES GRAINS

La taille des grains du cristal peut être mesurée par DRX (Diffraction de rayon X) grâce à la largeur du pic du spectre de réfraction. L'élargissement des raies est dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente à l'intérieur des particules.

La taille des grains est connue pour avoir une influence sur les propriétés mécaniques de la couche déposée. Par exemple, Hall et Petch ont montré de manière semi-empirique que la dureté des matériaux est inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille des grains ^[11] :

$$H = H_0 + \frac{K}{\sqrt{D}}$$

où H est la dureté du film, H_0 est la dureté intrinsèque d'une unité cristalline, D est la taille de grain et K est une constante qui dépend de la composition stoechiométrique de la couche mince.

L'évolution de la croissance cristalline des grains des couches minces d'aluminium a été déterminée par affinement pic à pic à l'aide d'une fonction « pseudo-Voigt » et par application de l'équation de Scherrer à partir de spectres RX. Cette formule montre que l'élargissement est inversement proportionnel à la dimension des particules (D) :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cos \theta}$$

où D est la taille des particules, λ est la longueur d'onde des RX, θ est l'angle de Bragg, K est une constante. En général K est compris entre 0,8 et 1,39. Il est important de noter que la taille de grain, calculée à partir de l'équation de Scherrer pour un pic, relié à un plan (hkl), est la moyenne des tailles des cristaux qui sont orientés dans une direction perpendiculaire à ce plan (hkl).

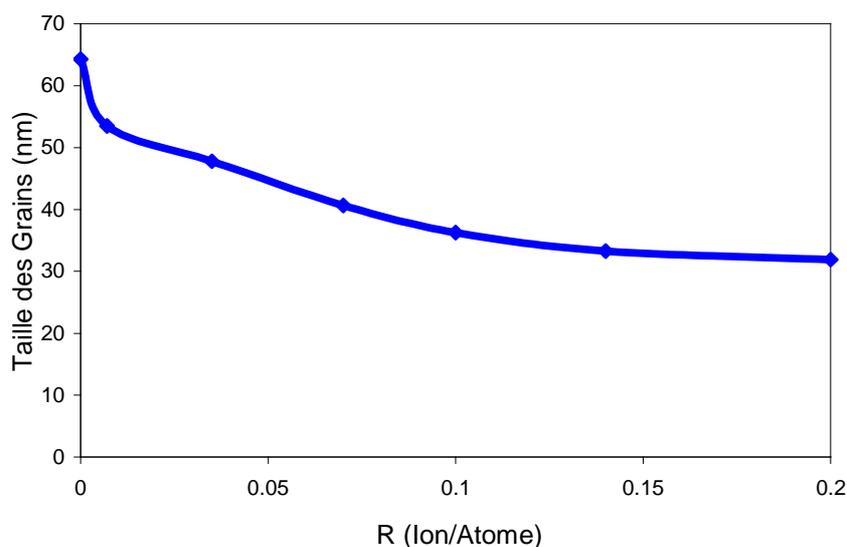


Figure 22 : Taille des grains en fonction du rapport R

La taille des grains pour les différents films étudiés est présentée sur la figure 22. Le dépôt thermique sans assistance ionique présente une taille de grain relativement importante (62 nm), alors que l'assistance ionique entraîne une réduction significative de la taille des grains. Pour des valeurs de R variant de 0 à 0.1, la taille des grains diminue jusqu'à 50 % de sa valeur calculée dans le cas d'un dépôt non assisté. Au-dessus de 0.1 ion/atome, la taille des grains semble tendre vers une asymptote. Ces résultats montrent qu'il y a une perturbation de la croissance des grains lorsque le dépôt est assisté.

La diminution de la taille des grains, lorsqu'on utilise l'assistance ionique, entraîne une réduction de l'espace vide au niveau des joints de grains. Il y a densification du matériau qui va s'accompagner d'une augmentation de la dureté du film.

Cette étude est en accord avec l'étude menée par T.C. Huang *et al.*^[12] qui ont montré que la taille des grains, dans un dépôt d'argent assisté par un faisceau d'ions Ar⁺, diminue lorsque le rapport R augmente.

III.4 CONTRAINTES

La diffraction par rayon X permet de déterminer les distances interréticulaires dans les matériaux cristallisés. Si on utilise le réseau cristallin comme jauge de déformation, il est possible de déterminer les contraintes internes dans les différentes phases d'un matériau déformé. Ces contraintes sont liées à des déformations élastiques du réseau cristallin qui entraînent des variations de la distance interréticulaire. Le déplacement des pics de diffraction sur les spectres RX permet de visualiser ces variations interplanaires.

La variation de distance interréticulaire d'un dépôt mince par rapport à celle d'une poudre donne naissance à des contraintes normales définie par le coefficient :

$$\varepsilon_n = \frac{d - d_0}{d_0}$$

où d est la distance interréticulaire du film mince et d₀ est celle de la poudre d'Aluminium (d₀ = 2.3341 Å).

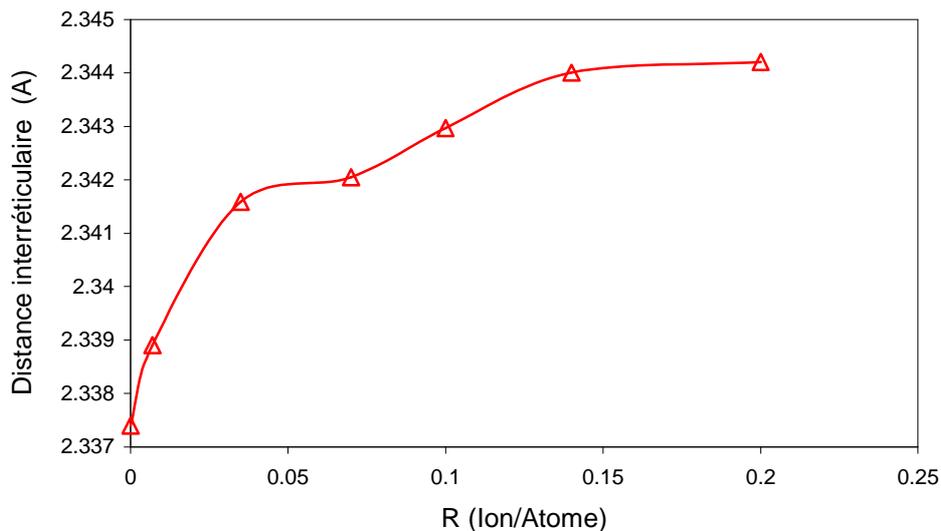


Figure 23 : Distance interréticulaire en fonction du rapport R

La figure 23 montre que la distance interréticulaire augmente lorsque le rapport R augmente. Il y a donc une augmentation de la contrainte normale (Figure 24) qui est multipliée par un facteur 3 lorsque le rapport R passe d'une valeur nulle ($\epsilon_n = 1.4 \cdot 10^{-3}$ dans le cas du film non assisté) à une valeur égale à 0.2 ion/atome ($\epsilon_n = 4.3 \cdot 10^{-3}$).

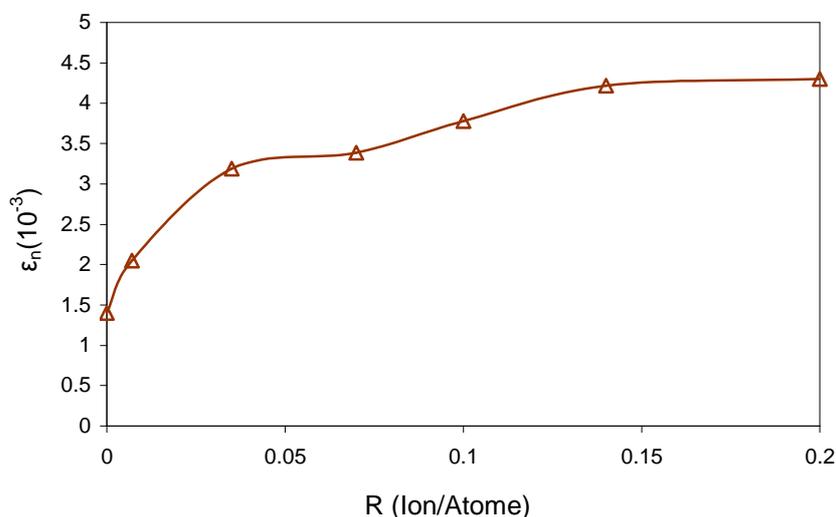


Figure 24: Variation de la contrainte normale en fonction du rapport R

Contrairement aux résultats obtenus par Huang *et al.* ^[12] sur une couche d'argent, la contrainte normale reste une contrainte en tension ($\epsilon_n > 0$) lorsque les atomes du dépôt reçoivent un apport énergétique plus important.

En se basant sur la théorie d'élasticité des films minces, on peut considérer que la contrainte ε_n est associée à une contrainte ε_s parallèle à la surface. D'après l'hypothèse de Vook et Witt, dans un système cubique pour une orientation (001), la contrainte relative s'écrit^[13] :

$$\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_s} = \frac{2S_{12}}{S_{11} + S_{12}}$$

où les compliances anisotropiques S_{ij} sont des coefficients liés à la flexibilité du film mince par rapport à des contraintes résiduels (souplesse microscopique du matériau).

Afin de calculer la contrainte relative dans le plan (111), une rotation de la matrice des compliances est nécessaire et l'expression de la contrainte relative devient :

$$\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_s} = \frac{2S'_{31}}{S'_{11} + S'_{12}}$$

Compliance	S'_{11}	S'_{12}	S'_{31}
$10^{-2}/\text{GPa}$	1.3943	-0.5114	-0.4448

Tableau 3 : Les compliances du film d'Al et leurs transformations dans le plan (111)^[14]

Considérant les valeurs des compliances citées par Tanaka *et al.*^[14] et reprises dans le tableau 3, la valeur de la contrainte relative, suivant l'axe [111], est égale à -1.0076 .

Puisque la contrainte normale est toujours positive, la contrainte ε_s sera donc toujours une contrainte en compression ($\varepsilon_s < 0$) qui va croître avec le rapport R.

A partir du spectre de RX, il est également possible de déterminer la valeur du stress responsable des contraintes ε_n et ε_s . Considérant que dans un film mince, le stress σ_n normal à la surface est égal à 0, l'expression du stress moyen peut s'écrire :

$$\sigma_{Av} = \sigma_s = \frac{\varepsilon_s}{(S'_{11} + S'_{12})} = \frac{\varepsilon_n}{2S'_{31}}$$

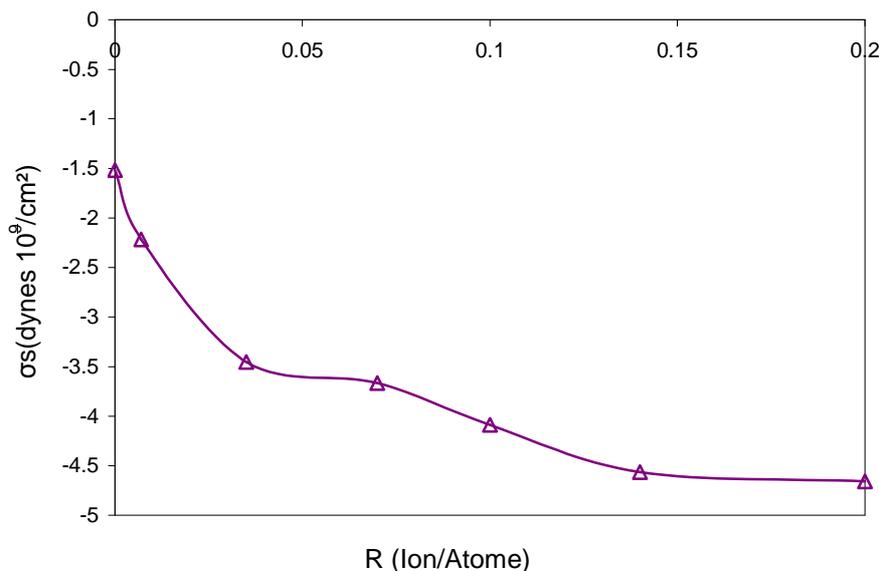


Figure 25 : Le stress moyen des films d'aluminium

La figure 25 illustre la variation de σ_{Av} en fonction du rapport R. Tous les films d'aluminium présentent un stress compressif qui augmente en fonction de l'énergie apportée par les ions. L'augmentation de ce stress compressif induit une amélioration de la résistance des films, notamment contre la fissuration.

Cette étude de la couche d'aluminium assistée a montré que l'assistance ionique affecte peu l'orientation préférentielle des films (le long de l'axe [111]) durant leur croissance. Nous avons montré également que l'augmentation du rapport R réduit la taille des grains d'un facteur 2 par rapport à celle d'un film non assisté. Enfin, l'étude des contraintes présentes dans les films d'Al, a révélé que tous les films assistés sont sujet à un stress de compression qui va améliorer certaines propriétés mécaniques des films.

IV. ETUDE DE L'ETAT DE SURFACE DES FILMS MINCES D'ALUMINIUM PAR IMAGERIE AFM

Nous allons résumer les principes de fonctionnement d'un microscope à force atomique. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus par AFM pour l'étude morphologique des films assistés. Dans le cadre de cette étude nous nous intéresserons à l'acquisition de la topographie de nos échantillons ainsi qu'à la mesure de la rugosité de la surface.

IV.1 PRINCIPE

La microscopie à force atomique consiste à balayer la surface d'un échantillon avec une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique.

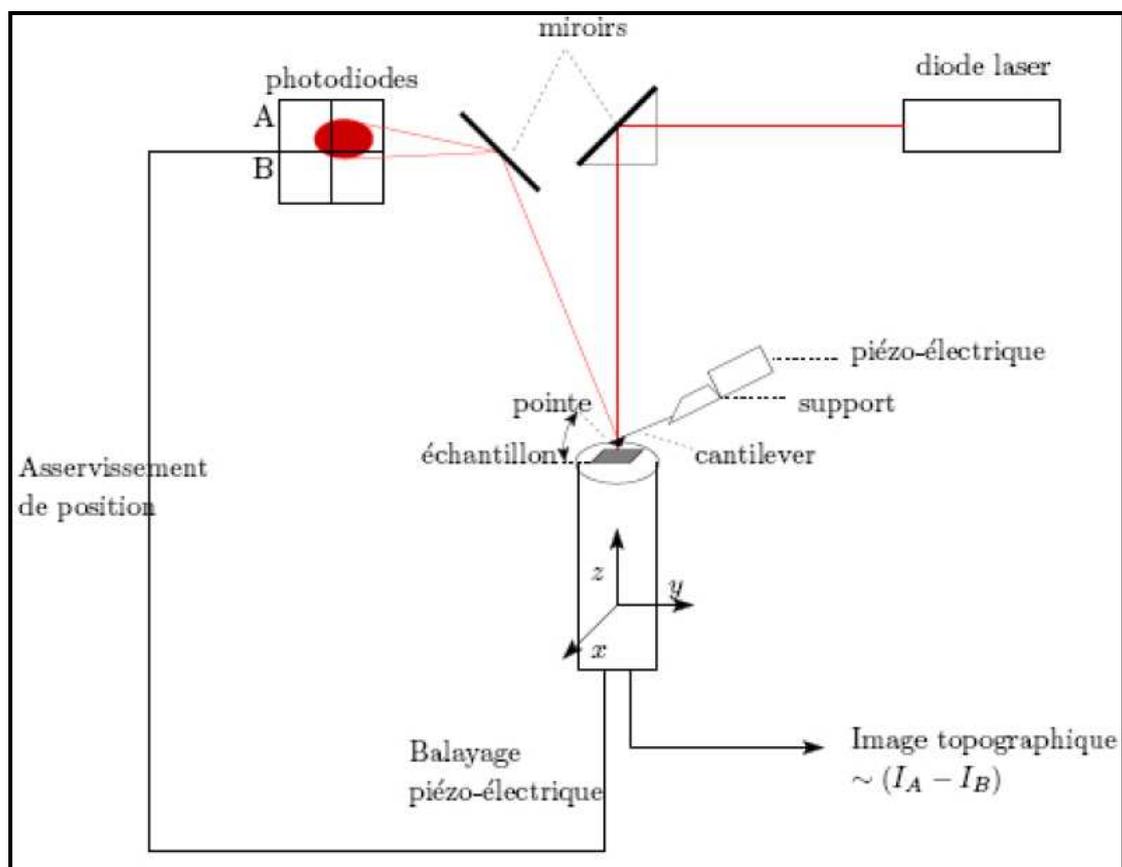


Figure 26 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique

La figure 26 montre le schéma de principe de l'AFM. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace X, Y, Z avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La sonde de l'AFM est une pointe ultra-fine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique.

Les déflexions du micro-levier, résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage, sont suivies en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du levier. Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction, connaissant la constante de raideur du micro-levier. Le balayage en X et en Y peut être de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres.

Il existe deux modes d'utilisation d'un microscope à force atomique : le mode contact et le mode intermittent. Nous avons utilisé uniquement le mode contact. Pour ce mode, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelque nm maximum). La pointe supportée par le microlevier est placée en contact avec la surface de l'échantillon et la force d'interaction est évaluée en mesurant la déflexion verticale (d) du levier. L'expression de la force est donnée par la loi de Hooke :

$$F=K_c d$$

où K_c est la raideur du microlevier.

IV.2 INTERPRETATION DES IMAGES OBTENUES

Nous avons utilisé le logiciel SPIP pour traiter les images AFM. La comparaison entre les différentes images est basée sur l'étude de plusieurs paramètres :

- La forme et la taille des amas de grains,
- La rugosité quadratique moyenne définie par :

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

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

- La distance pic à vallée qui correspond à la différence de hauteur entre le plus haut et plus bas pixel de l'image.

IV.2.1 Etude en fonction de l'énergie des ions pour une densité de faisceau de $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Pour réaliser cette étude nous avons élaboré plusieurs échantillons avec une densité de faisceau constante ($2\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en faisant varier l'énergie des ions (0, 150 eV, 300 eV, 600 eV et 1000 eV).

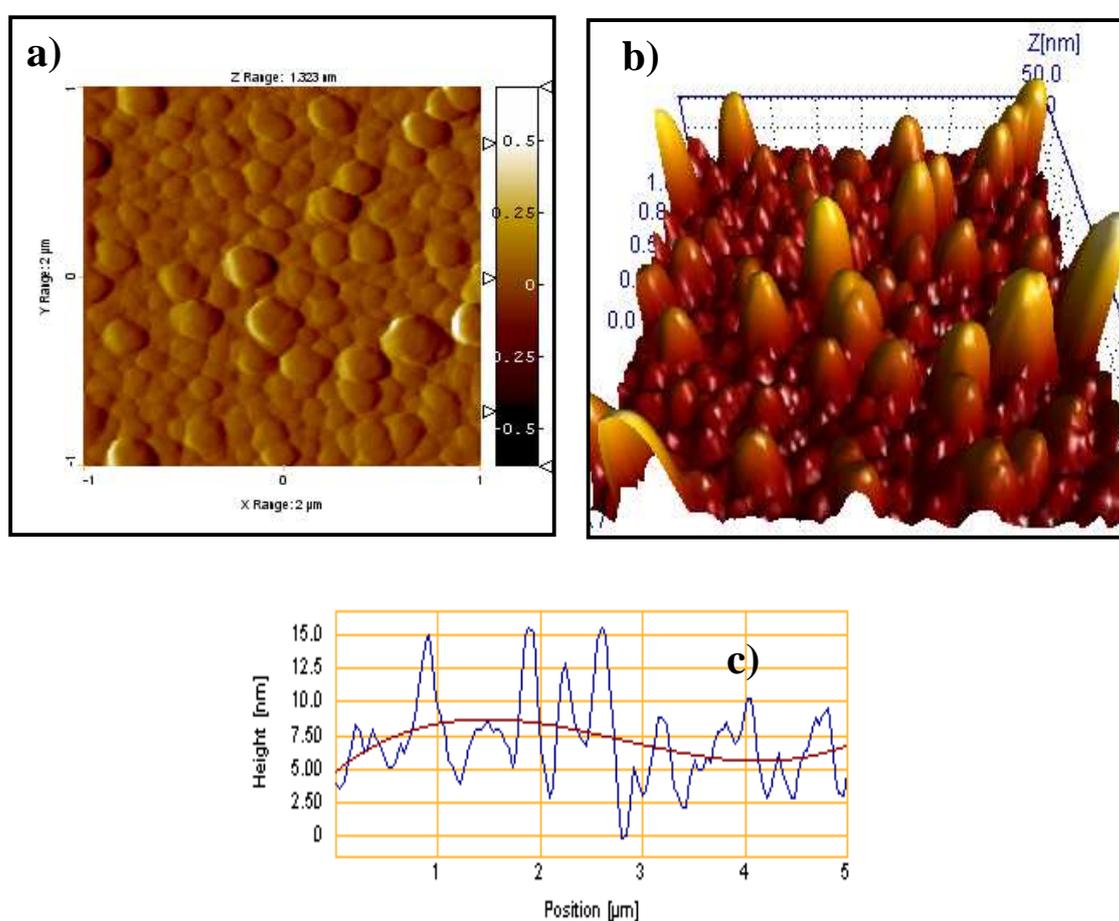


Figure 27 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium sans assistance (a) et b) et profil issu d'une section de l'image AFM c).

La figure 27 présente une image AFM d'un dépôt d'aluminium non assisté d'épaisseur 100 nm. La figure 27-a représente l'image en 2D où 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. La figure 27-b présente la même image en 3D.

Comme nous le constatons sur l'image 3D, le dépôt non assisté présente des îlots de tailles très peu définies qui sont noyés dans des zones de démouillage où il y a absence de formation de grains. Ces îlots ont une forme arrondie et leur largeur dépasse 250 nm. Cette valeur est largement supérieure à la taille des grains que nous avons trouvé par rayons X et qui était de l'ordre de 60 nm pour un dépôt non assisté. Ces îlots représentent plutôt un regroupement de grains où ces derniers s'agglutinent entre eux. Leur croissance s'effectue de façon irrégulière avec certains amas plus hauts que d'autres.

Le profil du film non assisté (figure 27-c) illustre l'existence d'ondulations d'amplitude relativement élevée (supérieure à 15 nm) qui montre l'irrégularité de la surface. Sur d'autres parties du dépôt, l'amplitude des ondulations peut dépasser 30 nm.

Les figures 28, 29 et 30 présentent les images AFM d'un dépôt d'aluminium de 100 nm d'épaisseur assisté à l'aide d'un faisceau d'ions ayant une densité de courant de $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et différentes énergies (respectivement 150 eV, 600 eV et 1000 eV).

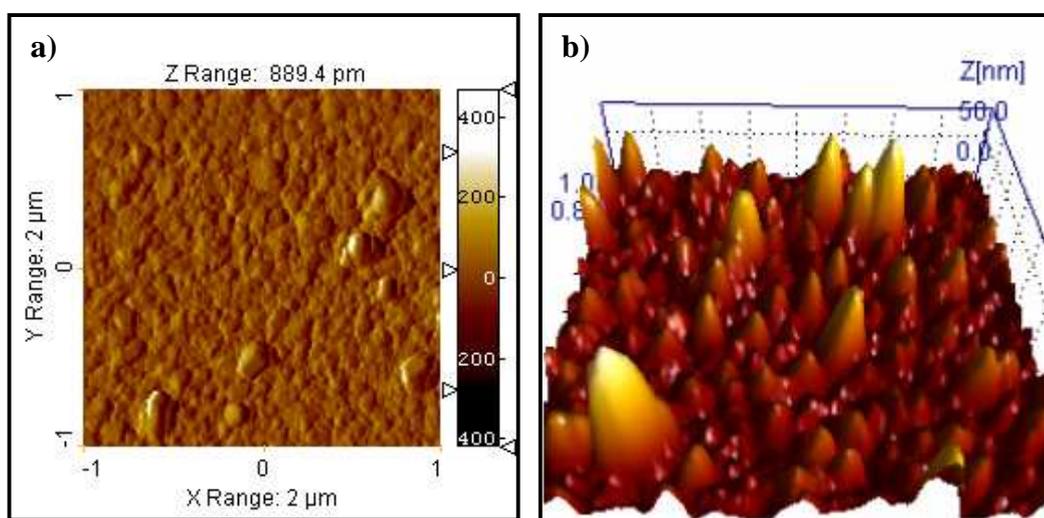


Figure 28 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté par faisceau d'ions argon ($E_i= 150\text{ eV}$ et $J_i= 2\mu\text{A.cm}^{-2}$).

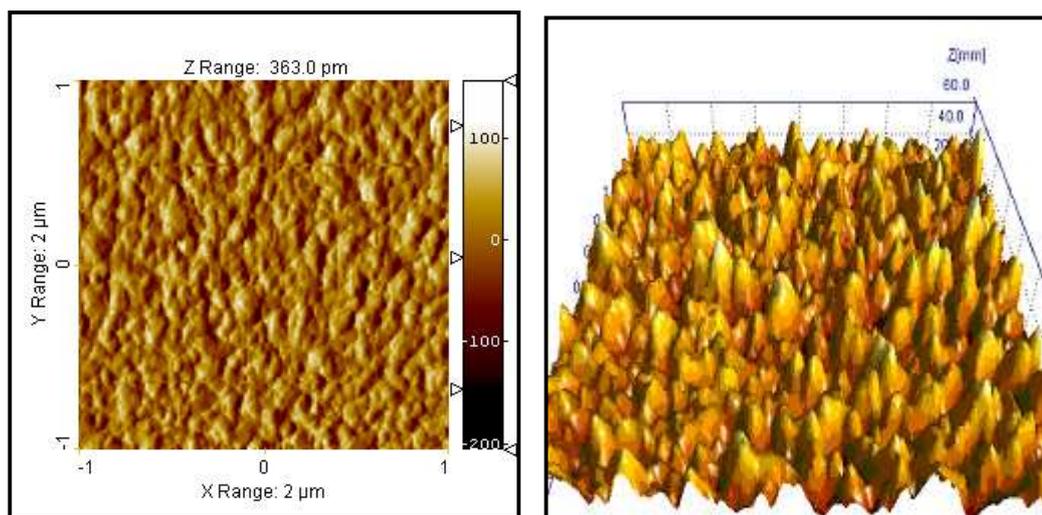


Figure 29 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté par faisceau d'ions argon ($E_i = 600 \text{ eV}$ et $J_i = 2 \mu\text{A.cm}^{-2}$).

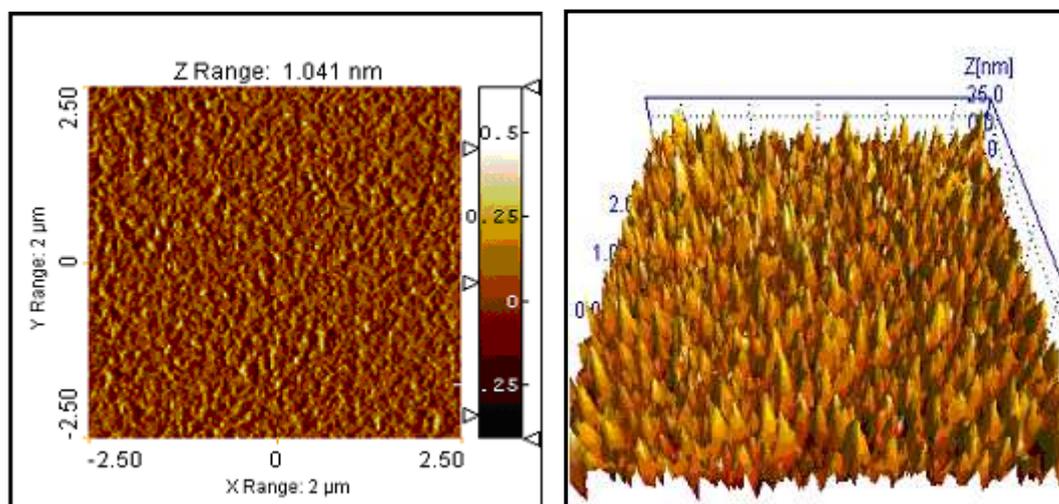


Figure 30 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté par faisceau d'ions argon ($E_i = 1000 \text{ eV}$ et $J_i = 2 \mu\text{A.cm}^{-2}$).

L'assistance avec une énergie de 150 eV modifie peu la topographie irrégulière du film déposé par rapport à un film déposé sans assistance. Il y a toujours des zones de démouillage mais la taille des amas de grains a sensiblement diminué.

Avec l'augmentation de l'énergie des ions, la surface du dépôt devient plus uniforme. La taille des amas de grains diminue. Au delà de 600 eV, on assiste à une augmentation numérique des îlots conjugué à la disparition de leur forme arrondie : les îlots sont de forme pyramidale. Ces observations sont en accord avec des travaux antérieurs réalisés par T.C.Huang *et al.* ^[12] qui ont montré que la taille des grains diminuait lorsque l'énergie des

ions Ar^+ augmentait. L'augmentation de l'énergie du faisceau induit une augmentation de l'énergie des atomes de recul, qui sont à l'origine de toutes les modifications structurales du dépôt, mais le regroupement des grains ne produit pas d'îlots de plus grande taille car la taille des grains a diminué.

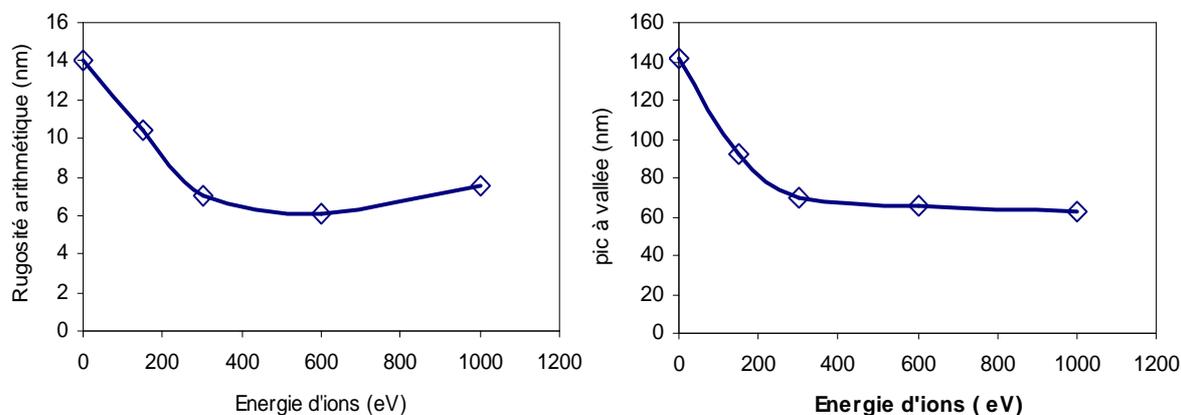


Figure 31 : Influence de l'énergie du faisceau d'ions sur : a) la rugosité arithmétique, b) la distance pic à vallée.

Comme nous le constatons sur la figure 31-a, la rugosité arithmétique (R_{rms}) diminue avec l'énergie du faisceau d'ions. Elle a chuté de 14 nm dans le cas d'un dépôt vierge à 6 nm pour un dépôt assisté avec une énergie de 600 nm. Si on augmente l'énergie au delà de 600 eV la rugosité arithmétique n'est plus modifiée. Ce comportement est dû au phénomène de pulvérisation des atomes de la surface de la couche assistée. La pulvérisation est plus importante lorsque l'énergie du faisceau d'ions est plus élevée.

Pour interpréter ces résultats, nous devons revenir au modèle de Movchan présenté dans le chapitre 1 qui relie la morphologie des couches déposées au rapport de température T_s/T_m (avec T_m la température de fusion de l'aluminium et T_s celle du substrat).

Dans notre cas d'élaboration des couches minces d'Al, ce rapport est de l'ordre de 0,2. Dans le cas d'un dépôt non assisté, on observe une morphologie identique à la zone 1 décrite dans le modèle de Movchan. Cette zone est caractérisée par une rugosité plus importante des îlots initiaux et des phénomènes de croissances préférentielles qui conduisent à une structure de type colonnaire, qui présente des porosités ou des zones de démouillage.

L'énergie cédée aux atomes de recul lors de l'assistance ionique et les différentes collisions ions/atomes provoquent l'écroulement de la zone 1 et le remplissage des porosités au fur et à mesure de l'assistance : il y a donc une réduction de la rugosité de la surface.

Cette explication est confirmée par la figure 31-b qui présente la distance pic à vallée de nos dépôts d'aluminium. Cette distance pic à vallée est réduite de moitié lorsque l'énergie des ions varie de 0 à 600 eV puis elle se stabilise pour des énergies supérieures qui induisent des phénomènes de pulvérisations à la surface du dépôt.

IV.2.2 Etude en fonction de l'énergie des ions pour une densité de faisceau de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Comme dans le paragraphe précédent, nous comparons dans cette étude une série d'échantillons de dépôt d'aluminium assisté avec une densité de courant fixée à 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et différentes énergies (150 eV, 300 eV, 600 eV et 1000 eV).

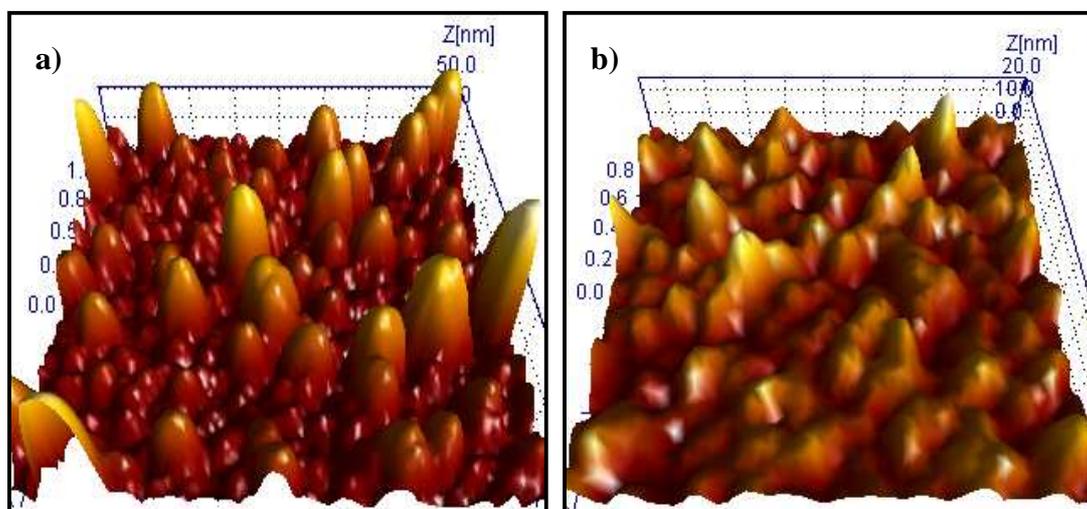


Figure 32: Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté par faisceau d'ions argon avec une densité de courant de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et une énergie de : a) Vierge et b) 150 eV

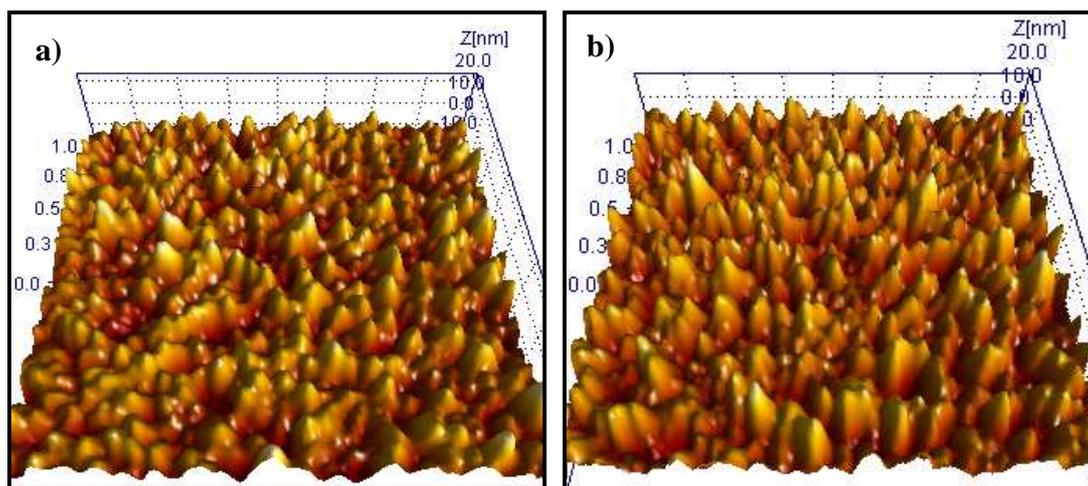


Figure 33: Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté par faisceau d'ions argon avec une densité de courant de $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et une énergie de : a) 600 eV et b) 1000 eV.

On observe les mêmes résultats que dans le paragraphe précédent : si on augmente l'énergie des ions, les zones de démouillage disparaissent progressivement, et les amas de grains deviennent plus petits tandis que leur nombre devient plus important.

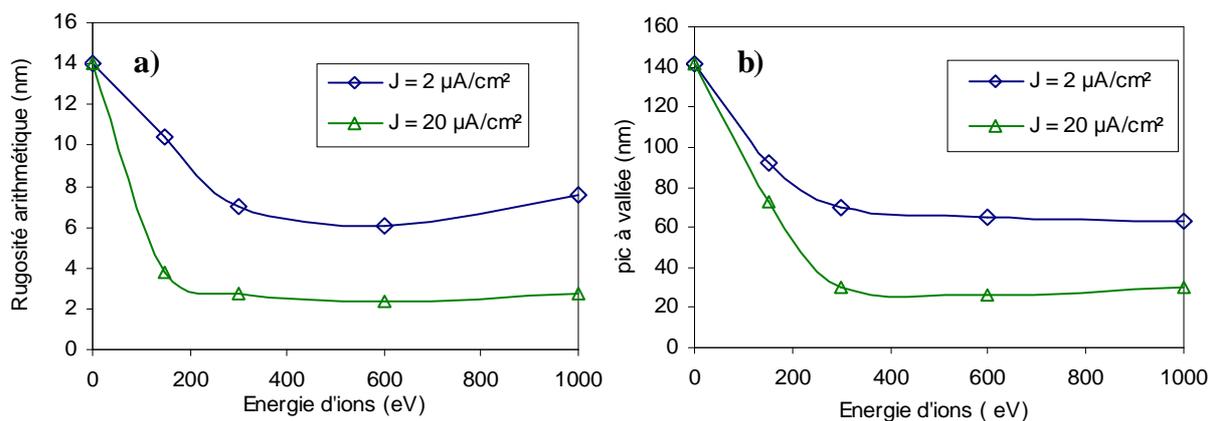


Figure 34 : Influence de l'énergie du faisceau d'ion sur : a) la rugosité arithmétique, b) la distance pic à vallée pour deux valeurs de densité de courant du faisceau d'ions

Sur la figure 34, nous constatons que les deux grandeurs, rugosité et distance pic à vallée, subissent la même variation : il y a une forte diminution de ces paramètres lorsque l'énergie des ions augmente de 0 à 150 eV puis ils se stabilisent pour des énergies supérieures.

La comparaison des résultats obtenus avec les deux densités de courant d'ions montre que l'augmentation de ce paramètre de faisceau induit une modification plus importante de la surface des échantillons : l'évolution de la rugosité en fonction de l'énergie a la même forme mais les valeurs sont plus faibles lorsque la densité de courant est égale à $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cette

observation montre que les deux paramètres relatifs au faisceau d'ions (énergie et densité de courant des ions) ont des effets séparés sur les morphologies de la couche assistée.

IV.2.3 Etude en fonction de la densité de courant du faisceau d'ions à une énergie de 600 eV.

Nous avons observé dans les paragraphes précédents que l'assistance avec un faisceau d'ions argon à des effets significatifs sur certaines caractéristiques de la surface du dépôt lorsque l'énergie est supérieure ou égale à 600 eV. Nous avons réalisé une troisième étude en fixant l'énergie des ions à 600 eV et en faisant varier la densité de courant « J_i » aux valeurs suivantes : 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

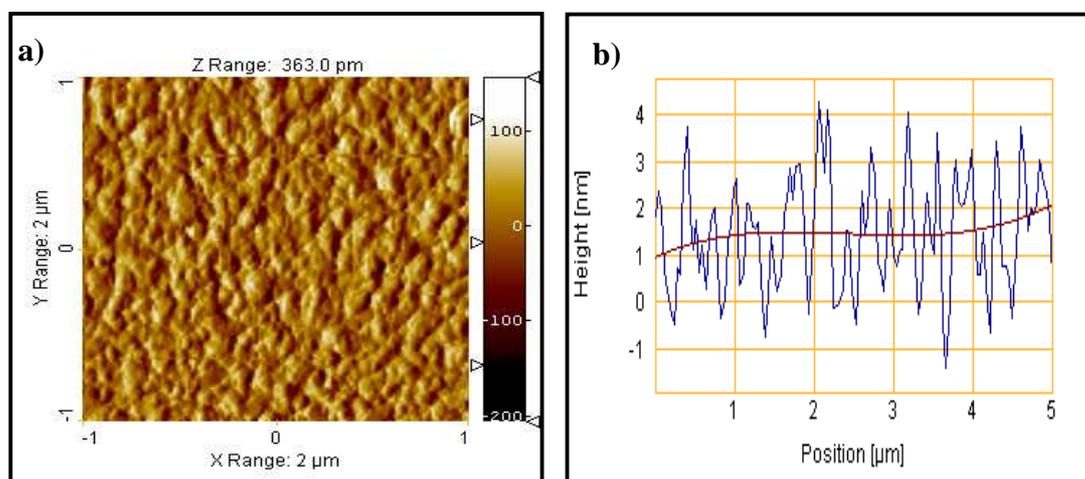


Figure 35: Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté ($E_i= 600 \text{ eV}$ et $J_i= 2\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)

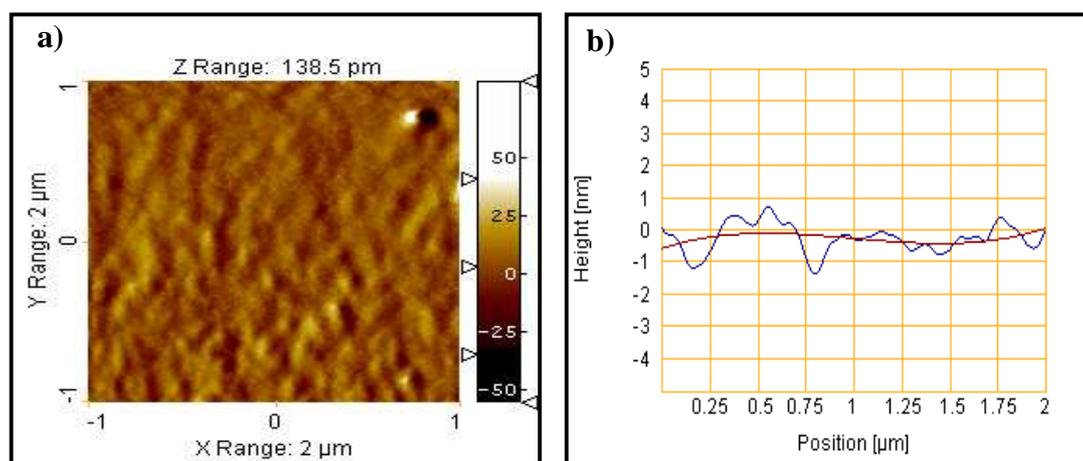


Figure 36 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté (600 eV, 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

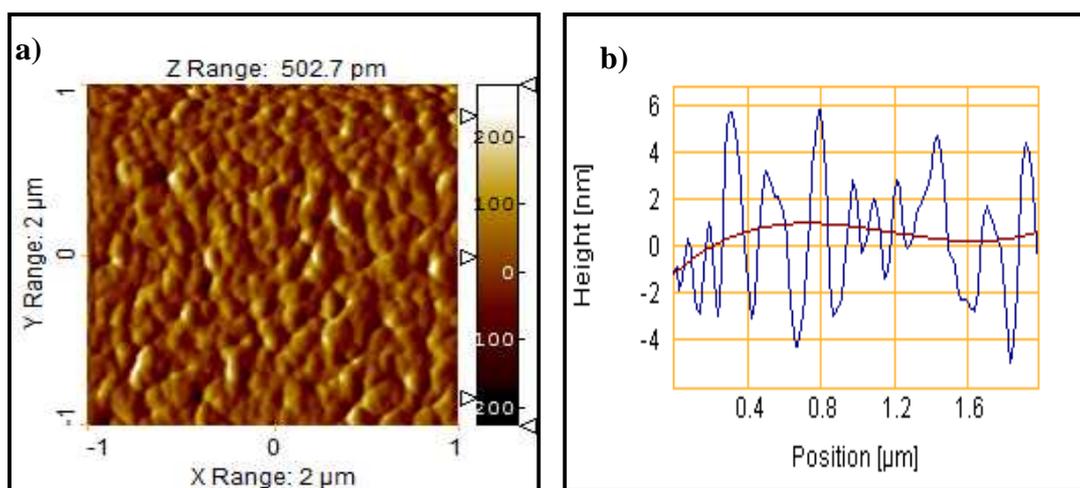


Figure 37 : Image A.F.M. d'un dépôt d'aluminium assisté (600 eV, 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

On remarque sur la figure 36-a que l'assistance avec une densité de courant de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ conduit à une topographie de surface plus douce et plus uniforme que lorsque l'assistance est réalisée avec une densité de 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. On constate également la disparition des protubérances (pics). Cette observation est confirmée sur la figure 36-b qui représente le profil de l'état de la surface du dépôt. L'amplitude de la courbe, que ce soit pour indiquer la présence d'un pic ou d'une vallée, ne dépasse pas le nanomètre : la surface du film est plus homogène. Si la densité de courant du faisceau est augmentée de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (figure 37), on observe de nouveau la présence d'amas de grains de forme pyramidale.

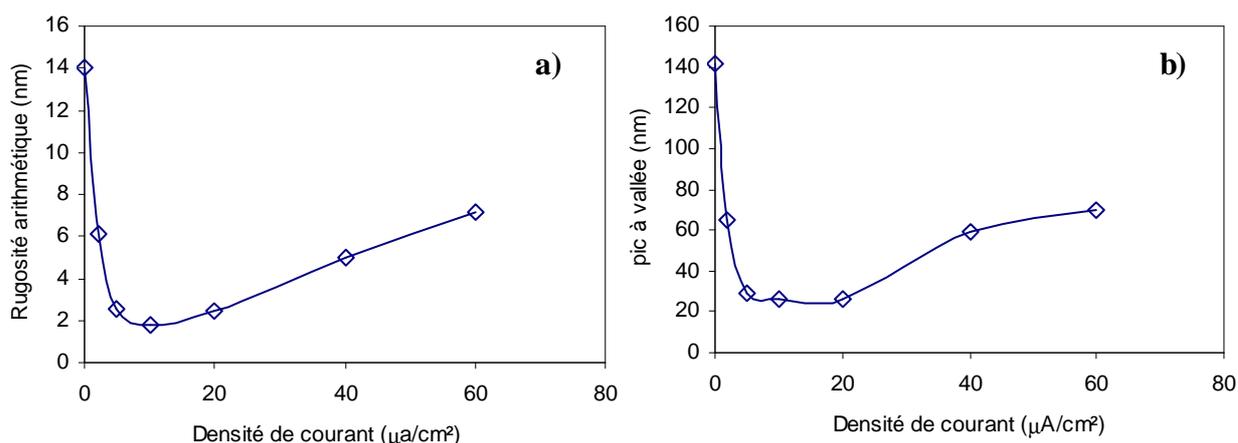


Figure 38 : Influence de la densité de courant du faisceau d'ions sur : a) la rugosité arithmétique, b) la distance pic à vallée.

La mesure de la rugosité arithmétique (figure 38-a) montre une réduction importante de la rugosité lorsque la densité de courant augmente de 0 à 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Elle est égale à 6 nm

si $J = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et elle diminue jusqu'à 1.75 nm lorsque le dépôt est assisté avec une densité de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. De même, les écarts pic à vallée (figure 38-b) sont réduits de 65 nm ($J = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) à 26 nm ($J = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Au-delà de $J = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la rugosité des dépôts, et l'écart pic à vallée, croît de nouveau, favorisant l'apparition d'irrégularités à la surface des dépôts.

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 et la disparition des porosités : il y a un phénomène de densification de la couche déposée. Cependant un excès d'ions énergétique va induire un phénomène de pulvérisation des atomes de surface qui conduit à un effet inverse sur la surface des dépôts. Cette étude montre également que la densité de courant du faisceau est un paramètre plus sensible que l'énergie des ions limitée cependant au KeV pour la qualité des dépôts obtenus.

En conclusion les deux paramètres de faisceau d'ions ont une influence sur la qualité et sur la régularité des films déposés. Si on augmente ces deux paramètres, les grains s'agglutinent entre eux, forment des îlots réguliers et plus nombreux. Le dépôt obtenu est alors plus dense et plus uniforme. Si l'énergie des ions est supérieure à 600 eV, un phénomène de pulvérisation des atomes en surface va limiter les effets de densification induits par les atomes de recul plus énergétiques. Si on augmente la quantité d'ions qui arrive sur le dépôt ($J > 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), les effets bénéfiques de l'assistance vont être annulés par le phénomène de pulvérisation. Dans ce cas, on obtient un effet inverse à celui recherché : les îlots formés sont plus hauts en forme de pyramide et la surface du dépôt est plus irrégulière.

Considérant ces trois études AFM, on peut conclure que les meilleurs dépôts seront obtenus avec des densités de courant de l'ordre de 10 à 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et des énergies voisines de 600 eV. Ces dépôts optimums sont caractérisés par :

- Une faible rugosité : $Ra_{\text{moy}} = 1.7 - 2.5 \text{ nm}$
- Un faible écart entre la hauteur maximale et minimale des amas de grains : $\epsilon_{\text{moy}} = 25 \text{ à } 30 \text{ nm}$
- L'absence de zones de démouillage, une diminution de la taille des amas de grains accompagnée d'une uniformité dans la répartition de ceux-ci et de leur géométrie structurelle.

CHAPITRE 4

Utilisation de l'assistance ionique pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques

I. INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons observé l'influence de l'assistance ionique sur les microstructures de couches minces. L'étude par diffraction de rayons X a montré que l'IBAD améliore certaines caractéristiques mécaniques de la couche assistée, tandis que l'étude par imagerie AFM a révélé les bienfaits de l'IBAD sur l'état de surface de la couche assistée.

Dans ce chapitre nous allons présenter l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur des dispositifs optoélectroniques utilisant une cathode d'aluminium assistée. Nous avons réalisé différentes études en faisant varier les paramètres suivants :

- l'épaisseur de la couche d'aluminium et éventuellement l'épaisseur de la zone assistée,
- l'angle d'incidence du faisceau d'ions, qui est l'angle formé entre la normale au substrat et la direction du faisceau,
- l'énergie des ions,
- la densité de courant du faisceau d'ions,
- la structure des OLEDs.

Après avoir optimisé les paramètres de faisceau d'ions avec des OLEDs, nous exposerons quelques résultats obtenus avec une cellule photovoltaïque organique utilisant une cathode d'aluminium assistée.

II. OPTIMISATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE ASSISTÉE

Les diodes électroluminescentes réalisées ont la structure suivante : ITO (100nm)/TPD(20nm)/Alq3(60nm)/Al(100nm). Le TPD est utilisé comme couche de transport de trous et l'Alq3 est la couche émettrice. La différence de potentiel entre la bande HOMO d'Alq3 et celle du TPD permet le confinement des électrons au sein de la couche d'Alq3. Les deux couches organiques sont évaporées sous un vide secondaire de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar à une vitesse de dépôt de 8 nm/min. La vitesse de dépôt de la cathode est de l'ordre de 15 nm/min. Un sas étanche est utilisé pour déplacer les échantillons d'une enceinte à l'autre car les dépôts (couches organiques et cathode d'aluminium) ne sont pas fait dans la même enceinte.

Les figures 1 et 2 présentent respectivement le schéma de bandes des OLEDs réalisées et leur structure.

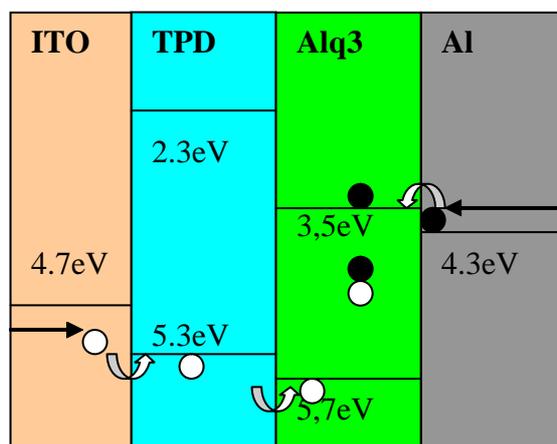


Figure 1: Schéma de bandes de la diode : ITO/TPD/Alq3/Al

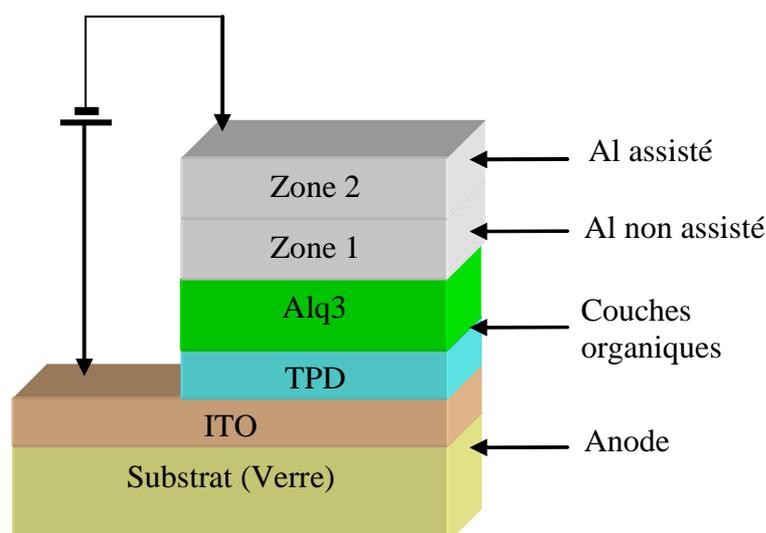


Figure 2: Structure de la diode : ITO/TPD/Alq3/Al

La cathode d'aluminium dont l'épaisseur totale est 100 nm, est divisée en deux zones réalisées selon deux méthodes différentes mais avec un dépôt continu. Nous avons réalisé trois types de structures.

- OLED vierge : lorsque les deux zones en aluminium sont déposées sans l'assistance ionique.
- OLED totalement assistée (assistance totale) : lorsque les deux zones sont déposées avec l'assistance ionique.
- OLED partiellement assistée (assistance partielle) : dans ce cas, seule la zone 2 est déposée à l'aide de l'assistance ionique, et la première zone est utilisée comme une couche tampon pour éviter la diffusion des ions argon vers les couches organiques.

Afin de choisir l'épaisseur optimale de la couche tampon, une série de diodes a été réalisée en faisant varier l'épaisseur de la zone 1.

Dans cette étude, et suite aux résultats de chapitres 3, nous avons utilisé un faisceau d'ions argon avec les paramètres suivants :

- Angle d'incidence du faisceau : 30°
- Energie des ions : 600 eV
- Densité de courant d'ions : 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

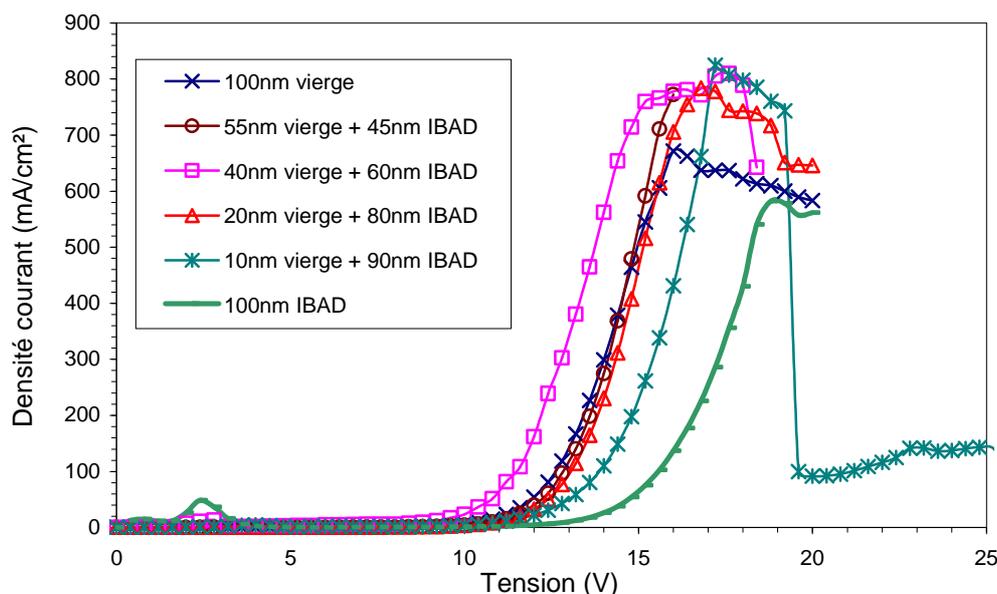


Figure 3 : Caractéristique $J = f(V)$ des OLEDs en fonction de l'épaisseur de la zone assistée.

On remarque sur les figures 3 et 4 que les épaisseurs de la zone assistée et de la couche tampon jouent un rôle important sur les caractéristiques des OLEDs. L'utilisation d'une couche tampon de 40 nm permet d'obtenir un abaissement de la tension seuil de 1.5 V ($V_s = 11$ V au lieu de $V_s = 12.5$ V pour une diode « non assistée »). Lorsque l'épaisseur de la zone tampon est inférieure à 10 nm, la tension seuil augmente jusqu'à atteindre 15.5 V lorsque le dépôt de la cathode est totalement assistée. Simultanément, l'utilisation de l'assistance ionique pendant le dépôt de la zone 2 permet d'améliorer l'injection des porteurs : la densité de courant maximale dans les OLEDs est plus importante. Si le dépôt est totalement assisté, on observe alors une diminution de la densité de courant maximale. Sur les caractéristiques $L = f(V)$, les effets de l'assistance sont encore plus visibles. Comme la tension seuil, la tension d'allumage (tension nécessaire pour obtenir une luminance de 1 cd/A) varie en fonction de l'épaisseur de la zone tampon : $V_L = 6$ V lorsque la cathode n'est pas assistée, $V_L = 5$ V avec 40 nm de couche tampon et $V_L = 8$ V pour une cathode totalement assistée. Les luminances crêtes les plus élevées sont obtenues avec une zone tampon dont l'épaisseur varie entre 20 et 40 nm ($L_{max} = 14500$ cd/m² au lieu de 10000 cd/m²). Une épaisseur plus faible de cette zone tampon provoque une diminution très importante de la luminance maximale ($L_{max} = 5000$ cd/m² avec une cathode totalement assistée).

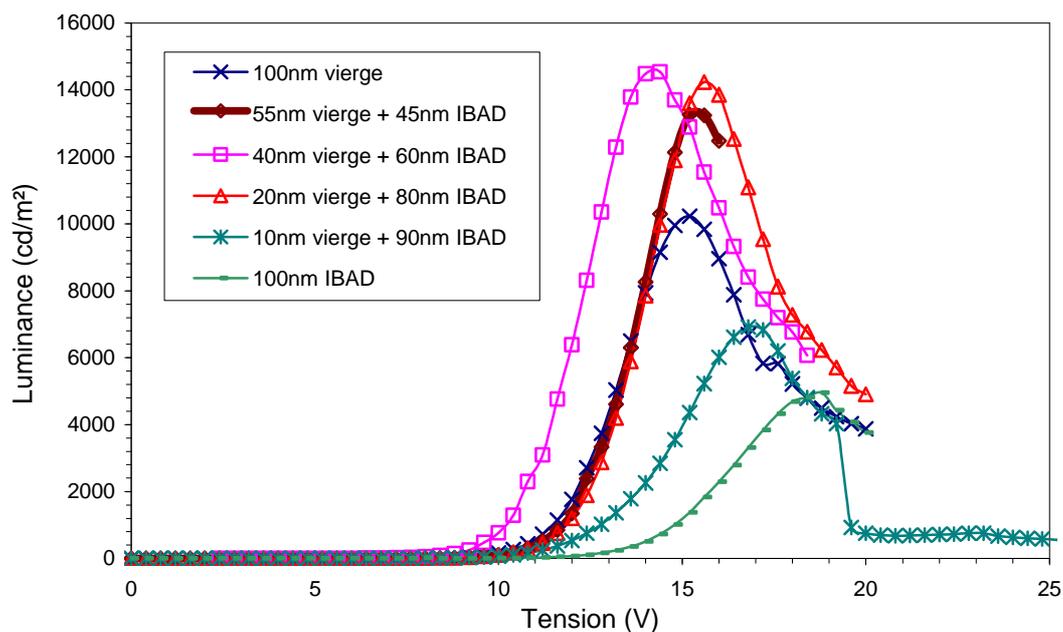


Figure 4 : Caractéristiques $L=f(V)$ des OLEDs en fonction de l'épaisseur de la zone assistée.

Les modifications des caractéristiques sont liées aux modifications de l'interface cathode - couche organique. Théoriquement, le changement de l'état de l'interface peut être attribué à :

- La dissipation de l'énergie des atomes de recul d'aluminium sous forme de phonons qui induit des micro-recuits au niveau de la structure réalisée. Cette dissipation ou transformation de l'énergie des ions et des atomes de recul en énergie thermique se produit lorsque l'énergie de ceux-ci est inférieure à l'énergie de déplacement atomique (voir chapitre 1 paragraphe V.2.2).
- La densification de la cathode induite par les atomes de recul qui entraîne une forte diminution des espaces vides à l'intérieur de la couche assistée et au niveau de l'interface cathode-couche organique. Ce phénomène augmente la surface de contact entre la couche d' Alq_3 et la cathode d'aluminium, conduisant ainsi à une meilleure injection des électrons vers les couches organiques.

Dans le cas de l'assistance totale, les couches organiques ne sont pas protégées contre la diffusion des ions Ar^+ qui peuvent même être implantés. L'effet des défauts induits par un ion Ar^+ contrebalance les bienfaits de l'assistance ionique et ils induisent une chute drastique des performances des OLEDs.

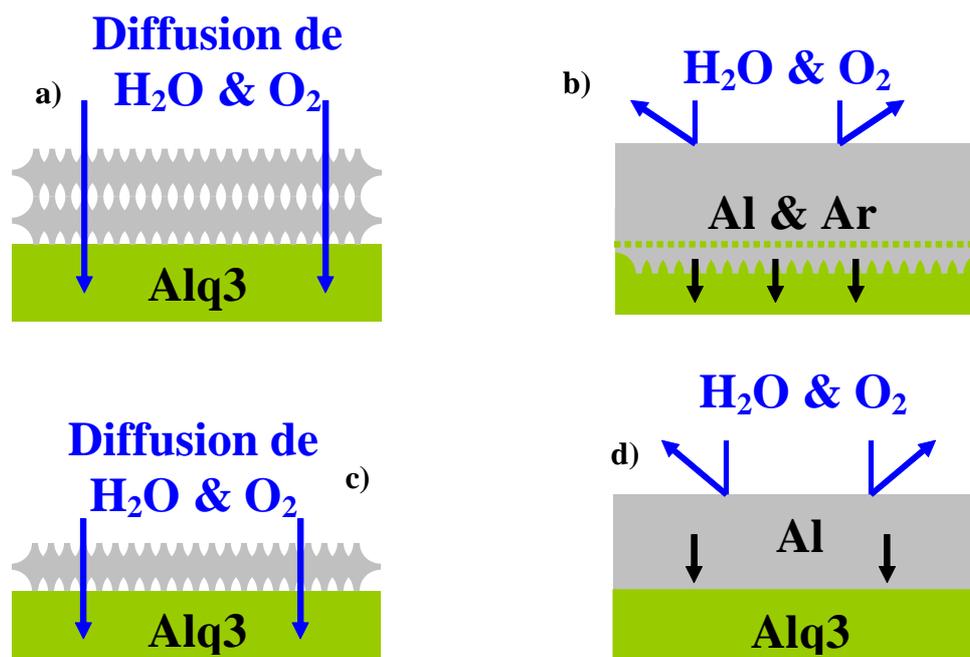


Figure 5: Illustration de l'interface couche organique – cathode pour différentes conditions de dépôt.

Sur la figure 5, nous avons illustré les trois cas possibles de réalisation de la cathode : a) vierge, b) avec une assistance totale, c) et d) avec une assistance partielle.

- sur la figure 5-a, la microstructure de la couche d'aluminium non assistée se présente sous forme de colonnes (modèle de Movchan) qui laisse apparaître des porosités dans le matériau. Ces porosités limitent la surface de contact entre le film organique et la cathode ce qui induit une mauvaise injection des charges vers les couches organiques. De plus, la diffusion de H_2O et de O_2 au sein de la couche va favoriser la création de « points noirs ».
- Sur la figure 5-b, l'assistance ionique sur toute l'épaisseur de la cathode, permet de densifier la couche d'aluminium ce qui améliore l'injection des électrons vers la couche Alq3. Cependant, l'efficacité de la structure est limitée par la pénétration des ions d'argon et des atomes d'aluminium.
- Sur la figure 5-c, nous avons représenté une couche tampon en aluminium déposée sans assistance (zone 1 sur la figure 2). Cette couche présente une structure colonnaire comme sur la figure 5-a.

- Sur la figure 5-d, nous avons représenté la cathode de la figure 5-c sur laquelle est déposé une couche d'aluminium assistée (zone 2 sur la figure 2). La couche tampon limite la diffusion des ions Ar^+ tout en subissant un phénomène de densification induit par les atomes de recul issus de la zone 2. La cathode finale est donc plus dense qu'une cathode non assistée ce qui améliore l'injection des porteurs dans l' Alq_3 tandis que la diffusion d'impuretés (Ar^+ , Al) au sein de la couche organique est limitée.

L'utilisation d'une couche tampon épaisse évite aux mécanismes secondaires (diffusion d' Ar^+ ou Al^+) associés à l'assistance d'atteindre l'interface cathode - couche organique. En revanche, une couche tampon trop fine (inférieur à 20 nm) n'est pas suffisante pour empêcher la pénétration des ions Ar^+ ou l' Al^+ vers la couche d' Alq_3 , et laisse donc passer ces ions vers les couches organiques.

Pour montrer l'influence de la pénétration des ions argon dans la couche d' Alq_3 , nous avons mené une étude en bombardant celle-ci, avant le dépôt de la cathode, à l'aide d'un faisceau d'ions Argon.

Pour réaliser cette étude, les paramètres du faisceau d'ions étaient les suivants :

- énergie des ions $E_i = 100$ eV,
- densité du courant de faisceau d'ions $J_i = 1$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,
- durée de l'exposition au faisceau : $t = 10$ sec dans un cas et $t = 60$ sec dans l'autre cas, ce qui correspond à des flux respectifs de $6.5 \cdot 10^3$ ions/ cm^2 et de $4 \cdot 10^4$ ions/ cm^2 .

L'utilisation d'un faisceau d'ions d'argon pour bombarder la couche organique ne modifie pas les longueurs d'ondes émises par les structures. La forme des spectres d'électroluminescence reste la même avec une valeur maximale voisine de 533 nm (figure 6).

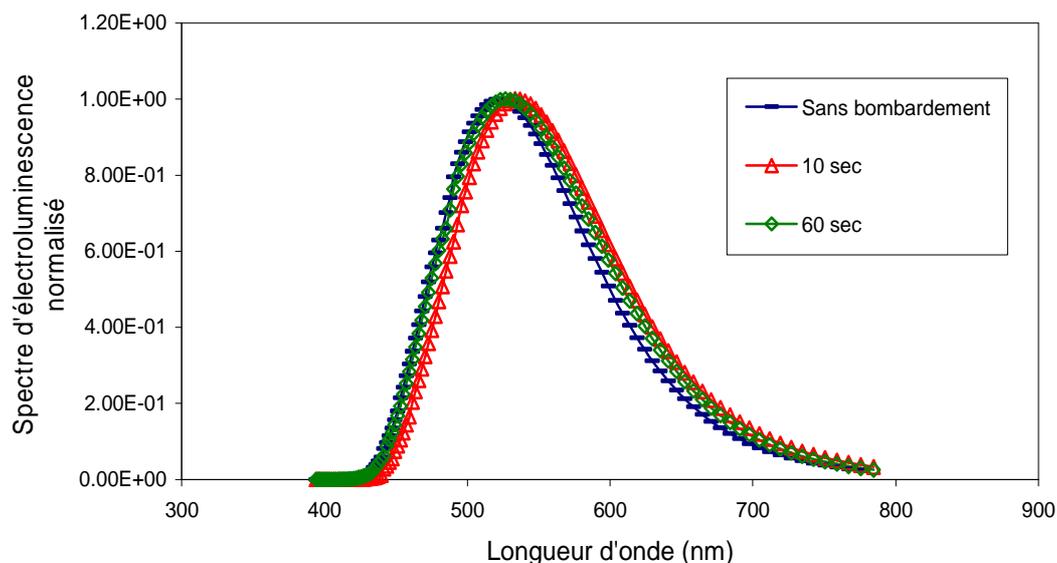


Figure 6 : Effet du bombardement par des ions Ar^+ de la couche Alq_3 sur le spectre d'électroluminescence des OLEDs.

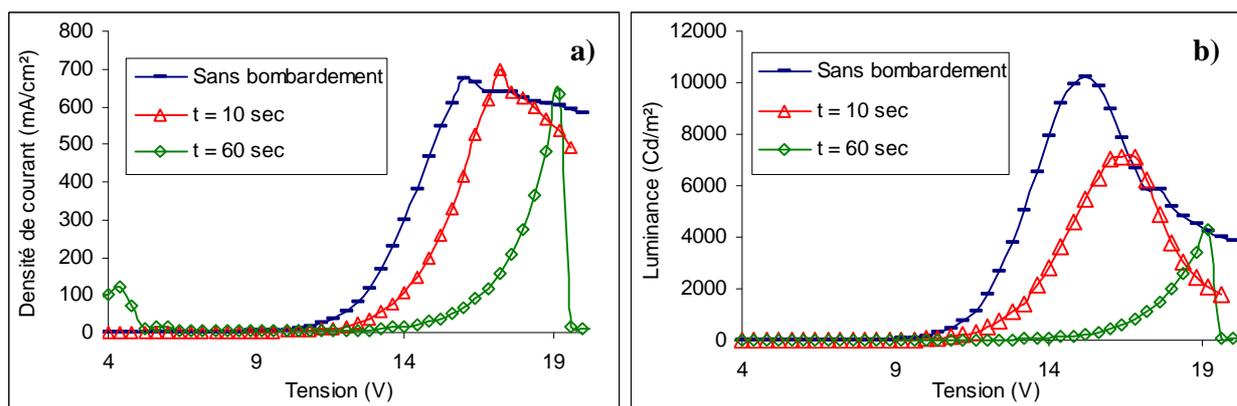


Figure 7 : Influence du bombardement ionique sur les caractéristiques : a) $J=f(V)$ et b) $L=f(V)$.

La figure 7-a montre l'influence du temps d'exposition de la couche organique au faisceau d'ions sur les caractéristiques des structures. Le faisceau d'ions modifie les propriétés du matériau : on observe un décalage de la tension seuil vers les hautes tensions qui augmente avec l'augmentation du temps d'exposition.

Ce décalage de la tension seuil laisse penser à une augmentation de la résistivité électrique du matériau organique après un bombardement par faisceau d'ions. Ce phénomène a été observé dans de nombreux cas par différentes équipes ^[1,2].

Il est possible également que la permittivité diélectrique ϵ du matériau soit modifiée par l'action du faisceau d'ions. La théorie sur le phénomène de conduction limité par des charges d'espace ou par des pièges montre que la densité de courant est généralement proportionnelle à la permittivité diélectrique du matériau ^[2,3]. Une diminution de cette constante, induite par le faisceau d'ions, se traduit donc par une diminution de la densité de courant pour une même tension appliquée, ce qui correspond aux phénomènes observés dans nos structures. Enfin l'implantation d'ions Ar^+ au sein du matériau organique va se traduire par l'apparition d'autant de pièges pour les électrons injectés, ce qui va limiter leur mobilité.

Le tracé luminance–tension (figure 7-b) montre que le bombardement de la couche organique entraîne une forte diminution de la luminance des structures par rapport à une structure non bombardée. La luminance maximale chute de 10000 cd/m^2 dans le cas de la structure non bombardée à 4200 cd/m^2 après un bombardement de 60 sec. Dans ce cas, les ions argon qui pénètrent dans le matériau jouent le rôle de piège pour les excitons et pour les porteurs de charges, ce qui contribue à diminuer le nombre de recombinaisons radiatives.

Le tracé du rendement lumineux (figure 8) vient confirmer les effets négatifs de la pénétration des ions Argon sur les caractéristiques optoélectroniques des structures. Le rendement chute de 17 % avec une exposition de 10 s et de 85 % lorsque l'exposition au faisceau est égale à 60 s.

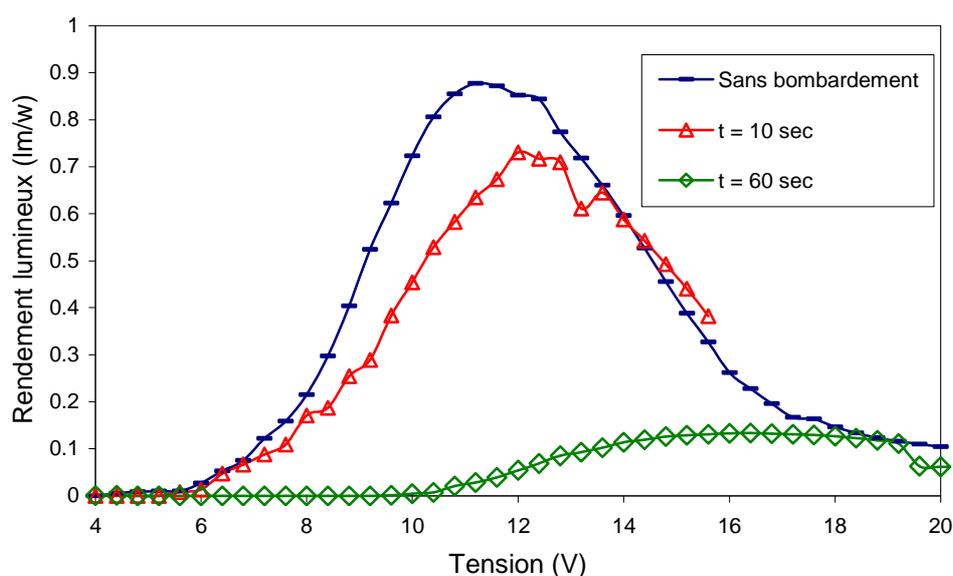


Figure 8: Influence du bombardement ionique sur le rendement lumineux des DELOs en fonction de la tension appliquée.

Cette étude montre donc qu'il est nécessaire de déposer, sans assistance ionique, une couche tampon d'aluminium sur la couche organique pour éviter une détérioration des couches organiques liée à la pénétration des ions argons. L'utilisation d'une couche tampon trop fine (inférieure à 20 nm) n'est pas suffisante pour empêcher cette pénétration des ions Ar^+ tandis que l'utilisation d'une couche trop épaisse (supérieure à 50 nm) limite les bienfaits de l'assistance ionique d'atteindre l'interface cathode – couche organique. Ces conclusions rejoignent les observations faites dans le chapitre précédent durant l'étude par simulation de l'épaisseur de la couche tampon.

III. ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ASSISTANCE IONIQUE DE LA CATHODE A DENSITE DE COURANT DE FAISCEAU CONSTANTE

Une étape clef dans l'optimisation des paramètres de faisceau d'ions est le choix de l'énergie des ions à utiliser durant l'assistance ionique. Nous avons réalisé une série d'échantillons assistés avec des ions d'argon ayant une énergie E_i qui varie de 150 eV à 1000 eV. Les autres paramètres de faisceau d'ions étaient les suivants :

- densité du faisceau d'ions : $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,
- angle d'incidence : 30°

L'étude précédente a montré que l'épaisseur optimale de la couche tampon est de 40 nm, et celle de la couche assistée est de 60 nm. Nous avons donc repris ces valeurs au cours des études suivantes.

III.1 CARACTERISATIONS OPTOELECTRONIQUES

Les variations de l'énergie des ions du faisceau d'assistance lorsque celle-ci est faible (de 150 eV à 300 eV) ne modifient pas les caractéristiques $J = f(V)$ des structures (Figure 9). Une légère diminution de la tension seuil (de 12.5 V à 11.5 V) est observée pour des énergies plus importantes ($400 \text{ eV} \leq E_i \leq 700 \text{ eV}$). Avec une énergie égale à 1 keV, la tension seuil remonte à 12.5 V. Malgré ces variations, l'intensité maximale obtenue varie peu : elle

augmente de 670 mA/cm^2 pour une diode non assistée à 780 mA/cm^2 lorsque l'énergie des ions est égale à 300 eV puis elle plafonne à cette valeur pour toutes les autres énergies.

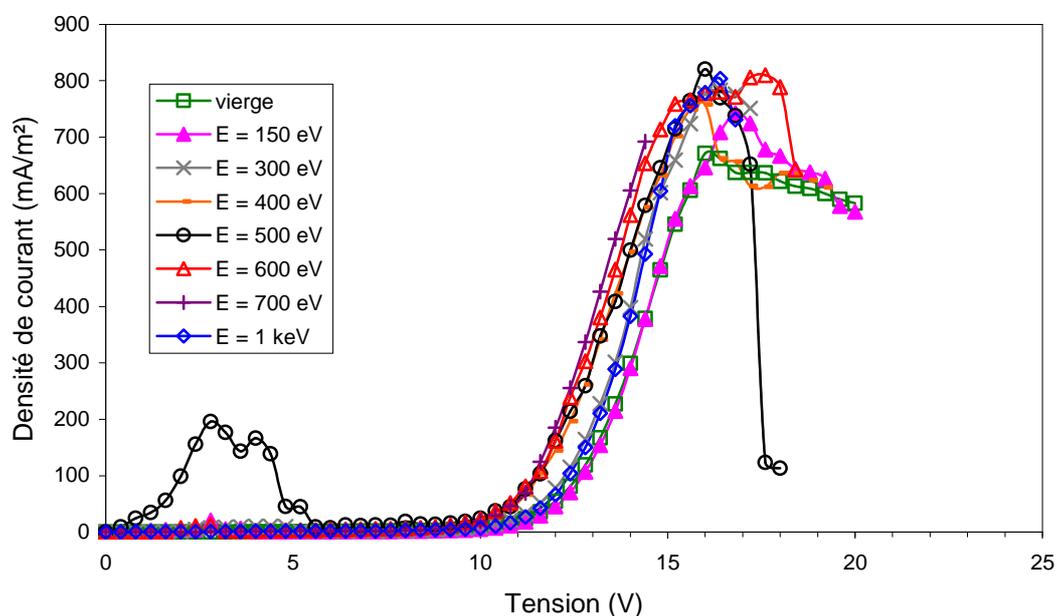


Figure 9 : Effet de l'assistance sur les caractéristiques $J=f(V)$

Z.Ma *et al.* ^[4] ont montré que la résistivité d'une couche d'aluminium 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 d'autres phénomènes pour expliquer les variations de V_s et de J_{\max} :

- Comme l'ont montré les simulations effectuées au chapitre 3, la pénétration des atomes de recul d'aluminium au sein des couches organiques va croître avec l'énergie des ions du faisceau. Ces phénomènes vont se traduire par une diminution de la résistance électrique globale des couches organiques qui sera plus ou moins importante selon la profondeur de diffusion du métal.
- La densification de la couche d'aluminium, qui augmente avec l'augmentation de l'énergie des ions, améliore le contact cathode- couche organique, et donc améliore l'injection des charges.

La légère augmentation de la tension seuil, conjuguée à une densité de courant maximale plus importante, lorsque l'énergie des ions atteint égale 1 keV, peut s'expliquer par la possible pénétration des ions dans la couche organique malgré la présence de la couche tampon. Ces ions vont limiter l'injection des porteurs en piégeant les électrons. L'étude AFM réalisée au chapitre précédent a également montré que l'utilisation d'ions avec une énergie égale à 1 keV provoque un phénomène de pulvérisation à la surface de la couche déposée. Ce phénomène peut engendrer l'apparition de porosités au sein de la couche déposée, limitant ainsi la densification en volume de la couche. Il y a alors compétition entre deux phénomènes : une diminution de la qualité du contact cathode-couche organique qui réduit l'injection des porteurs de charges et une pénétration plus en profondeur des atomes de recul (plus énergétiques) dans la couche organique qui réduit la résistivité de cette couche et induit une densité de courant maximale plus importante.

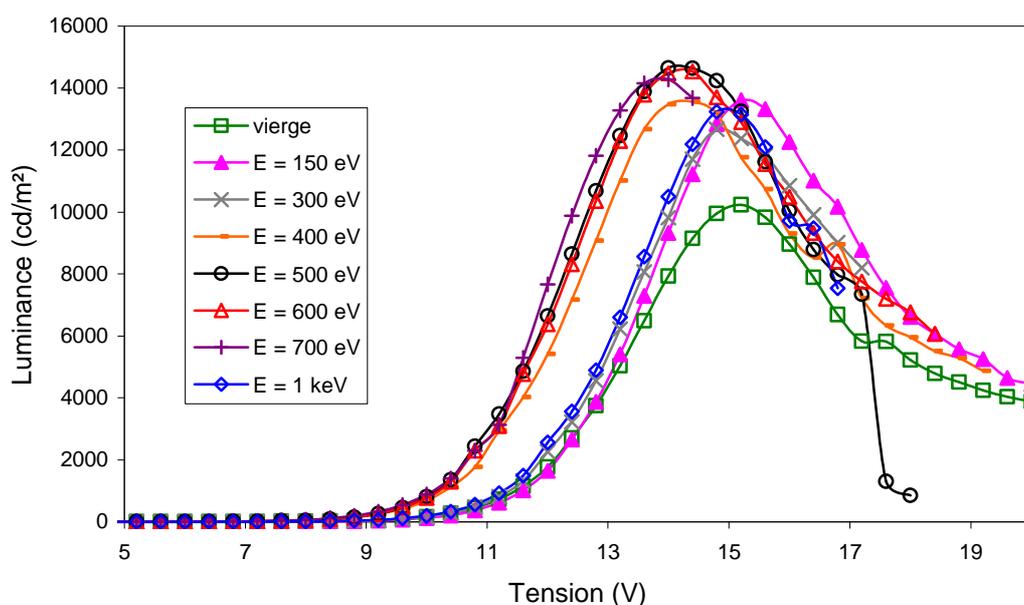


Figure 10 : Caractéristiques $L=f(V)$ en fonction de l'énergie des ions argon

On observe sur les caractéristiques $L = f(V)$ (Figure 10) un décalage de la tension d'allumage des structures vers les basses tensions lorsque l'énergie des ions est supérieure à 300 eV. Ces tensions sont d'autant plus faibles que l'énergie est plus élevée. Simultanément une augmentation de la luminance maximale est constatée : elle passe de 10000 cd/m² dans le cas d'une structure non assistée à 14600 cd/m² lorsque les ions ont une énergie de 600 eV. En revanche, lorsque nous avons utilisé une énergie de faisceau d'ions de 1000 eV, la luminance maximale est redescendue légèrement à 13000 cd/m², et la tension d'allumage a augmenté.

Entre 400 eV et 700 eV, l'amélioration de l'injection des porteurs explique l'augmentation de la luminance maximale : plus le nombre de porteurs est grand, plus le nombre de recombinaisons est important (en considérant que seulement 25 % de ces recombinaisons seront radiatives). Lorsque $E_i = 1$ keV, la faible diminution de L_{\max} montre que peu d'ions Ar^+ ont pénétré dans la couche organique. L'étude réalisée dans le paragraphe précédent, sur le bombardement ionique des films d'Alq3, a mis en évidence une diminution drastique de L_{\max} avec la présence d'ions dans la couche organique. Ce n'est pas le cas ici et, l'hypothèse que des phénomènes de pulvérisation provoquent une diminution de la qualité du dépôt, semble la plus probable pour expliquer les résultats obtenus à 1 keV.

Pour toutes les diodes, le rendement lumineux maximal est obtenu avec des tensions de l'ordre de 11 à 12 V (Figure 11). On observe notamment une augmentation de 48.3 % du rendement maximal lorsque l'énergie des ions est égale à 600 eV par rapport au rendement maximal d'une diode non assistée. Ces résultats montrent que l'assistance de la cathode permet d'abaisser la barrière d'injection des électrons dans la couche organique et d'améliorer la balance « électrons- trous » dans la plage des faibles tensions. Au delà de 12 V, les courbes de rendement lumineux sont superposées, et elles diminuent progressivement au fur et à mesure que la tension appliquée augmente. Ce phénomène est probablement dû à la diminution de la recombinaison radiative des porteurs due à l'excès de l'injection des trous par rapport à l'injection des électrons.

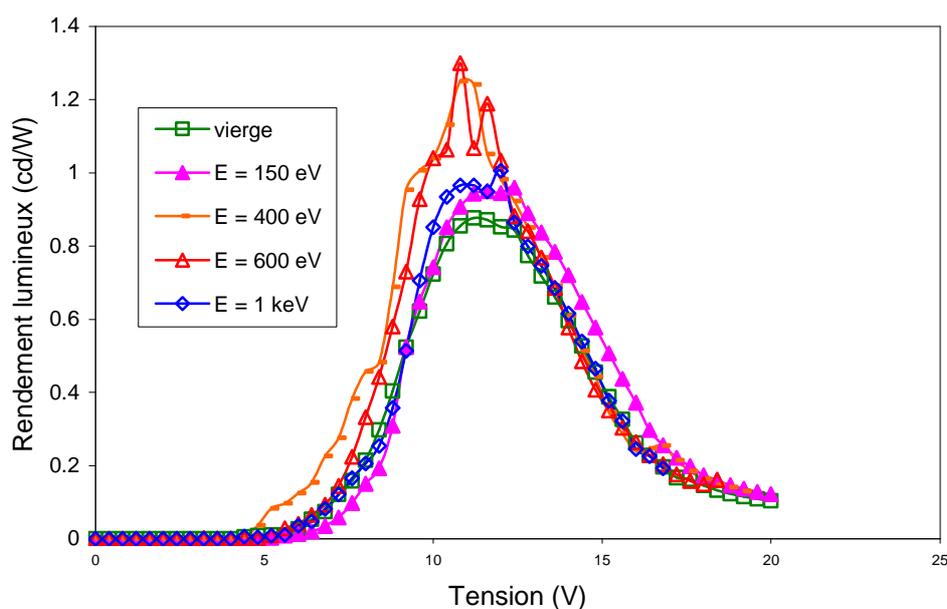


Figure 11 : Effet de l'assistance sur le rendement lumineux des diodes pour différentes énergies des ions

III.2 ETUDE DE LA DUREE DE VIE

Nous avons indiqué dans le chapitre précédent que l'assistance ionique entraîne des changements sur les propriétés des couches minces. L'une des modifications les plus importantes est la densification microstructurale des films assistés, qui se réalise lorsque les porosités présentes dans le film mince sont comblées par les atomes de recul. Dans une structure non assistée, ces porosités forment des chemins préférentiels pour les molécules d'eau et d'oxygène à travers la couche mince et sont notamment responsables des « points noirs ». La réduction de ces « points noirs », liée à la densification de la couche d'Al, aura comme principale conséquence d'améliorer la longévité du dispositif.

Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons réalisé une série d'échantillons assistés avec différentes valeurs d'énergie : $E_i = 300$ eV, $E_i = 700$ eV et $E_i = 1000$ eV. Les autres paramètres de faisceau d'ions étaient les suivants :

- densité du faisceau d'ions : $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,
- angle d'incidence : 30° ,
- Zone tampon de 40 nm et zone assistée de 60 nm

Des caractérisations optoélectroniques en fonction du temps ont été réalisées sur ces structures afin d'évaluer les bienfaits de l'assistance de la cathode d'aluminium sur leur durée de vie. Toutes les mesures ont été réalisées à l'air libre en maintenant une densité de courant constante égale à $7.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ pour toute la durée des tests. Pour maintenir la densité de courant constante à travers la structure, le programme informatique, qui pilote le test de durée de vie, augmente ou diminue la tension appliquée aux diodes d'un pas fixé préalablement par l'utilisateur.

La figure 12 illustre les caractéristiques $V = f(t)$ des OLEDs en fonction de l'énergie E_i des ions (V est la tension nécessaire pour maintenir une densité de courant constante). La montée en tension nous informe sur l'état de la diode. Une montée rapide en tension implique une dégradation plus rapide de la structure tandis qu'une montée plus lente traduit une meilleure résistance aux conditions de fonctionnement de la diode. La dégradation des structures s'accompagne généralement d'une augmentation de leur résistivité. Cette

dégradation est due soit à la détérioration des électrodes et des interfaces électrode–couche organique, soit à l'altération des matériaux organiques. Ces phénomènes induisent respectivement une mauvaise injection et une limitation du transport de charges. Ces deux phénomènes seront traités un peu plus loin dans ce paragraphe.

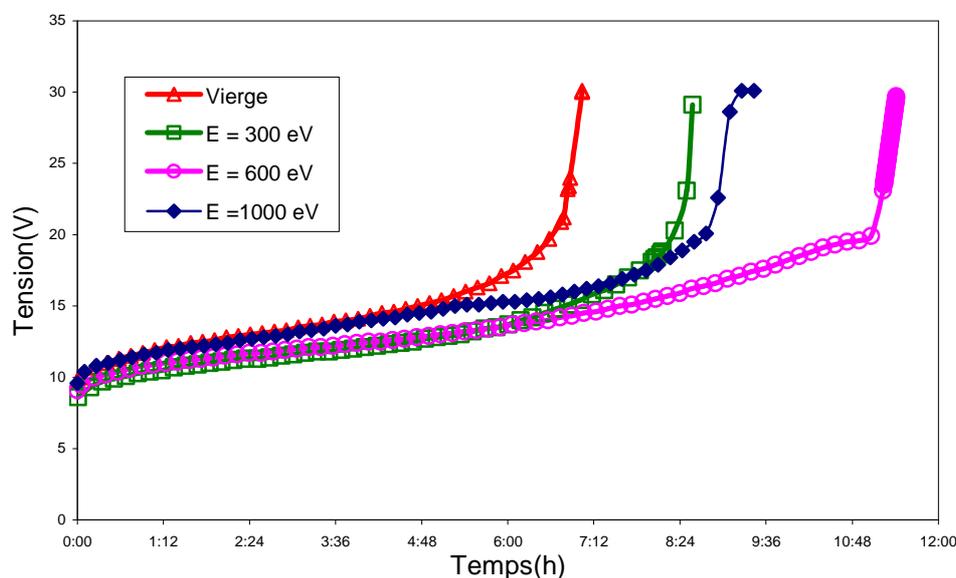


Figure 12 : Variation de tension appliquée aux diodes en fonction du temps de fonctionnement

Le phénomène de dégradation est clairement visible lors du tracé des caractéristiques $J = f(V)$ après le test de durée de vie. Lorsqu'une structure est totalement dégradée, la densité de courant qui peut augmenter jusqu'à une centaine de mA/cm^2 pendant le bon fonctionnement de la diode, chute ensuite à quelques $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après sa destruction. Ce phénomène est observé même si la tension appliquée augmente toujours.

Comme nous le constatons sur la figure 12, la tension appliquée augmente rapidement avec le temps de fonctionnement lorsque la diode n'est pas assistée. Pour les structures utilisant une couche d'Al assistée avec une énergie comprise entre 300 eV et 600 eV, la tension appliquée croît d'autant moins vite que l'énergie des ions augmente. La dégradation des structures, au cours de leur fonctionnement, est donc ralentie par l'assistance de la cathode. Si l'assistance est réalisée à 1 keV, la durée de vie des structures est plus courte que celle des diodes assistées à 600 eV. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, un phénomène de pulvérisation de la couche déposée se produit à cette énergie.

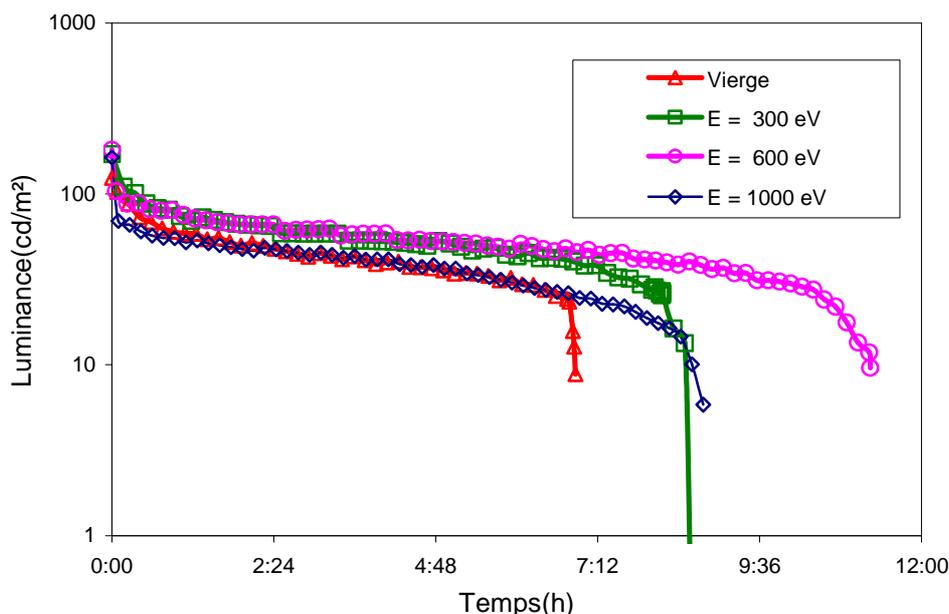


Figure 13 : Luminance visuelle en fonction du temps de fonctionnement des OLEDs

La figure 13 représente la luminance visuelle des structures en fonction du temps de fonctionnement. Comme nous l'avons observé sur la figure 12, l'assistance ionique augmente la durée de vie des structures. La durée de vie à l'air libre d'une structure classique avec une couche d'aluminium non assistée est voisine de 7 h. Elle augmente progressivement avec l'énergie du faisceau d'ions, (environ 8h30 min avec $E_i = 300$ eV jusqu'à 11h30 min lorsque $E_i = 600$ eV) puis on observe l'effet inverse lorsque l'énergie est égale à 1000 eV (environ 8h30 min).

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'aluminium. La densification est moins efficace, et les bienfaits de l'assistance sont limités. Si on augmente l'énergie des ions, les atomes de recul vont acquérir plus d'énergie et ils seront susceptibles de densifier davantage la microstructure des zones 1 et 2 de la couche d'aluminium. Il y a cependant une valeur d'énergie critique à partir de laquelle des ions argon vont être capables de traverser la couche tampon, provoquant ainsi des détériorations au niveau de la couche organique. Parallèlement à ce phénomène, les ions avec une énergie importante (1 keV) vont pouvoir pulvériser la surface du dépôt d'aluminium et créer ainsi des lacunes au sein de la couche. Ceci peut expliquer la diminution de durée de vie des structures utilisant une couche d'aluminium assistée avec des ions d'énergie égale à 1000 eV.

En observant les tracés $L = f(t)$, on remarque que toutes les courbes présentent trois phases distinctes que nous allons détailler:

- une diminution rapide de la luminance (environ 10 minutes),
- une diminution beaucoup plus lente,
- une chute très rapide de la luminance.

La chute initiale de la luminance

La figure 14 montre la décroissance rapide lors de la première phase. On remarque que, malgré la densification des microstructures, la diminution initiale de luminance est beaucoup plus élevée pour les diodes assistées que pour la diode non assistée. De plus, cette diminution est d'autant plus rapide que l'énergie des ions est importante.

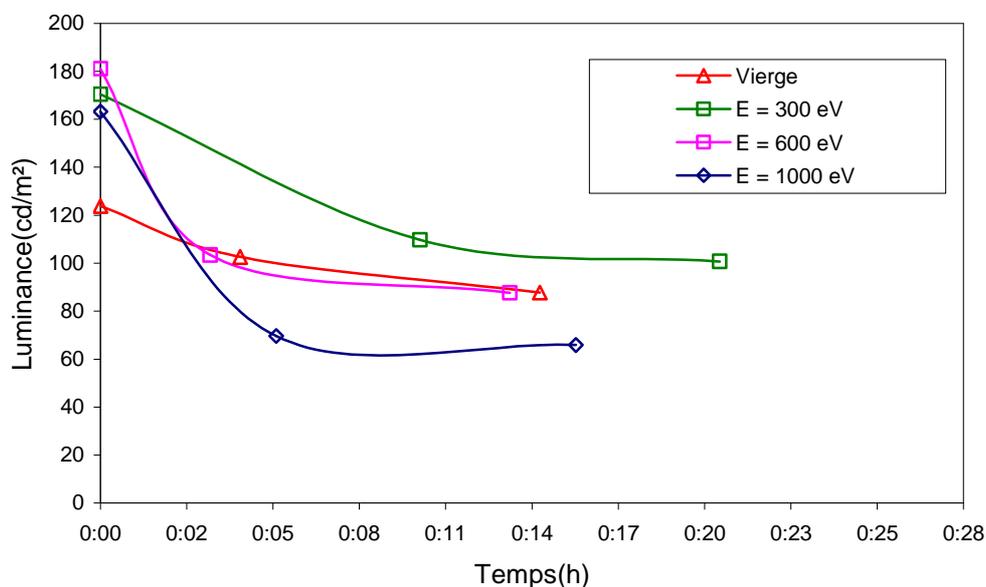


Figure 14 : La phase de diminution rapide de la luminance des diodes en fonction de l'énergie des ions argon

Pour expliquer ce comportement, différentes équipes ont développé plusieurs théories :

1. Selon le premier modèle, cette diminution est due d'une part à des réactions entre les différentes couches de l'OLED, et d'autre part à la présence d'impuretés introduites dans les dispositifs lors de leur fabrication^[5] (eau, oxygène,...). Ces différents paramètres participent à la dégradation rapide des OLEDs. La réalisation des OLEDs dans une salle blanche sous ultraviolette est un moyen de remédier à ce problème.

2. Selon le deuxième modèle ^[5], cette diminution est due à un changement d'état de la cathode et de l'interface cathode-couche organique. Ce changement est généralement induit par un recuit ou par des changements dans les propriétés de mouillage entre l'électrode et la couche organique.

3. H.C.Neitzert *et al.* ^[6] ont indiqué que cette diminution était réversible et qu'elle avait pour origine un échauffement de l'OLED lors du test de durée de vie.

Nous avons pu vérifier cette théorie au cours d'un test de durée de vie durant lequel la polarisation de la diode a été interrompue pendant 10 min (Figure 15).

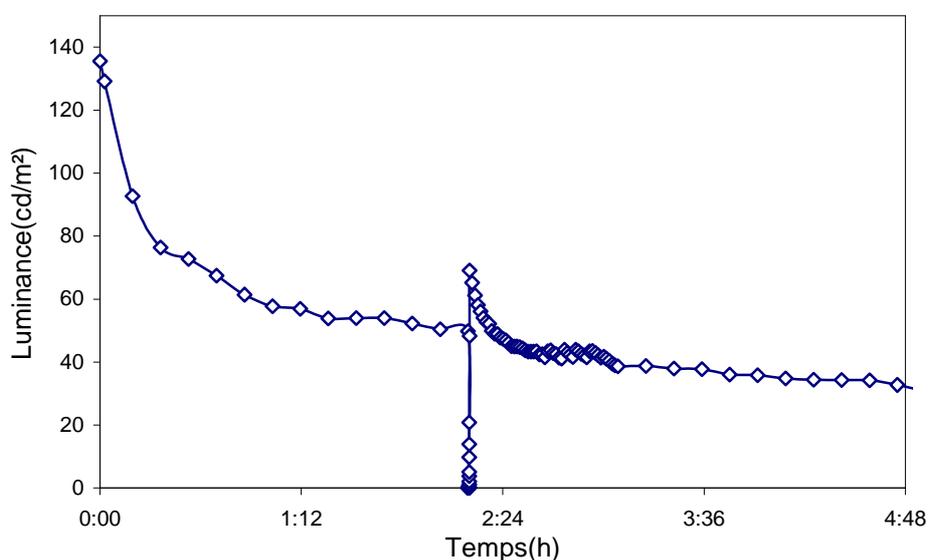


Figure 15: Luminance visuelle en fonction du temps de fonctionnement avec interruption de mesure à 2 heures pour une durée de 10 min.

Lorsque nous avons relancé le test de durée de vie, après le temps d'arrêt durant lequel la diode a « refroidi », la luminance de la structure a brutalement augmentée à 68 cd/m². Ensuite la luminance a subi une phase de diminution rapide (durant environ 8 min), avec une pente plus importante que celle observée lors de la première mise sous tension. Durant ce laps de temps, la luminance de la structure a chuté jusqu'à atteindre la valeur qu'elle avait avant l'interruption (50 cd/m²) puis sa décroissance s'est faite plus lentement : la courbe de « diminution lente » semble prolonger celle observée avant l'interruption. Cette observation a confirmé que la diminution initiale de luminance est réversible et qu'elle est due à l'échauffement des OLEDs lors de leur fonctionnement.

4. Popovic *et al.* [7] ont étudié les différents phénomènes liés à la dégradation des OLEDs. Ils ont constaté une forte réduction de la luminance durant les premières minutes du test de durée de vie associée à une augmentation rapide de la tension appliquée. Selon eux, la redistribution des ions mobiles, tels que les ions d'aluminium dans notre cas qui sont injectés depuis les électrodes pendant la fabrication des dispositifs, induit un champ électrique interne sous l'effet de l'application du champ électrique externe. Ce champ interne annule alors partiellement le champ appliqué [8]. Afin de maintenir une densité de courant constante à travers la structure, il est nécessaire d'augmenter la tension de fonctionnement, ce qui conduit à un échauffement supplémentaire de la structure. Popovic a attribué la chute de luminance aux distributions des ions mobiles qui créent des zones d'extinction de luminance dans la couche émettrice.

La théorie de Popovic est en accord avec nos observations sur les tests de durée de vie. La première phase de dégradation de nos OLEDs est plus rapide lorsque le dépôt de la cathode est assisté avec une énergie plus élevée. Dans ce cas, la pénétration des atomes de recul d'aluminium est d'autant plus importante que l'énergie des ions est plus élevée. Ainsi la distribution des atomes d'aluminium est plus importante dans la couche organique avec comme conséquence, une dégradation plus rapide des dispositifs pendant les premières minutes de test de durée de vie.

La deuxième phase de dégradation : diminution lente de la luminance

Après une phase de dégradation rapide, les OLEDs sont confrontées à un autre genre de dégradation plus lente. Cette phase peut durer de 6 heures jusqu'à 11 heures, voire même plusieurs jours selon les structures.

Deux phénomènes principaux doivent être pris en considération pour relater la décroissance de la luminance durant cette phase :

a- La présence de points noirs : comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, les points noirs correspondent à l'apparition de défauts et de zones non-émissoires sur la cathode des OLEDs.

La formation de ces points noirs est principalement due à la pénétration de l'humidité et de l'oxygène à travers des porosités engendrées par la cathode. Ces points noirs ont un effet néfaste sur la stabilité des OLEDs (Voir chapitre 1 paragraphe III.5.1).

Les travaux réalisés par S.M.Jeong *et al.*^[9] ont montré que le taux de transmission des molécules d'eau vers les couches organiques à travers une cathode d'aluminium assistée est diminué d'un facteur 5 par rapport à une cathode non assistée.

L'étude de la durée de vie de nos structures montre une amélioration de leur stabilité lorsque elles utilisent une cathode assistée.

b- Des dégradations intrinsèques : elles sont liées à la dégradation des matériaux et des couches organiques constitutifs des OLEDs. Nous détaillerons les origines de ces dégradations plus loin dans ce chapitre avec les différentes solutions proposées.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'assistance ionique entraîne une amélioration des performances des OLEDs : diminution de la tension seuil associée à un meilleur équilibre des charges. Ces deux facteurs sont des éléments clefs pour limiter la dégradation intrinsèque des couches organiques, et ainsi prolonger la durée de vie des OLEDs.

La troisième phase de la dégradation : chute drastique de la luminance

Dans cette phase, on assiste à une chute brutale de la luminance et une montée aussi rapide de la tension de polarisation jusqu'à obtenir « arrêt total » de la diode. Cette phase est identique dans toutes les OLEDs qu'elles soient assistées ou non.

Cette dégradation rapide est due à l'important échauffement des structures induit par la tension appliquée qui dépasse généralement 20 V.

L'étude sur l'influence de l'énergie des ions montre que l'utilisation de faibles énergies ($E_i < 300$ eV) ne favorise pas une densification optimale de la couche d'aluminium. Avec des énergies comprises entre 400 eV et 700 eV, la densification est plus importante, ce qui augmente la durée de vie des DELOs. Lorsque l'énergie des ions est trop importante, il se produit des dégradations au niveau du matériau qui se traduisent par une perte des propriétés du matériau, notamment de la luminance.

IV.ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ASSISTANCE IONIQUE A ENERGIE CONSTANTE ET DENSITE DE COURANT VARIABLE

L'étude AFM décrite dans le troisième chapitre a montré que la densité de courant du faisceau d'ions est un paramètre plus sensible que l'énergie des ions pour la qualité des dépôts obtenus. Nous avons réalisé une étude en fixant l'énergie de faisceau d'ions à 600 eV, et en faisant varier la densité du courant du faisceau d'ions J_i entre $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Suite aux études précédents, l'épaisseur de la zone tampon de la couche d'aluminium est fixée à 40 nm et celle de la zone assistée à 60 nm.

IV.1 CARACTERISATIONS OPTOELECTRONIQUES

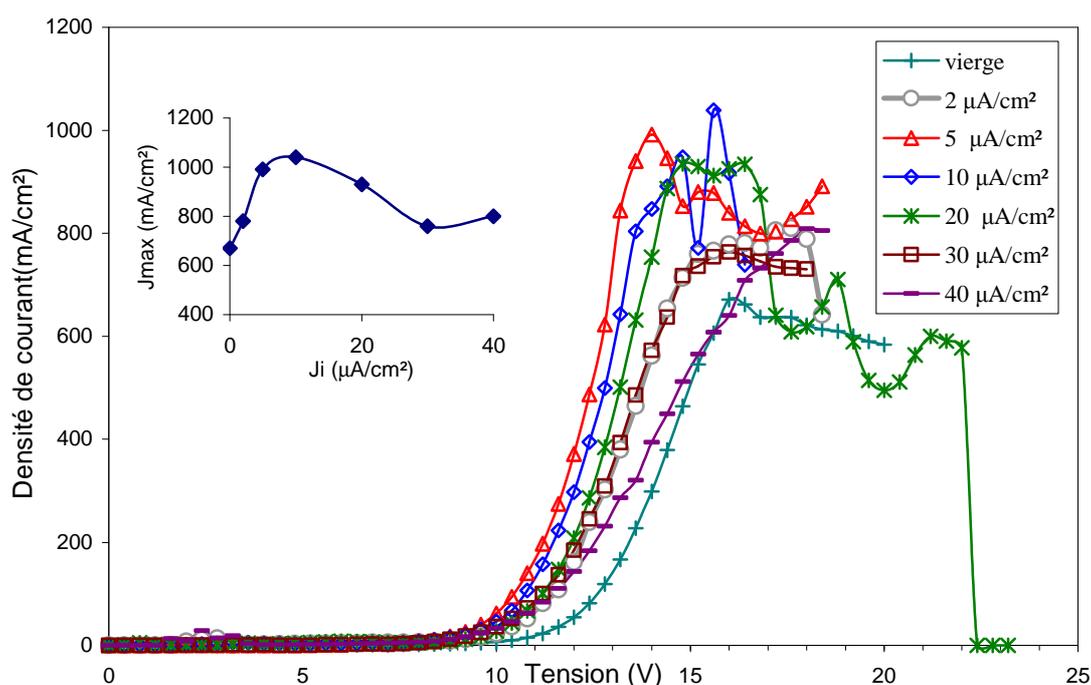


Figure 16 : Caractéristique $J=f(V)$ en fonction de la densité de courant J_i du faisceau d'ions argon ; en insert $J_{\max} = f(J_i)$.

Sur les caractéristiques $J= f(V)$ (Figure 16), on constate que l'augmentation de la densité de courant du faisceau d'ions (J_i), jusqu'à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, provoque une augmentation de la densité de courant maximum (J_{\max}) dans les structures . On observe également un décalage de la tension de seuil des structures vers les basses tensions lorsque les cathodes sont assistées.

L'étude de la luminance des structures (Figure 17) montre que la variation de J_i jusqu'à des valeurs inférieures à $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ permet d'obtenir une augmentation de la luminance maximale. On note une amélioration de la luminance crête d'un facteur 1.5 lorsque la cathode est assistée avec une densité de courant d'ions J_i comprise entre 2 et à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En revanche, lorsque celle-ci dépasse $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, on observe une chute dramatique de la luminance avec un décalage des courbes $L=f(V)$ vers les hautes tensions.

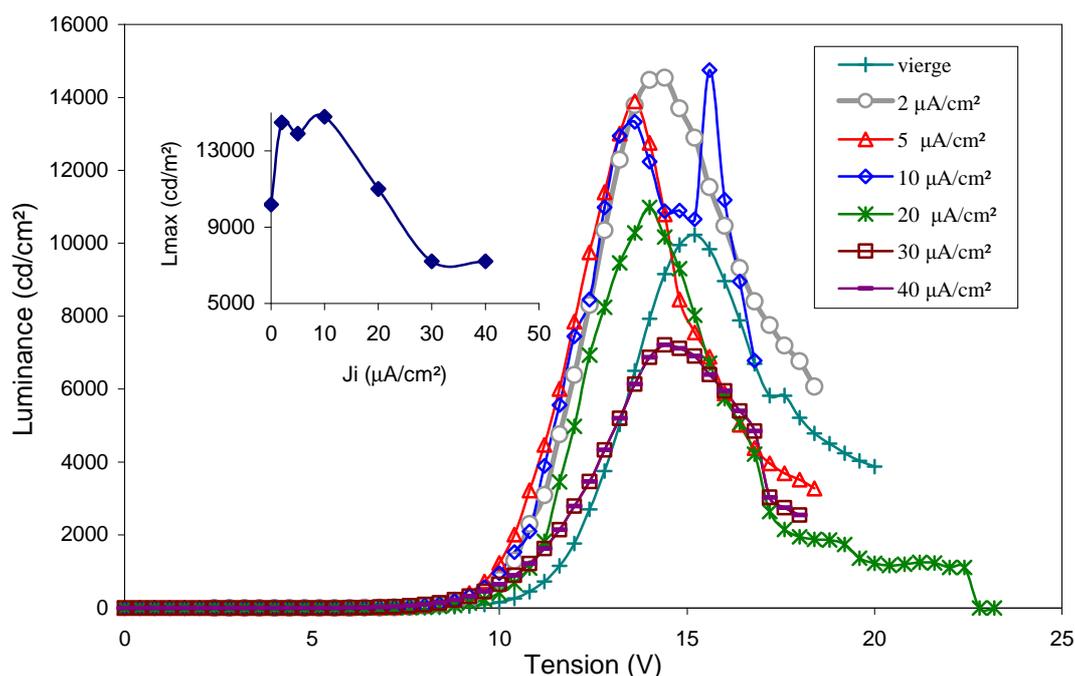


Figure 17 : Caractéristique $L=f(V)$ en fonction de la densité de courant du faisceau d'ions d'argon ; en insert $L_{max} = f(J_i)$

L'étude de ces différentes caractéristiques optoélectroniques est en parfait accord avec l'étude AFM que nous avons présentée dans le chapitre 3. Une augmentation de la densité de courant d'ions, comprise entre 0 et $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, va induire une augmentation du phénomène de densification au sein de la couche déposée. En effet, le nombre d'ions qui arrivent sur le dépôt est augmenté ce qui multiplie le nombre de collision ion-atome. Le contact cathode-couche organique est donc amélioré ce qui induit une amélioration de l'injection des porteurs de charges (J_{max} augmente) et une augmentation du nombre de recombinaison radiative (L_{max} augmente également). Si la densité de courant d'ions est supérieure à $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, il va alors se produire un phénomène de pulvérisation à la surface du dépôt qui sera d'autant plus important que le nombre d'ions arrivant à la surface sera grand et, qui va induire une dégradation de la couche d'aluminium. Les effets bénéfiques de l'assistance sont alors contrebalancés par ce

phénomène. Lorsque $J_i > 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la chute de la luminance maximale (inférieure à celle d'une diode non assistée) semble indiquer qu'il y a également une pénétration d'impuretés (atomes de recul d'Al et ions Ar^+) dans la couche organique.

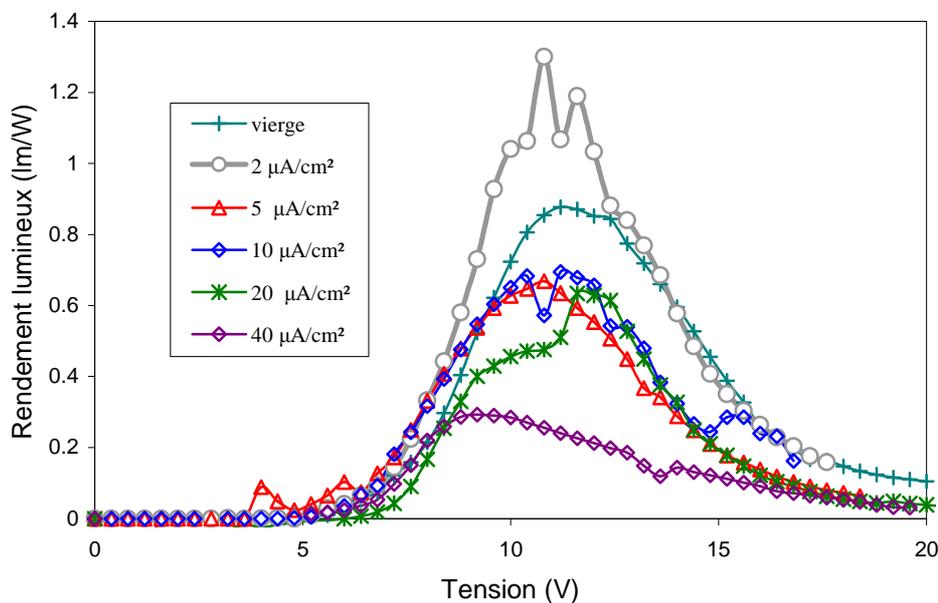


Figure 18 : Rendement lumineux des DELOs en fonction de la tension appliquée

Malgré l'amélioration de la luminance et des caractéristiques $J=f(V)$ pour les différentes structures assistées avec une faible densité de courant d'ions, le rendement lumineux n'est amélioré que lorsque $J_i = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure 18). Au delà de cette valeur, le rendement lumineux est plus faible que celui des diodes non assistées. Cette diminution est tout à fait logique ; elle est due notamment à la pénétration des atomes d'aluminium dans la couche d' Alq_3 . Malgré une amélioration de l'injection des électrons, ils jouent le rôle de centre d'extinction de la luminance et ils peuvent significativement diminuer le taux de recombinaison radiative au sein de la couche Alq_3 ^[10]. Chaque atome d'Al défini autour de lui une zone d'extinction qui s'étale dans un rayon égal à la longueur de diffusion des excitons dans l' Alq_3 (estimée à 21nm)^[11].

IV.2 ETUDE DE LA DUREE DE VIE

Le tracé de la caractéristique $L=f(t)$ (Figure 19) illustre l'intérêt d'augmenter la densité J_i de courant du faisceau d'ions afin d'améliorer la durée de vie des structure ITO (100nm)/TPD(20nm)/Alq3(60nm)/Al(100nm). s. Avec une densité $J_i = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la durée de vie de la structure est supérieure à 19h. Elle est seulement de 12 h dans le cas de l'assistance avec une densité $J_i = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et de 7h dans le cas d'une structure non assistée. Quelle que soit la valeur de J_i , l'évolution de la luminance se fait toujours en trois étapes. Les performances optoélectroniques des structures étant moins bonnes lorsque $J_i > 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, nous n'avons pas effectué de test dans ces conditions.

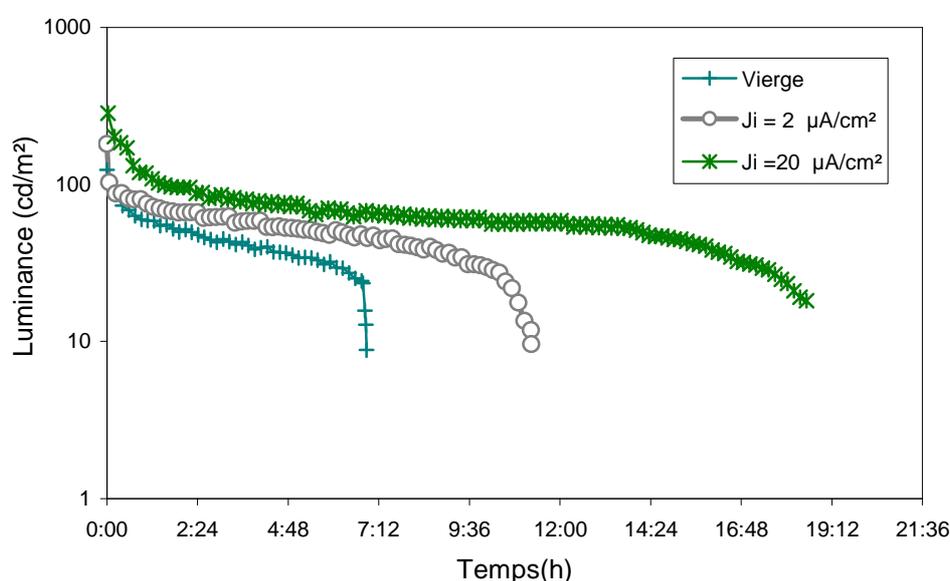


Figure 19 : Caractéristique $L=f(t)$ des diodes pour différentes valeurs de la densité J_i de courant du faisceau d'ions.

Avec la structure assistée avec une densité $J_i = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la tension croît moins vite car la diode se dégrade plus lentement lors de son fonctionnement (Figure 20). Cependant, on remarque que cette structure présente, durant les quatre premières heures, une tension de fonctionnement plus élevée que celles des autres structures. Ce phénomène est lié à la présence des atomes de recul d'aluminium dans la couche d'Alq3 qui créent un champ électrique interne opposé au champ appliqué. Dans ces conditions, il est nécessaire d'appliquer une tension plus importante aux bornes des diodes pour maintenir une intensité de courant constante pendant le test (voir paragraphe II.2).

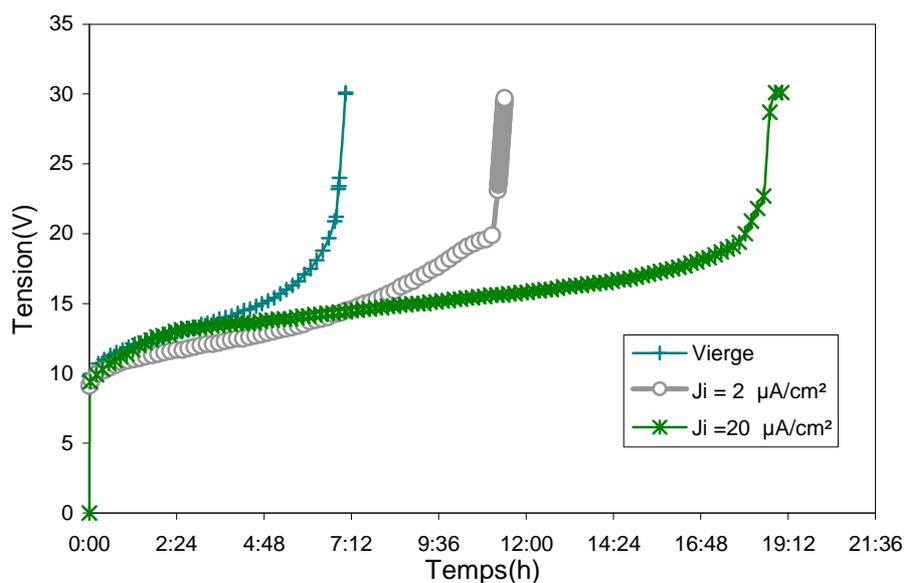


Figure 20 : Caractéristique $V=f(t)$ des diodes en fonction de la densité de courant du faisceau d'ions.

L'augmentation de durée de vie des OLEDs est toujours liée aux modifications structurales de la couche déposée avec une assistance ionique : plus la densité des ions est importante, plus la densification de la cathode est efficace. La durée de vie des structures augmente d'un facteur 3 lorsque $J_i = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Les travaux réalisés par Antony *et al.* [2] au sein du laboratoire ont montré que l'assistance des dépôts organiques donne des résultats optimaux avec des ions de faible taille. Afin de limiter la détérioration des matériaux organiques liée à la pénétration des ions énergétiques dans les couches organiques, nous avons assisté le dépôt de certaines cathodes de nos structures avec des ions azote qui ont une masse atomique qui est 2.8 fois plus petite que celle des ions argon.

V. ASSISTANCE IONIQUE DE LA CATHODE DES OLEDs AVEC UN FAISCEAU D'IONS AZOTE

V.1 CARACTERISTIQUES OPTOELECTRONIQUES

Les paramètres du faisceau d'ions utilisés dans cette étude sont les suivants :

- énergie des ions : 600 eV
- densité de courant de faisceau : $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
- Angle d'incidence du faisceau : 30° .

Comme lors de l'étude avec les ions argon, l'assistance ionique avec de l'azote a été réalisée uniquement lors du dépôt de la zone 2 (60 nm d'épaisseur), avec la zone 1 utilisée comme couche tampon (40 nm d'épaisseur).

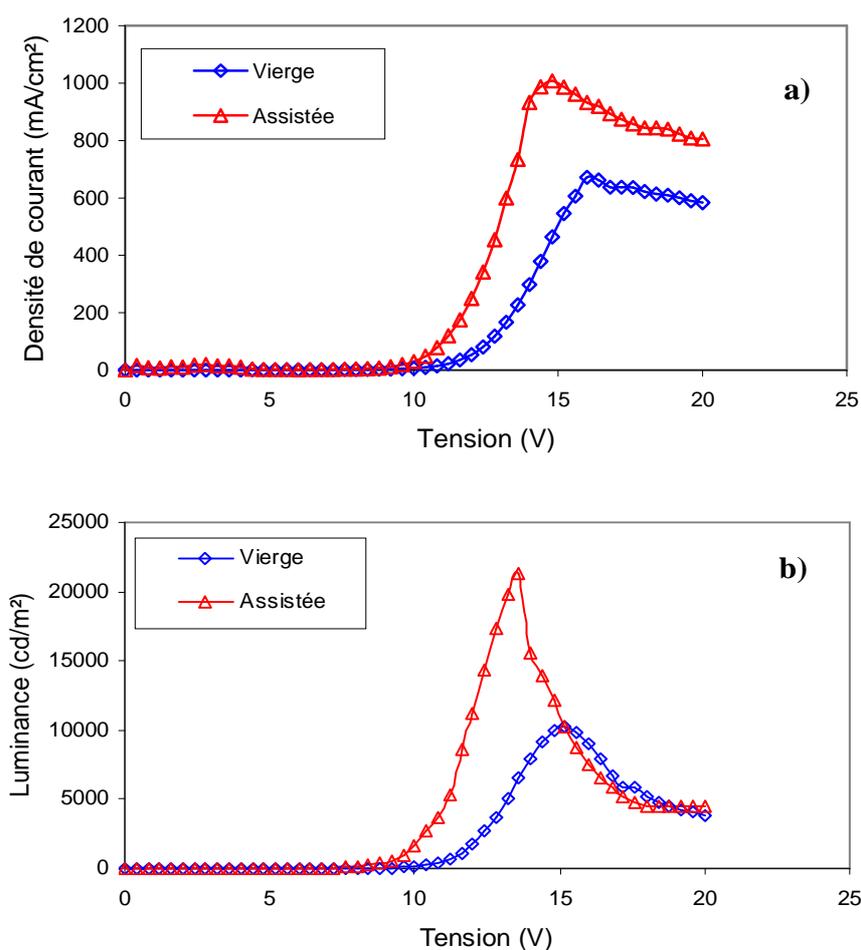


Figure 21 : influence de l'assistance avec un faisceau d'ions d'azote sur les caractéristiques : a) $J=f(V)$ et b) $L=f(V)$.

Les caractéristiques $J = f(V)$ des structures présentent une évolution identique à celles obtenues avec l'assistance à l'argon (figure 21-a). Un léger décalage de la tension seuil (de 1.5 V) vers les basses tensions indique que l'injection des porteurs de charge est meilleure dans le cas de la structure assistée. La densité de courant maximale est également améliorée : 1000 mA/cm² au lieu de 670 mA/cm² dans une OLED non assistée.

Plus importante est l'amélioration de la caractéristique $L = f(V)$ (figure 21-b) de la structure assistée. La luminance maximale de la structure est multipliée par 2 par rapport à la valeur obtenue avec une OLED non assistée. Cette amélioration des performances de nos structures est due, comme nous avons indiqué dans le cas de l'utilisation des ions d'argon, à une diminution du taux de porosité dans la cathode.

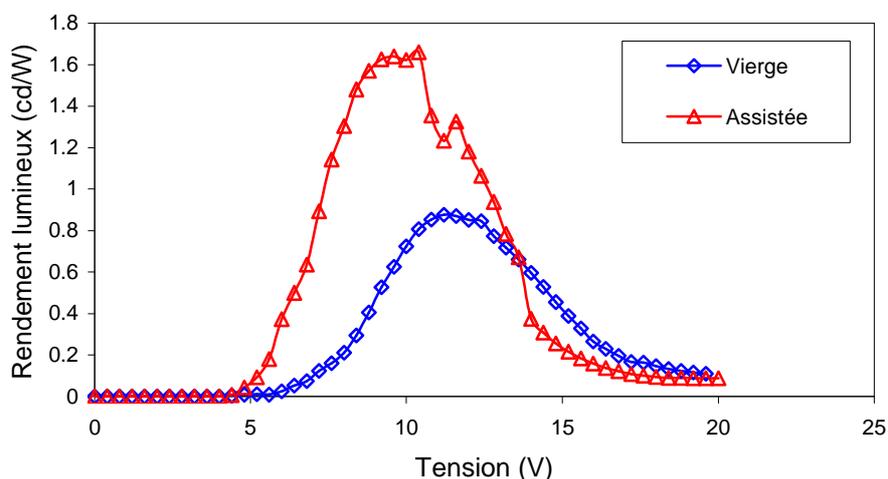


Figure 22 : influence de l'assistance avec un faisceau d'ions d'azote sur les caractéristiques $R = f(V)$

Le tracé du rendement lumineux confirme les bienfaits de l'assistance à l'azote : le rendement lumineux maximal est multiplié par 2, ce qui indique qu'il y a un meilleur équilibre des charges au sein de la structure assistée.

Pour illustrer l'effet de la taille des ions du faisceau d'assistance, nous avons représenté sur les figures 23 et 24, les caractéristiques optoélectroniques de deux structures : une assistée à l'aide d'un faisceau d'ions argon et l'autre assistée à l'aide d'un faisceau d'ions azote.

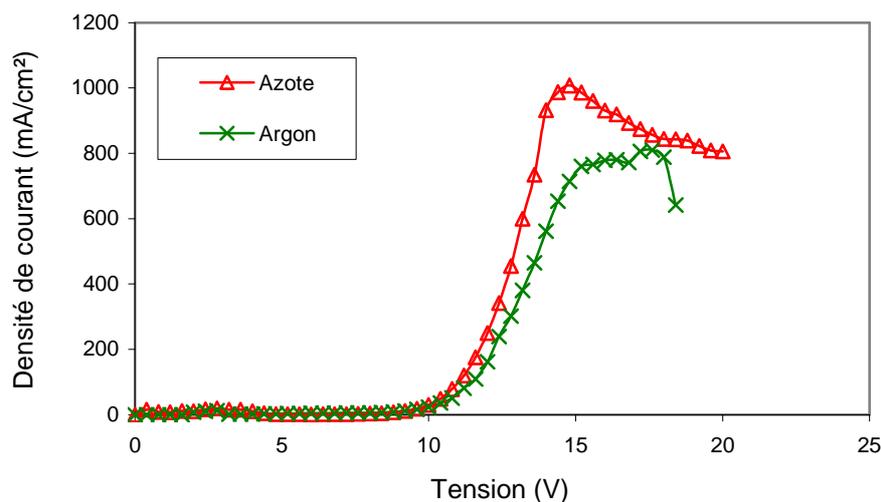


Figure 23 : Tracés comparatifs des caractéristiques $J=f(V)$ des structures en fonction de la nature des ions utilisés

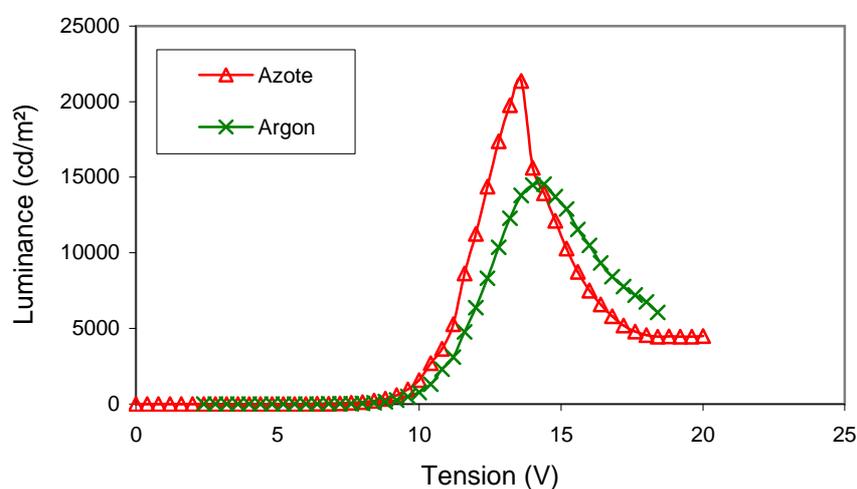


Figure 24 : Tracés comparatifs des caractéristiques $L=f(V)$ des structures en fonction de la nature des ions utilisés

L'utilisation des ions azote pour l'assistance de la cathode donne de meilleures caractéristiques optoélectroniques que l'assistance à l'argon. Les tensions seuil sont identiques mais la densité de courant maximale est plus importante avec l'assistance à l'azote (Figure 23). De même, la tension d'allumage et la luminance maximale (figure 24) sont respectivement abaissée de 1 V et améliorée de 48 % lorsque les ions N^+ sont utilisés. Ces améliorations sont probablement liées en partie à la taille des ions N^+ . De masse plus faible que les ions Ar^+ , les ions N^+ vont moins pénétrer dans les couches d'Aluminium et d'Alq₃. Pour la même raison, les atomes de recul issus des collisions ions-atomes vont également moins pénétrer dans les couches déposées et notamment dans la couche organique. Il y a toujours un phénomène de densification au niveau de la cathode (amélioration de l'injection

des porteurs de charge) mais comme nous l'avons constaté au paragraphe -II- la présence d'une quantité d'impuretés moindre au sein de la couche organique va contribuer à l'augmentation du nombre de recombinaison radiative.

V.2 ÉTUDE DE LA DUREE DE VIE

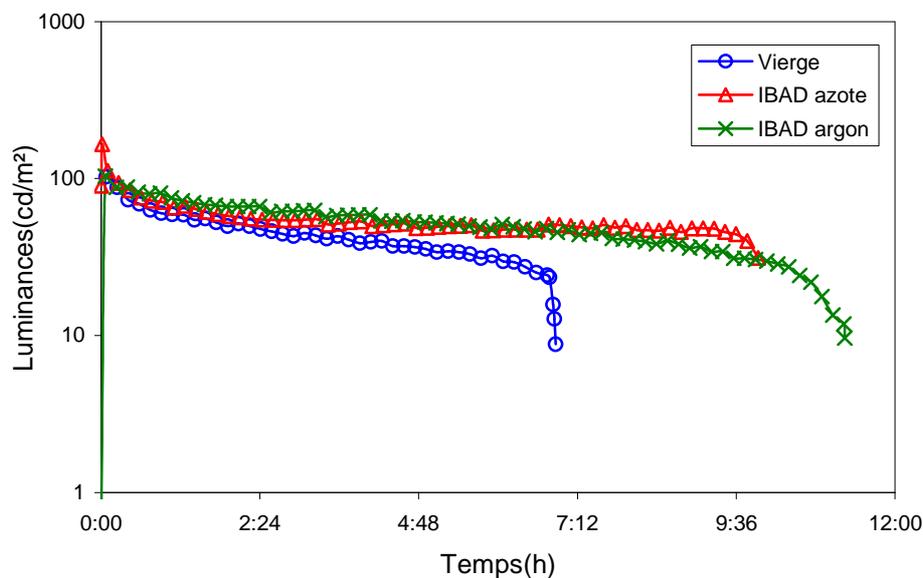


Figure 25 : Tracés comparatifs des caractéristiques $L=f(t)$ des structures en fonction de la nature des ions utilisés pour l'assistance

Malgré l'amélioration des caractéristiques optoélectroniques des structures réalisées avec une cathode assisté par un faisceau d'ions d'azote, nous constatons que leur durée de vie est légèrement diminuée par rapport à celle d'une structure réalisées avec un faisceau d'ions d'argon (Figure 25). Ce phénomène peut être attribué à une légère diminution de la densification de la microstructure lorsque nous avons utilisé des ions de taille plus petite.

Nous avons montré dans le paragraphe III que la densification induite par l'assistance ionique avec une densité de courant d'ions de l'ordre de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, n'est pas suffisante pour améliorer d'une manière notable la durée de vie des dispositifs. Malheureusement pour des raisons techniques, nous n'avons pas pu réaliser d'autres structures assistées à l'azote avec des densités de courant d'ions supérieures à $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. De même, Antony *et al* ^[2] ont réalisé des assistances ioniques avec de l'Hélium bien qu'il soit possible d'obtenir un faisceau d'ions He^+ en utilisant un autre système expérimental d'une source ECR, avec la source Kaufman que nous avons utilisée, la pression de travail ($5 \cdot 10^{-4}$ mbar) requise pour la fonctionnement de

la source d'ions est trop importante pour que la source d'évaporation (ADDON) puisse fonctionner convenablement.

VI. ASSISTANCE IONIQUE AVEC UN ANGLE D'INCIDENCE DE 45°

Les simulations réalisées avec le logiciel SRIM (chapitre 3) ont montré que des valeurs d'angle d'incidence du faisceau d'ions comprises entre 30° et 45° devraient permettre d'obtenir les meilleurs résultats en IBAD. Nous avons donc réalisé une étude en utilisant un faisceau d'ions Ar⁺ ayant une incidence de 45°.

VI.1 CARACTERISATIONS OPTOELECTRONIQUES

Afin de réaliser cette étude, nous avons élaboré une série d'échantillons en faisant varier la densité de courant du faisceau d'ions de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nous avons choisi de faire varier ce paramètre car les études précédentes ont montré qu'il joue un rôle important. L'énergie des ions est fixée à 600 eV et, la cathode est toujours composée de deux couches, une zone tampon et une zone assistée respectivement de 40 nm et de 60 nm d'épaisseur.

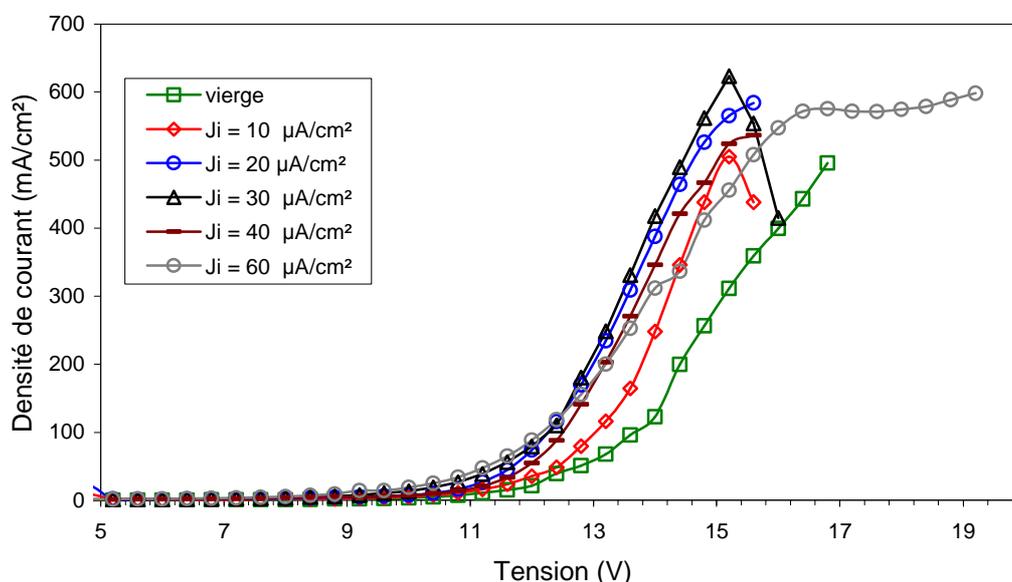


Figure 26 : Caractéristiques $J=f(V)$ des structures assistées avec un angle d'incidence de faisceau d'ions de 45°.

Par rapport à la structure vierge, on observe une légère diminution de la tension seuil (environ 1 V) lorsque la densité de courant du faisceau d'ions J_i est supérieure à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure 26). La densité de courant maximale reste pratiquement invariante pour toutes les structures réalisées.

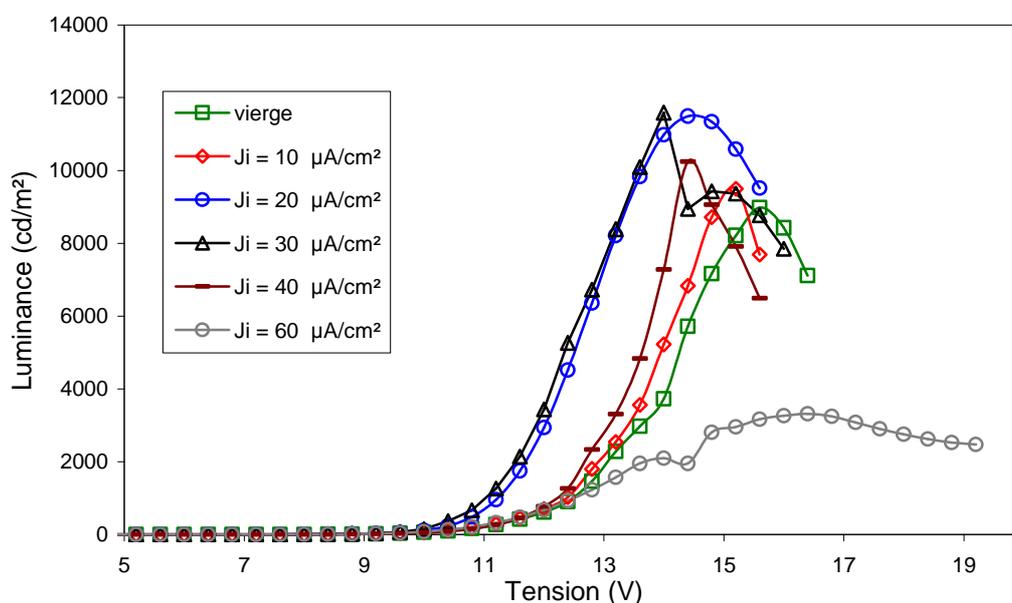


Figure 27 : Caractéristiques $L = f(V)$ des structures assistées avec un angle d'incidence de faisceau d'ions de 45° .

La luminance crête augmente lorsque la densité de courant croît de 0 à $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, puis elle décroît pour atteindre une valeur très inférieure à celle obtenue avec une OLED non assistée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus au paragraphe III : la densification de la couche d'Aluminium améliore les performances des OLEDs. Cependant, au delà d'une certaine valeur de J_i , un plus grand nombre d'atomes d'Al et d'ions Ar^+ doivent diffuser au sein des couches organiques. Les atomes d'Al améliorent l'injection des porteurs mais, comme les ions Ar^+ , ils jouent également le rôle de sites d'extinction. Avec $J_i > 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la luminance des structures diminue donc malgré une quantité de porteurs injectés supérieure.

Les variations du rendement en fonction de la densité de courant confirment que la pénétration des atomes de recul et des ions dans la couche organique (lorsque J_i est supérieur à $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) est fortement préjudiciable aux performances des OLEDs (Figure 28). L'augmentation du rendement lorsque l'assistance est réalisée avec une densité J_i inférieure ou égale à $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ indique un meilleur équilibre des charge dans la structure.

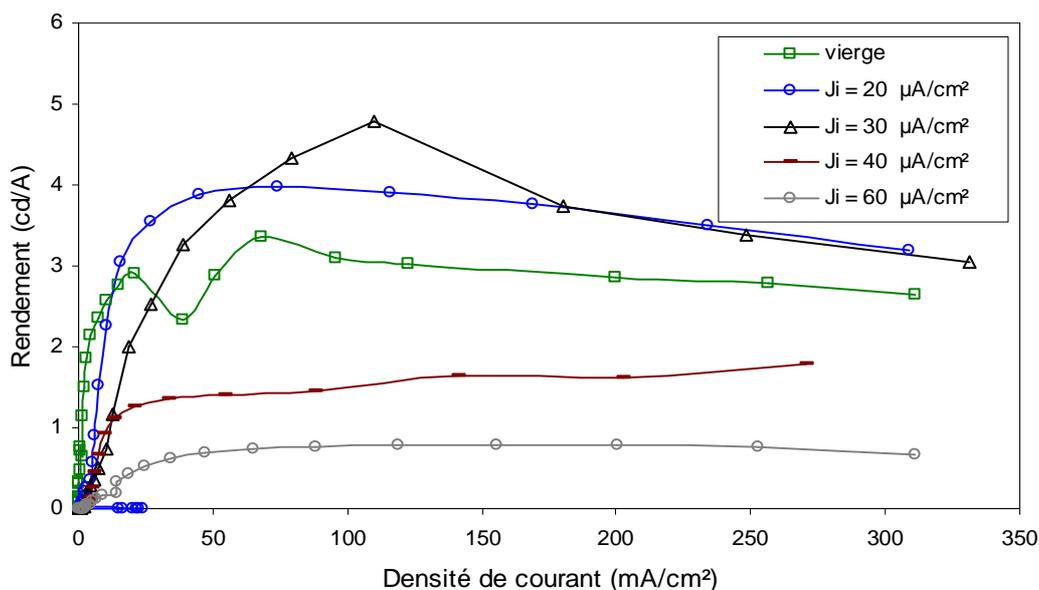


Figure 28 : Caractéristiques $R = f(J)$ des structures assistées avec un angle d'incidence de faisceau d'ions de 45° .

On retrouve des résultats similaires à ceux obtenus avec un angle d'incidence de 30° . Il y a toutefois une différence importante : avec un angle d'incidence de 30° , les performances des OLEDs déclinent lorsque J_i est supérieur à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Lorsque l'angle d'incidence est de 45° , cette valeur limite de J_i est supérieure à $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ce résultat est logique car des ions qui arrivent avec une incidence plus grande, vont avoir plus de difficulté à traverser la couche tampon sans entrer en collision avec un atome. Il est donc possible, avec un angle d'incidence plus grand, d'utiliser une densité de courant d'ions plus importante sans risquer de dégrader les couches organiques. Nous détaillerons ce phénomène au paragraphe VI.3.

VI.2 ÉTUDE DE LA DURÉE DE VIE

Nous avons réalisé une étude de durée de vie de différentes structures en faisant varier la densité de courant du faisceau d'ions de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. L'énergie des ions est de 600 eV et la cathode est composée de deux couches : zone tampon et zone assistée respectivement de 40 nm et de 60 nm d'épaisseur.

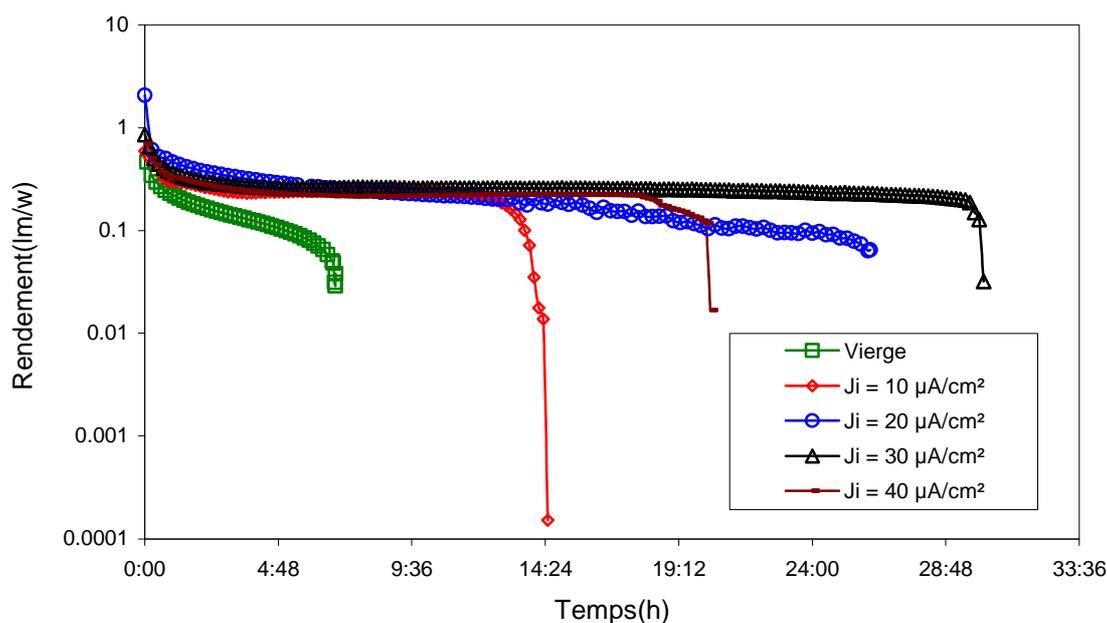


Figure 29 : Rendement visuel en fonction du temps de fonctionnement des DELOs pour différentes valeurs de densité de courant d'ions

Comme dans l'étude précédente (avec l'angle d'incidence du faisceau d'ions de 30°), on constate que la luminance initiale chute très vite pour toutes les diodes. Cette décroissance est ensuite plus lente jusqu'à la troisième phase de dégradation rapide où la diode est totalement dégradée au bout de quelques minutes.

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 29). L'assistance du dépôt de la cathode d'aluminium avec des densités de courant de faisceau d'ions supérieures à $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nous a permis d'obtenir une durée de vie de la structure plus importante ; celle-ci a dépassée 30 h dans le cas d'une assistance avec une densité d'ions J_i de l'ordre de $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ contre 7h dans le cas d'une diode non assistée. L'assistance avec une densité de courant J_i élevée permet d'augmenter l'énergie cédée par les ions énergétiques aux atomes de recul d'aluminium et permet ainsi d'obtenir une meilleure densification de la cathode. Pour des densités de courant J_i supérieures ou égales à $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, les phénomènes de pulvérisation induits par un trop grand nombre d'ions arrivant sur la couche déposée altèrent la densification de la cathode et réduisent la durée de vie des OLEDs.

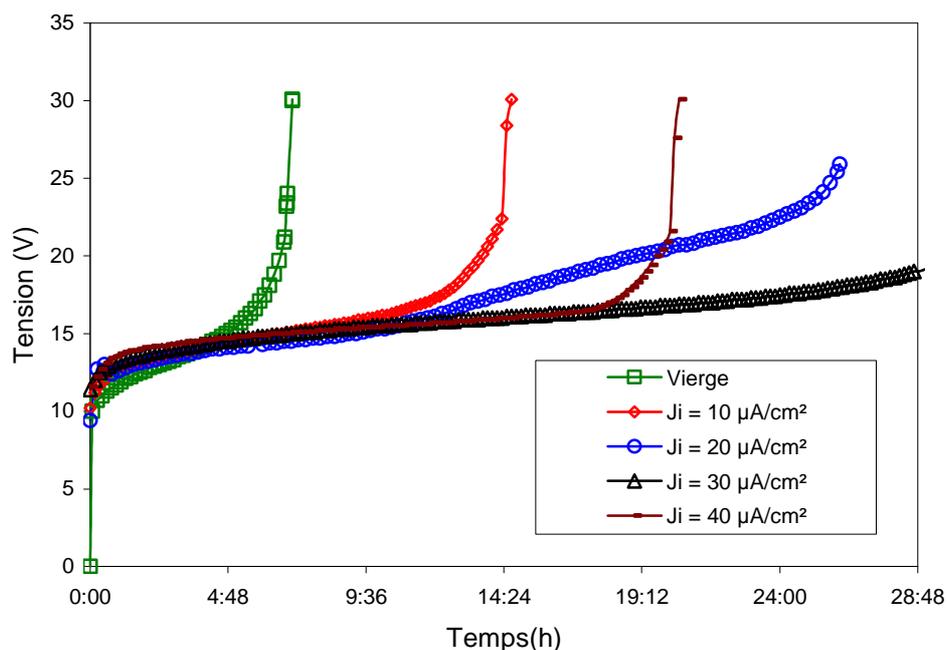


Figure 30 : Caractéristiques $V=f(t)$ pour différentes valeurs de densité d'ions

La figure 30 montre que la tension appliquée à une structure croît lentement lorsque la cathode a été assistée avec $J_i = 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Pour ces conditions de dépôts, la densification semble donc excellente car le dispositif est très stable dans le temps.

VI.3 INFLUENCE DE L'ANGLE D'INCIDENCE SUR LES CARACTERISTIQUES OPTOELECTRONIQUES

Pour mettre en évidence l'influence de l'angle d'incidence sur les caractéristiques optoélectroniques, nous avons réalisé une étude comparative avec des structures réalisées de façon identique mais avec un faisceau d'ion dont l'angle d'incidence varie. Cette étude a été réalisée à partir des résultats obtenus avec un angle d'incidence de faisceau d'ions de 30° , et ceux obtenus avec un angle d'incidence 45° . Nous avons comparé deux structures ayant les valeurs de J_i suivantes : $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Comme nous le constatons sur la figure 31-a, la structure réalisée avec un angle d'incidence de 30° offre une meilleure caractéristique $L=f(V)$ lorsque J_i est faible. Ceci est dû au fait que les ions qui arrivent avec un grand angle d'incidence assistent la densification sur

une moindre profondeur, et les bienfaits entraînés par l'utilisation de faisceaux d'ions sont limités à la surface de la couche d'aluminium assistée.

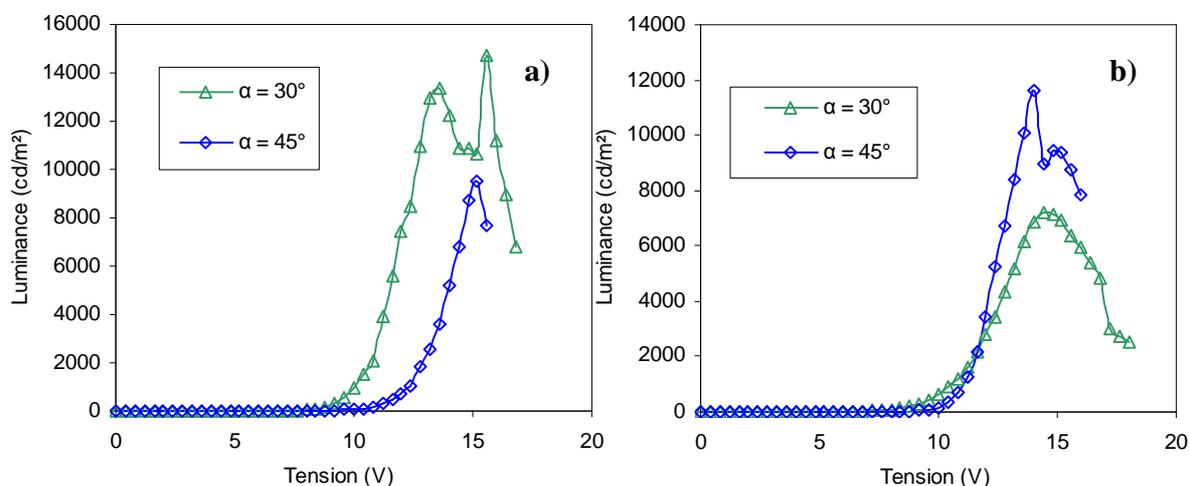


Figure 31: Caractéristiques $L=f(V)$ des diodes assistées avec différents angles d'incidence du faisceau pour une densité de courant d'ions : a) $J_i=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, b) $J_i=30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Cependant on observe un effet inverse lorsque l'assistance est réalisée avec une densité J_i plus importante (Figure 31-b). Dans ce cas, l'augmentation de l'angle d'incidence permet une augmentation des performances de la structure. Nous avons attribué cette amélioration à une diminution du taux de pénétration des ions argon dans la couche d'Alq3. En effet, nous avons indiqué dans les chapitres précédents que le dépôt d'une couche d'aluminium évaporée sans assistance présente une microstructure colonnaire voisine de la normale au substrat. Ces colonnes laissent souvent entre elles des espaces vides et, dans le cas d'incidence faible (30°), ces espaces vides forment des chemins préférentiels pour les ions énergétiques afin de traverser la couche tampon jusqu'à la couche d'Alq3. Il y a alors altération des performances des structures dans ce cas.

Après avoir optimisé l'assistance du dépôt de la cathode en étudiant les différents paramètres d'un faisceau d'ions argon, nous allons, dans les paragraphes qui suivent, optimiser le transport et l'injection des charges dans nos structures afin de limiter les phénomènes de dégradation intrinsèques liés à la détérioration des couches organiques.

VII. OPTIMISATION DE LA STRUCTURE DES OLEDS

VII.1 OPTIMISATION DE L'INJECTION ET DU TRANSPORT DES TROUS

VII.1.1 Insertion d'une couche de PEDOT-PSS

Pour diminuer la tension de fonctionnement de nos structures, nous avons inséré une couche de poly(éthylène dioxythiophène) (PEDOT-PSS) entre l'anode en ITO et la couche de TPD. Le PEDOT-PSS permet également de lisser la surface de l'ITO, et ainsi de réduire les risques de court-circuits. Ces améliorations sont à priori susceptibles de prolonger la durée de vie des structures ^[12].

Le PEDOT est déposé, à partir d'une suspension aqueuse, à la tournette et à l'air libre. L'épaisseur de la couche est voisine de 30 nm.

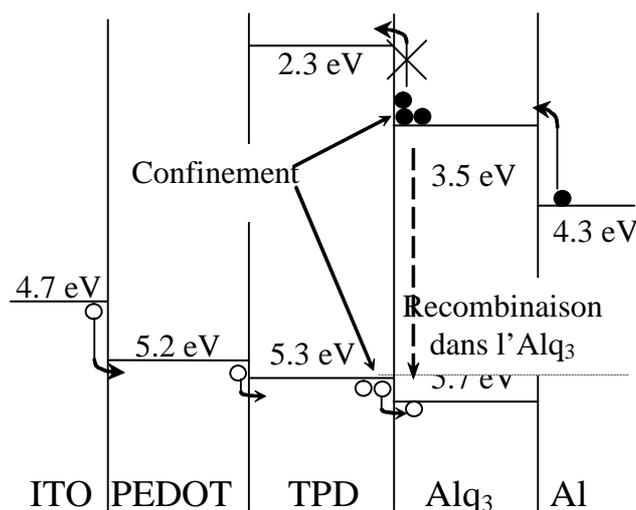


Figure 32 : Schéma de bandes des structures ITO/PEDOT-PSS/TPD/Alq3/Al.

Sur le schéma de bandes de la structure ITO/PEDOT-PSS/TPD/Alq3/Al (Figure 32), on observe que le PEDOT-PSS assure une meilleure injection des porteurs grâce à une diminution de la barrière de potentiel à l'interface ITO/PEDOT-PSS.

D'après l'étude bibliographique, nous pouvons nous attendre à une amélioration de la durée de vie pour deux raisons :

- L'abaissement de la tension de fonctionnement qui entraîne une réduction de l'échauffement durant la fonctionnement de la diode,

- Le PEDOT-PSS sert de couche protectrice à la couche émissive. En effet, la dégradation intrinsèque des OLEDs est due notamment à la diffusion de particules d'indium depuis l'ITO vers les couches organiques^[13]. La couche de PEDOT-PSS empêche ces impuretés de passer vers les couches organiques, et la stabilité des dispositifs est améliorée.

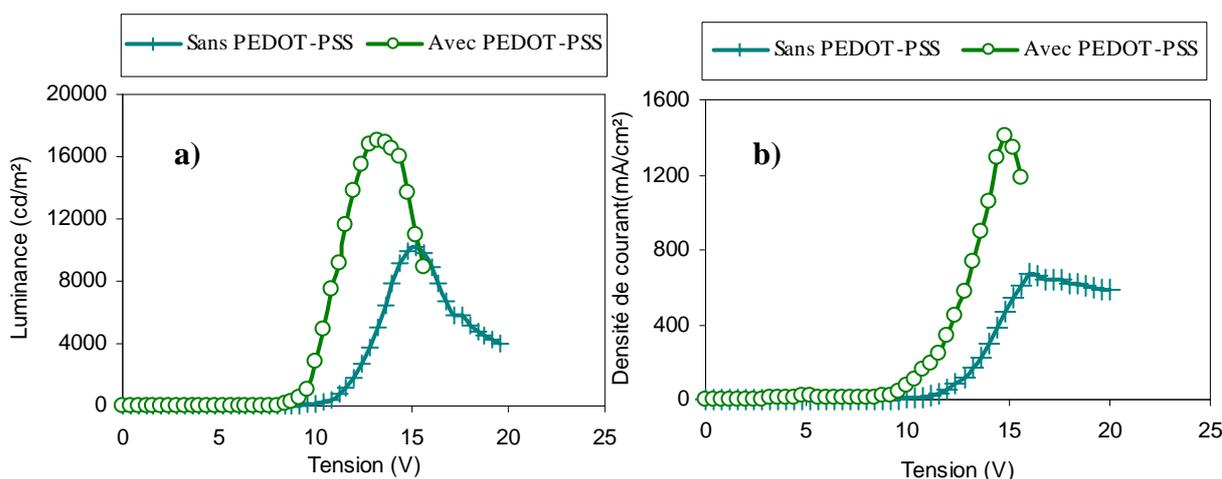


Figure 33 : Influence de l'insertion d'une couche de PEDOT-PSS sur les Caractéristiques $L = f(V)$ et $J = f(V)$.

L'insertion d'une couche de PEDOT-PSS améliore sensiblement les performances de la structure (Figure 33). La tension d'allumage est réduite de 1 V et la luminance est augmentée de 66 %. De plus, cette luminance maximale est atteinte avec une tension appliquée plus faible : $V_{L_{\max}} = 13.2$ V au lieu de 15.2 V pour une structure sans PEDOT-PSS. La réduction de la hauteur de la barrière de potentiel entre l'anode et les couches organiques permet d'expliquer ce décalage : l'injection des trous est meilleure, ce qui permet d'augmenter le nombre de porteurs de charges au sein des couches organiques et, ainsi d'augmenter le nombre de recombinaison radiative. L'augmentation du nombre de trous, due à une meilleure injection, est clairement visible sur la figure 33-b puisque la densité de courant maximale est améliorée de 112 % tandis que la tension seuil est réduite de 1 V. Ces améliorations permettent de multiplier le rendement lumineux par un facteur 1.5 (Figure 34).

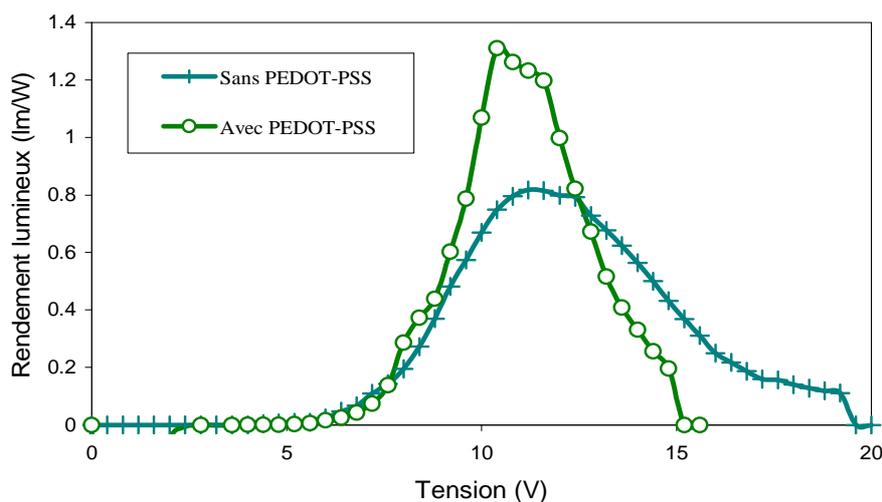


Figure 34 : Influence de l'insertion d'une couche de PEDOT sur les Caractéristiques $R=f(V)$.

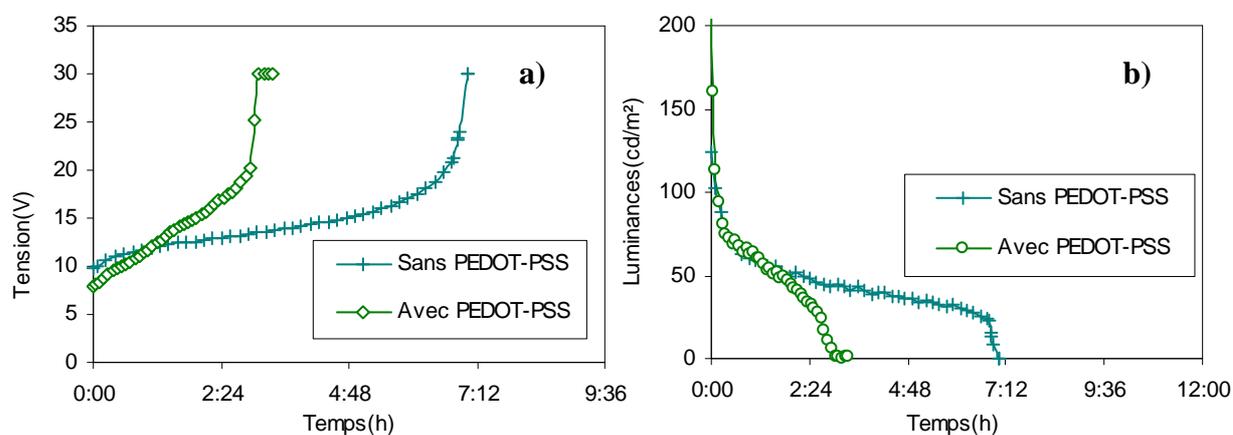


Figure 35 : Influence de l'insertion d'une couche PEDOT-PSS sur les caractéristiques $L=f(t)$ et $V=f(t)$.

Malgré l'amélioration des performances optoélectroniques, la structure réalisée avec une couche de PEDOT-PSS se dégrade très vite (3h). Il y a une montée rapide en tension de fonctionnement accompagnée d'une chute drastique de la luminance. Nous avons attribué cette dégradation à deux phénomènes distincts :

- La couche de PEDOT-PSS a été déposée à l'air libre et il est possible que des impuretés (H_2O , O_2 ...) aient été piégées à la surface de la couche de PEDOT-PSS lors du transport des substrats vers le bâti d'évaporation des couches organiques. Ces impuretés vont alors favoriser la création de points noirs dans les structures pendant leur fonctionnement.
- Aziz *et al.* [voir chapitre 1] ont reporté que le rendement de photoluminescence d'Alq3 diminue de 55% après avoir été soumis à un courant de « trous » de 50 mA/cm^2 durant

50 h. La couche de PEDOT-PSS favorisant l'injection des trous et l'instabilité, des espèces cationiques dans la couche d'Alq3 peuvent être à l'origine de la réduction de la durée de vie des structures.

C'est pour ces raisons que nous n'avons pas utilisé de couche de PEDOT-PSS pour la suite de nos travaux.

VII.1.2 Etude d'une structure ITO/TPD/BCP/ALQ3/Al

Il a également été reporté que la mobilité des trous dans le TPD est supérieure de 2 ordres de grandeur à la mobilité des électrons dans l'Alq3^[14]. Dans nos structures, les trous vont donc être transportés plus facilement à l'interface TPD/Alq3 pour ensuite être injectés dans la couche d'Alq3^[15], créant ainsi des cations Alq3⁺ instables à l'interface. La longueur de pénétration des trous dans le volume d'Alq3 augmente proportionnellement avec le champ électrique. Dans ce cas, si le champ appliqué augmente, alors la distribution des cations s'étend dans le volume^[16] et la dégradation des structures s'accélère.

Pour résoudre ce problème, nous avons inséré une couche de bathocuproïne (BCP) entre la couche de transport de trous (TPD) et la couche émettrice (Alq3). Le BCP est utilisé comme couche de blocage des trous afin de confiner ces derniers et d'augmenter leur recombinaison avec les électrons dans la couche émissive. Dans nos structures, nous avons inséré une fine couche de BCP afin d'introduire une barrière de potentiel à l'interface TPD/BCP (Figure 36) pour réduire le taux d'injection des trous vers la couche d'Alq3, et ainsi limiter la création de cations Alq3⁺.

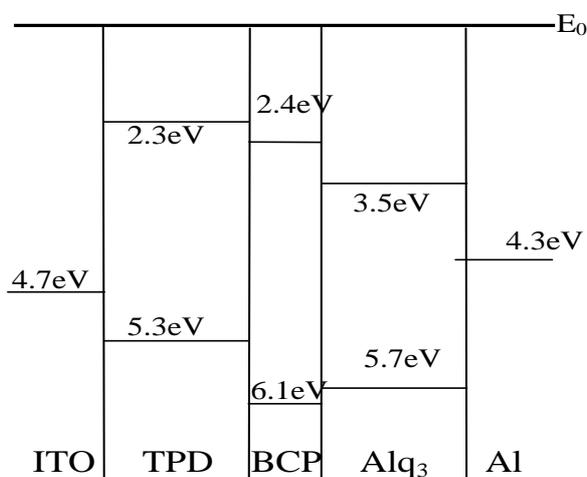


Figure 36 : Schéma de bandes des structures ITO/TPD/BCP/Alq3/Al

VII.1.2.a Caractéristiques optoélectroniques

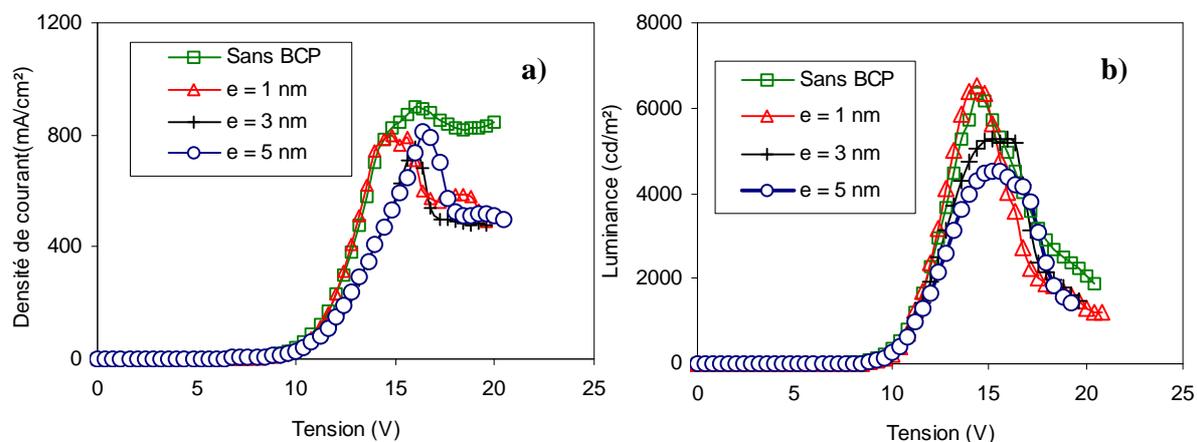


Figure 37 : Effet de l'épaisseur de BCP sur les caractéristiques $J=f(V)$ et $L=f(V)$.

La figure 37-a représente les caractéristiques densité de courant en fonction de la tension appliquée pour 4 épaisseurs de BCP: 0, 1 nm, 3 nm et 5 nm. Les épaisseurs de TPD et Alq3 sont respectivement égales à 20 nm et à 60 nm. L'insertion d'une couche de BCP réduit faiblement la densité de courant maximale dans les OLEDs. De plus, la tension seuil des structures augmente légèrement avec l'épaisseur de la couche de BCP : la couche de BCP diminue donc bien le courant de trous au niveau des structures.

Sur la figure 37-b, la luminance est représentée en fonction de la tension pour différentes épaisseurs de BCP. Là aussi il y a une faible diminution de la luminance maximale des structures, qui est d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche de BCP est grande. Ce résultat confirme que la densité de trous qui traverse la couche de BCP est d'autant plus faible que l'épaisseur de BCP est élevée. Dans ce cas, une partie des trous sont bloqués avant de traverser la couche de BCP et le nombre de recombinaisons radiatives diminue.

Le tracé du rendement en fonction de la tension (Figure 38) montre que le rendement des structures croît lorsque la couche de BCP a une épaisseur croissante comprise entre 0 et 3 nm. Au delà de cette valeur, le rendement diminue si on continue d'augmenter l'épaisseur de la couche de BCP. Il y a bien une amélioration de l'équilibre entre charges positives et charges négatives lorsque la couche de BCP a une épaisseur de 3 nm. Au delà de cette épaisseur, plusieurs phénomènes peuvent contribuer à limiter l'efficacité des OLEDs :

- L'augmentation de la tension seuil impose d'augmenter la tension appliquée pour obtenir la même luminance, et donc d'augmenter l'échauffement durant la fonctionnement des structures (risques de dégradation intrinsèque).
- Une couche de BCP épaisse est susceptible de bloquer totalement le passage de trous vers la couche d'Alq3. Dans ce cas, l'émission de la couche d'Alq3 sera réduite et seule la couche de TPD sera émettrice dans le bleu.

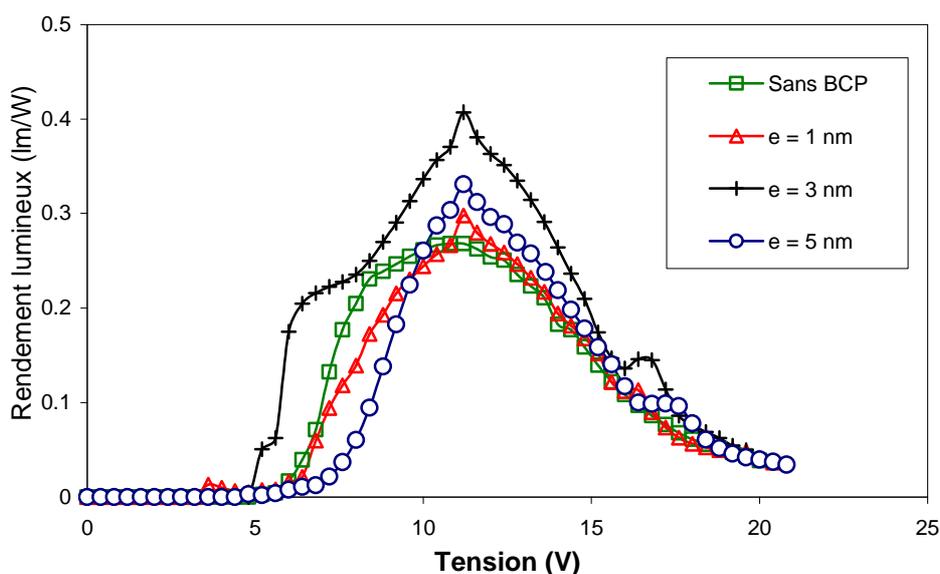


Figure 38 : Caractéristiques $R=f(V)$ d'une OLED ITO/TPD/BCP/Al avec différentes épaisseurs de BCP.

VII.1.2.b Etude de la durée de vie

Pour cette étude, nous avons réalisé deux structures dont une utilise une couche de BCP de 3 nm d'épaisseur. Les cathodes des deux structures ont été assistées à l'aide d'un faisceau d'ions argon utilisant les paramètres suivants :

- Angle d'incidence : 45° .
- Energie d'ions : 600 eV.
- Densité de courant d'ions : $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

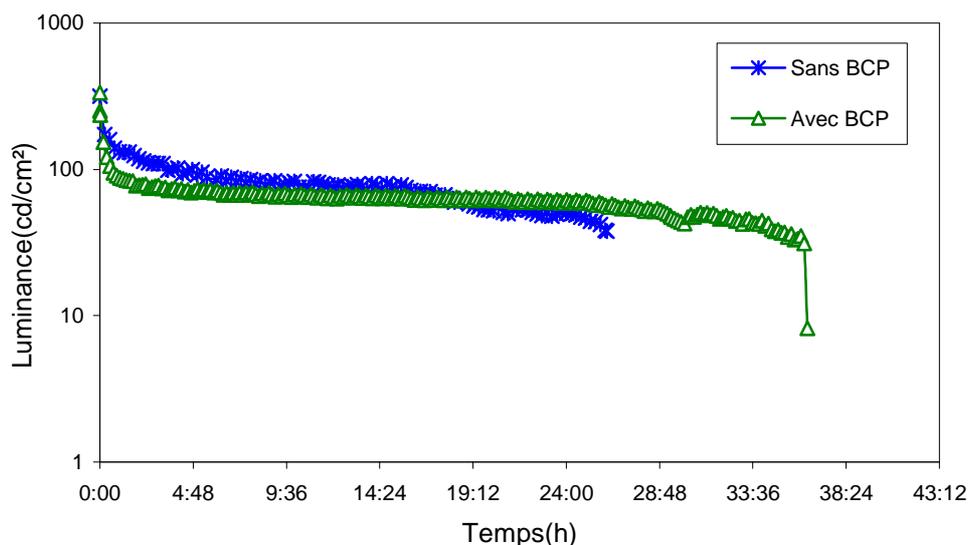


Figure 39 : Caractéristiques $L=f(t)$ des structures ITO/TPD/BCP/Alq3/Al et ITO/TPD/Alq3/Al.

La caractéristique $L=f(t)$ (figure 39) montre que l'utilisation d'une couche de BCP améliore la durée de vie des dispositifs : de 26 h (sans BCP) à 36 h (avec BCP). Cette amélioration est sans doute due à l'amélioration de l'équilibre des charges au sein des dispositifs et donc à une diminution du taux de trous injectés dans la couche d'Alq3. Ce résultat est en accord avec les travaux de Popovic *et al.* [7] sur la stabilité de la couche d'Alq3 et sur la stabilité des diodes.

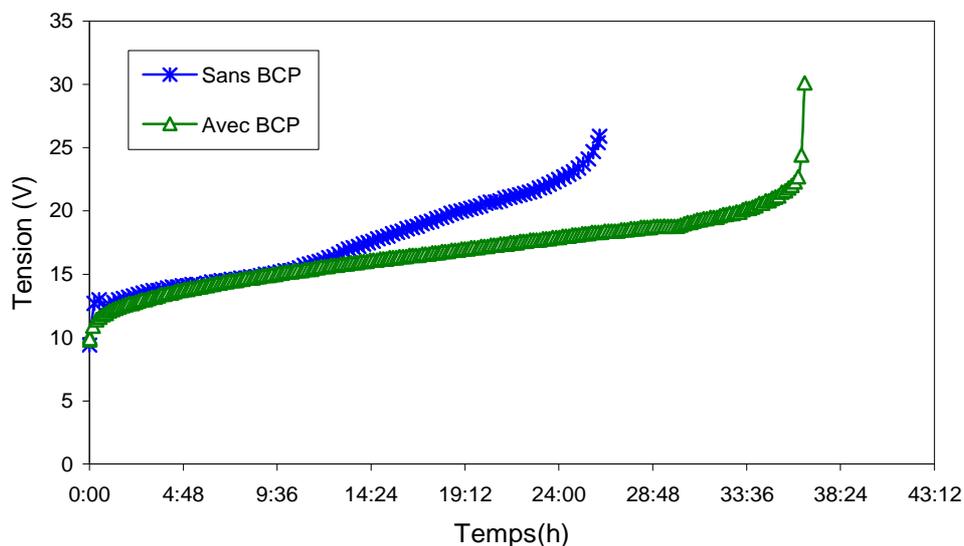


Figure 40 : Caractéristiques $V=f(t)$ des structures ITO/TPD/BCP/Alq3/Al et ITO/TPD/Alq3/Al.

Il y a cependant un problème lié au fonctionnement de nos structures : la dégradation de l'interface cathode-couche organique impose d'augmenter la tension de fonctionnement

nécessaire pour maintenir une densité de courant constante pendant les tests de durées de vie (figure 40). Cette augmentation du champ appliquée entraîne une augmentation de la mobilité des trous dans la structure ; ceux-ci franchissent plus facilement la couche mince de BCP, et les effets bénéfiques de cette couche seront réduits.

Les possibilités d'améliorer la durée de vie des OLEDs en agissant sur l'injection et sur le transport des trous sont donc limitées. Plutôt que de limiter la quantité de charges positives au sein des diodes, nous allons donc essayer d'améliorer l'injection des électrons afin de compenser cet excès de charges positives.

VII.2 OPTIMISATION DE L'INJECTION ET DU TRANSPORT DES ELECTRONS

VII.2.1 Changement de l'épaisseur de la cathode

Les structures précédentes ont été réalisées avec une cathode dont l'épaisseur était de 100 nm.

Pour renforcer la protection de la couche organique contre la diffusion de l'humidité et de l'oxygène, nous avons augmenté l'épaisseur de la cathode. Une première étude a été réalisée en faisant varier l'épaisseur de la cathode de 100 à 700 nm sans utiliser l'assistance ionique.

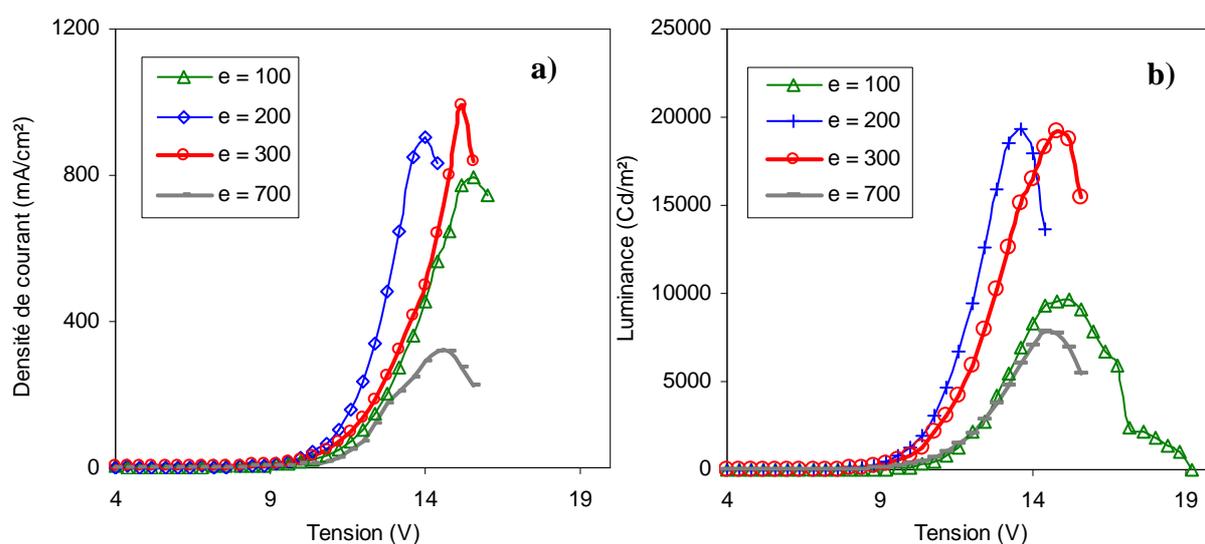


Figure 41 : Caractéristiques $L=f(V)$ et $R=f(V)$ en fonction de l'épaisseur de la cathode

On remarque sur la figure 41 une amélioration des performances des structures lorsque l'épaisseur de la cathode augmente de 100 à 200 nm. La luminance maximale est multipliée

par un facteur 2 tandis que la tension d'allumage est abaissée à 4.8 V. Entre 200 et 300 nm, la luminance maximale reste constante et seule la tension d'allumage remonte à 5.2 V. Avec une épaisseur de 700 nm, la tension d'allumage remonte à 6.4 V et la luminance maximale est fortement diminuée. Cette chute de luminance est liée à la diminution de l'intensité maximale.

Ces résultats sont attribués à l'échauffement des structures qui se produit lors du dépôt d'aluminium. Cet échauffement est dû à la proximité de la source d'évaporation, conjugué à une durée de dépôt qui est d'autant plus longue que le dépôt est épais.

La vitesse de dépôt de la cathode d'aluminium était de 15 nm/min. L'énergie thermique issue de cet échauffement favorise le déplacement en surface des atomes d'aluminium qui arrivent sur le substrat ; le dépôt obtenu est alors plus dense avec notamment un contact cathode-couche organique amélioré. On retrouve certains phénomènes observés avec l'assistance ionique qui permettent d'obtenir une meilleure injection des porteurs de charges. Lorsque le dépôt d'aluminium est très épais, l'échauffement de la structure sur une longue période favorise la dégradation des couches organiques et les performances des OLEDs sont alors diminuées.

Afin de compléter cette étude, il serait nécessaire de faire une étude sur la variation du travail de sortie, ainsi que sur les changements de microstructure de la cathode en fonction de l'épaisseur déposée.

VII.2.2 Assistance d'une cathode d'aluminium de 200 nm d'épaisseur

Le paragraphe précédent a montré qu'une cathode non assistée de 200 nm d'épaisseur induit une forte amélioration des caractéristiques optoélectroniques des OLEDs sans toutefois parvenir aux performances observées avec l'IBAD. Nous avons donc réalisé une structure avec une cathode d'épaisseur égale à 200 nm, divisée en deux zones :

- une zone non assistée de 40 nm d'épaisseur ;
- une zone assistée de 160 nm d'épaisseur.

Les caractéristiques optoélectroniques des OLEDs (Figure 42) indiquent que l'assistance d'une zone d'épaisseur de 160 nm diminue les performances des structures malgré l'utilisation d'une couche tampon. On observe une augmentation de la tension

d'allumage conjuguée à une diminution de la luminance maximale. Le rendement est également modifié puisque l'on obtient une chute de 53 % par rapport au rendement d'une structure non assistée.

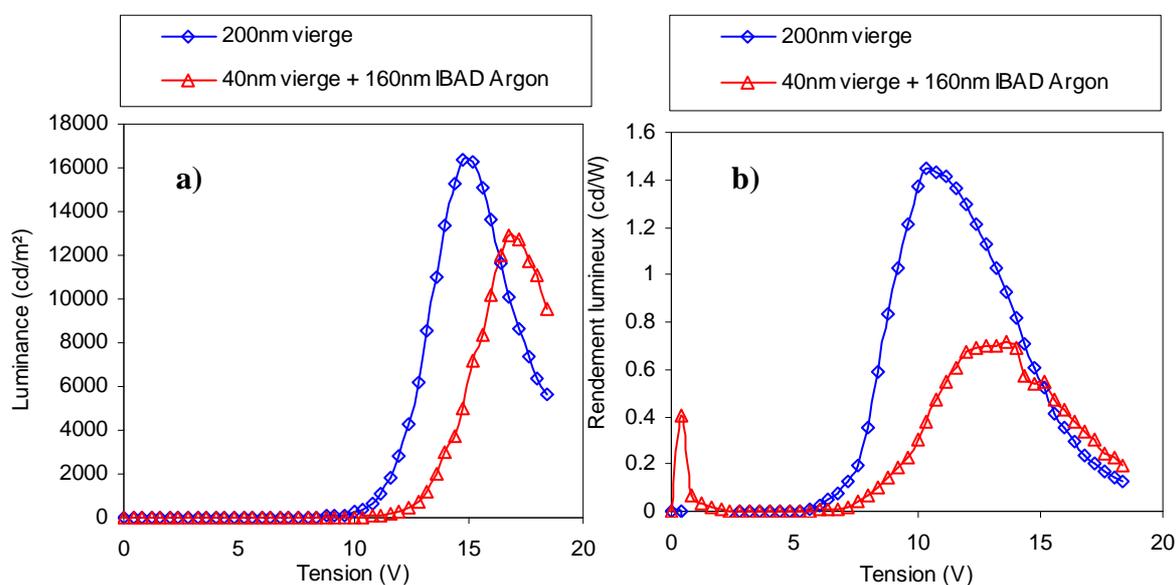


Figure 42 : Caractéristiques $J=f(V)$ et $R=f(V)$ en fonction de l'épaisseur de la cathode

Nous pouvons attribuer ces résultats à deux phénomènes différents :

- La couche tampon n'est pas suffisamment épaisse et la pénétration d'ions Ar^+ et d'atomes de recul d'Al dans la couche organique diminue les performances des structures (sites d'extinction et pièges pour les électrons).
- L'échauffement de la structure lié au fonctionnement simultané de la source d'évaporation d'aluminium et de la source d'ions, dégrade les couches organiques et réduit les performances des OLEDs.

Pour vérifier la seconde hypothèse, nous avons réalisé deux structures avec une cathode de 200 nm non assistée. La première a été réalisée avec la source d'ions éteinte et, la seconde avec la source d'ions en fonctionnement. Dans le second cas, un cache était placé devant la source d'ions afin d'empêcher le faisceau d'ions d'irradier sur l'échantillon.

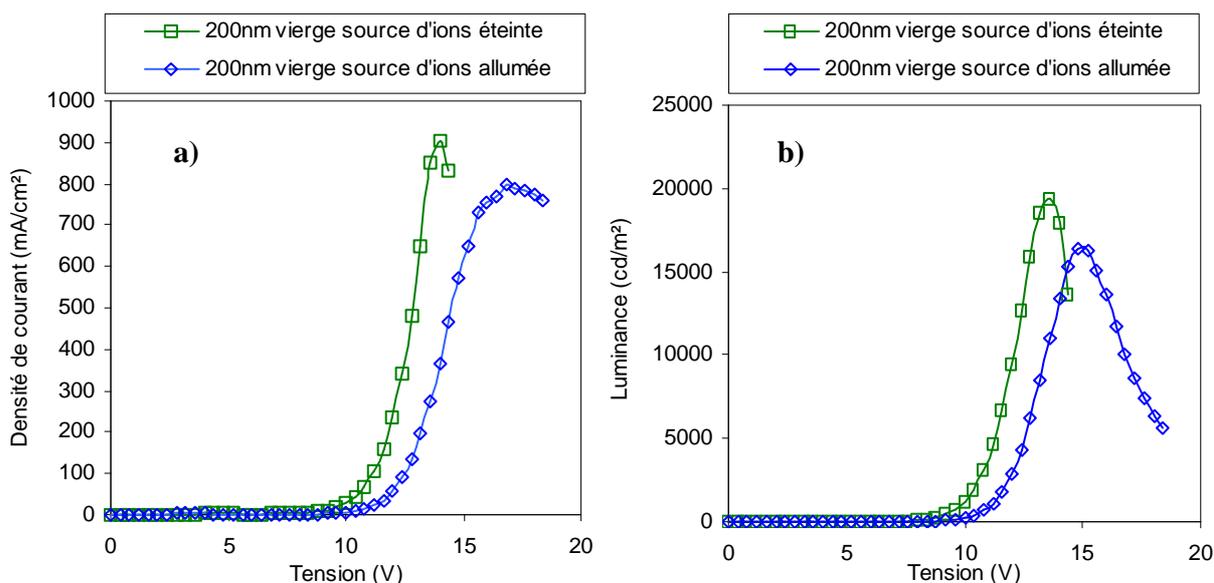


Figure 43 : Caractéristiques $I=f(V)$ et $R=f(V)$ en fonction de l'état de la source d'ions

Le tracé des caractéristiques optoélectroniques des deux structures (figure 43) montre une diminution des performances des OLEDs lorsque la source d'ions est en fonctionnement. La tension seuil est augmentée tandis que la densité de courant maximale est diminuée. On observe également ces effets néfastes sur la caractéristique $L = f(V)$: la luminance maximale diminue tandis que la tension d'allumage augmente. Etant donnée la distance entre la source d'ions et le substrat dans notre bâti, cette dégradation des performances est clairement due à l'échauffement que l'échantillon subit lorsque nous avons réalisé le dépôt avec la source d'ions en fonctionnement, la durée du dépôt étant voisine de 15 min.

Pour clore ce paragraphe, on peut affirmer que pendant l'assistance de la cathode sur une épaisseur de 160 nm, la diode subit un échauffement provenant d'une part de la source d'ions et d'autre part des ions énergétiques. Cet échauffement, lorsqu'il est trop important, dégrade les matériaux organiques et réduit les performances des OLEDs. Pour limiter ce phénomène, il faudrait éloigner la source d'ions du porte-substrat, ce qui n'est pas possible actuellement sur notre bâti d'évaporation.

Tous les résultats de la figure 42 ont été obtenus avec la source d'ions en fonctionnement. Le phénomène d'échauffement n'est donc pas l'unique responsable de la diminution des performances des OLEDs. Vraisemblablement, l'épaisseur de la couche tampon joue également un rôle et, une plus grande épaisseur de cette dernière devrait permettre

d'améliorer les performances des OLEDs en limitant davantage la pénétrations d'atomes et d'ions dans la couche organique.

VII.2.3 Insertion d'une couche de LiF

Il a été montré qu'une fine couche de LiF déposée entre la cathode et la couche organique permet d'améliorer les performances optoélectroniques des OLEDs^[17].

Afin d'améliorer l'injection des électrons dans les structures, nous avons réalisé deux structures différentes sans assistance ionique de la cathode. La première est une structure classique ITO/TPD(20nm)/Alq3(60nm)/Al(100) et la seconde présente une couche supplémentaire de 0,7 nm d'épaisseur de LiF insérée entre la cathode d'aluminium et la couche d'Alq3.

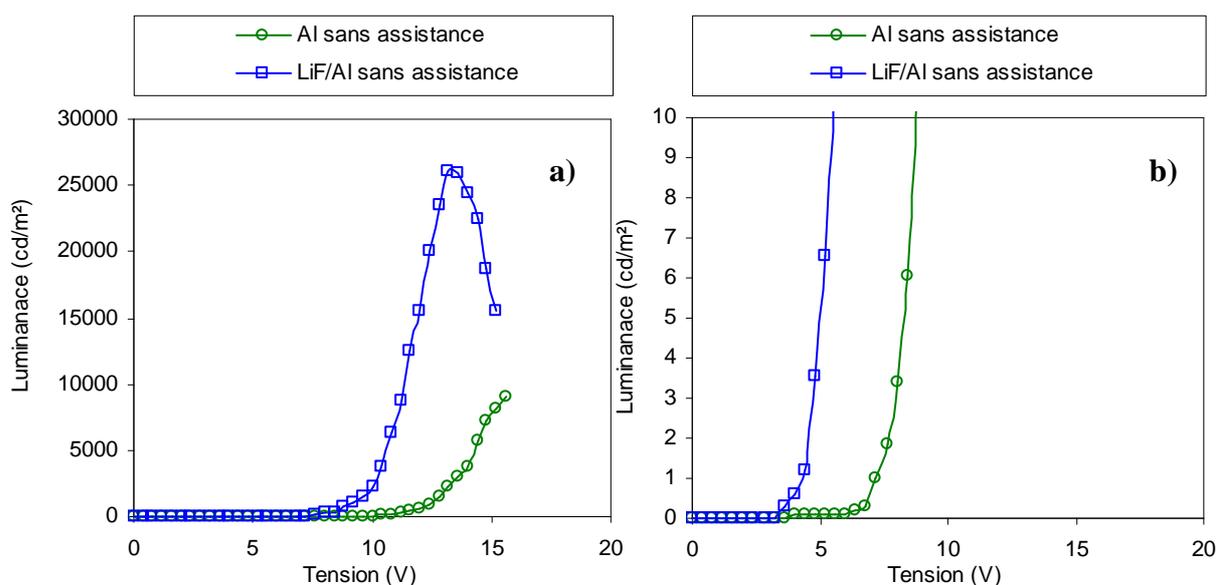


Figure 44 : Effet de l'utilisation d'une couche de LiF sur la caractéristique $L=f(V)$

Nos résultats présentés sur la figure 44 montrent que l'insertion d'une couche très fine de LiF est susceptible de multiplier la luminance crête d'un facteur 2.8. De même la tension d'allumage de la structure est fortement réduite lorsqu'une couche de LiF est utilisée : de 7.2 V sans LiF à 4.4 V avec LiF.

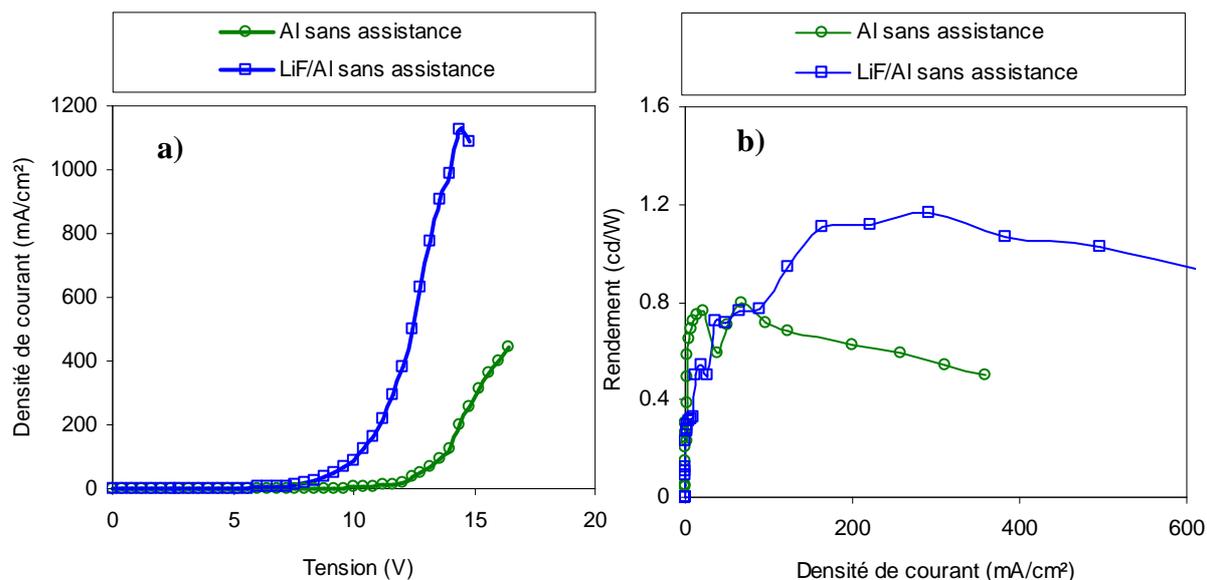


Figure 45 : Effet de l'utilisation d'une couche de LiF sur la caractéristique $J=f(V)$ et $R=f(V)$

Le tracé de la caractéristique $J=f(V)$ (Figure 45-a) montre une importante réduction de la tension seuil dans le cas de la structure utilisant une couche de LiF. Sur la même figure, on constate que la densité de courant maximale est multipliée par un facteur 3.

L'amélioration du rendement (Figure 45-b) confirme que l'utilisation d'une couche de LiF permet d'obtenir un meilleur équilibre des charges positives et négatives au sein des structures.

Plusieurs mécanismes ont été proposés ^[18] pour expliquer la fonction de cette couche de LiF:

- Formation de dipôles menant à une courbure favorable du niveau du vide entre la couche organique et l'aluminium ^[19].
- Protection de la couche organique des atomes chauds d'aluminium durant le dépôt thermique ^[20].
- Amélioration de l'injection des électrons par effet tunnel grâce aux propriétés isolantes de cette couche très mince ^[21].

Si ce mécanisme d'injection par effet tunnel est prédominant, la densité de courant doit alors suivre la loi de Fowler-Nordheim qui est de la forme:

$$J \propto E^2 \exp\left(\frac{1}{E}\right)$$

Afin de déterminer si l'injection des porteurs se fait par effet tunnel, il faut tracer la courbe représentant $\text{Log}(J/E^2)$ en fonction de l'inverse du champ E . Si la courbe est linéaire, alors l'émission par effet tunnel est démontrée.

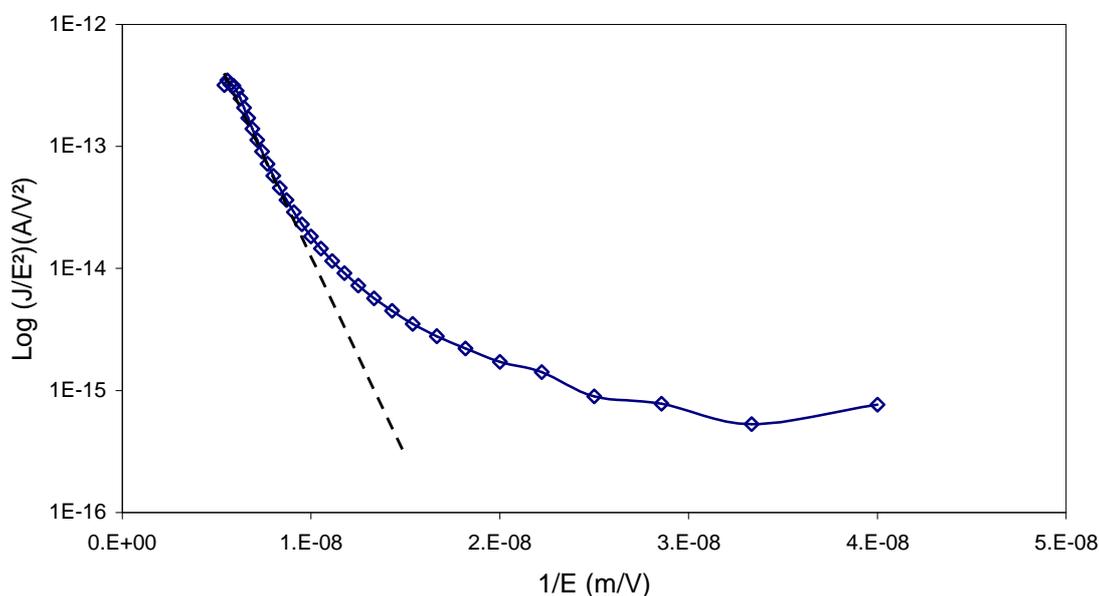


Figure 46 : Caractéristique Fowler–Nordheim d'un diode ITO/TPD/Alq3/LiF/Al

Le tracé de Fowler–Nordheim avec la caractéristique d'une de nos structures ITO/TPD/Alq3/LiF/Al est linéaire lorsque la tension appliquée est supérieure à 11 V (figure 46). L'injection des porteurs de charges dans ce cas se fait donc bien par effet tunnel. La théorie relative à l'effet de la couche de LiF sur l'injection des porteurs par effet tunnel, est donc tout à fait envisageable dans notre cas. Deux autres phénomènes, que nous détaillerons dans le paragraphe suivant, ont été proposés par Y.D.Jin *et al.*^[22] afin d'expliquer le rôle de la couche de LiF.

VII.2.4 Assistance ionique de la cathode d'une structure utilisant une couche de LiF

L'insertion d'une couche de LiF étant bénéfique sur le comportement des OLEDs, nous avons étudié l'effet combiné de l'assistance ionique de la cathode et de l'insertion d'une couche de LiF sur les performances de nos structures ;

Les paramètres du faisceau d'ions Ar^+ utilisés dans cette étude étaient les suivants :

- Angle d'incidence : 45° .

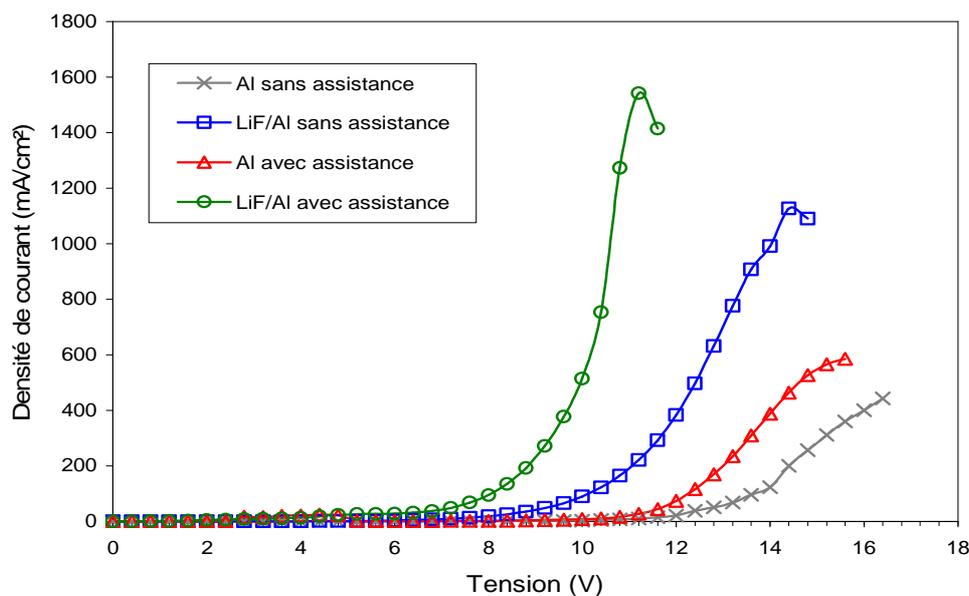


Figure 48 : Tracés comparatifs des caractéristiques $L=f(V)$

Sur les deux tracés ci-dessus, on constate que les effets conjugués de l'insertion d'une couche de LiF et de l'assistance ionique de la cathode permettent d'améliorer les performances des structures. La tension seuil est abaissée à 9.4 V soit 1 V de moins que la tension seuil d'une OLED utilisant une couche de LiF et une cathode non assistée, 2 V de moins que la tension seuil d'une OLED utilisant une cathode assistée, et 3 V de moins que la tension seuil d'une OLED utilisant une cathode non assistée. L'intensité maximale est également améliorée de façon significative. On obtient ainsi une amélioration de 250 % de J_{\max} par rapport à la valeur observée dans les structures sans LiF ni assistance. Le tracé de la courbe $L = f(V)$ montre des résultats similaires. La tension d'allumage d'une OLED combinant les deux techniques (LiF et assistance ionique) est divisée par 2 par rapport à la tension d'allumage d'une OLED sans LiF ni assistance. Les résultats les plus significatifs sont relatifs à la luminance maximale des OLEDs : la combinaison des deux techniques permet d'obtenir une luminance maximale voisine de 62400 cd/m², c'est à dire une amélioration d'un facteur 6.5 par rapport à la luminance maximale obtenue avec une diode classique.

Si on considère les résultats obtenus au paragraphe V.1 (amélioration de la luminance maximale d'un facteur 1.2 avec l'assistance ionique) et au paragraphe précédent (amélioration de la luminance maximale d'un facteur 2.8 avec l'insertion d'une couche de LiF), on peut considérer que les effets bénéfiques induits par chacune des deux techniques sont plus

qu'additionnés : il semble que l'assistance ionique amplifie les effets liés à l'insertion d'une couche de LiF.

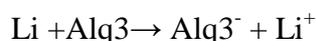
A partir des résultats obtenus par d'autres groupes sur l'utilisation du LiF, il semble que le phénomène suivant se produise : durant le dépôt assisté de la cathode, il se produit une réaction chimique entre l'Aluminium et le LiF qui provoque la dissociation du LiF suivant la réaction :



Après cette dissociation, le Lithium diffuse dans la couche organique sous-jacente (l'Alq3 dans notre cas) et le Fluor se combine avec l'aluminium.

Cette dissociation génère deux phénomènes qui favorisent l'injection des électrons et améliorent considérablement les performances des OLEDs :

- Le lithium est un métal à faible travail de sortie qui favorise l'injection des électrons dans les OLEDs. L'utilisation d'une cathode d'aluminium dopé Li permet d'obtenir de bonnes performances d'injection d'électrons et de durabilité [23]. Dans notre cas, la dissociation du LiF sera amplifiée par les atomes de recul d'aluminium qui vont pénétrer dans la couche de LiF.
- La diffusion des atomes de lithium vers la couche organique conduit à un léger dopage de type n (Alq_3^-) de la couche organique à l'interface $\text{Alq}_3/\text{cathode}$. Ce dopage provoque une amélioration du caractère « transporteur d'électrons de la couche d'Alq3 ». La réaction de l'Alq3 avec les atomes de lithium provoque l'apparition d'anions Alq_3^- et de cations Li^+ :



Les cations Li^+ génèrent une charge d'espace qui abaisse la barrière de potentiel entre la cathode et la couche d'Alq3. L'injection des électrons est alors améliorée par ce phénomène [22]. Dans notre cas, les multiples collisions ions-atomes et atomes-atomes générées par l'assistance ionique, peuvent apporter de l'énergie supplémentaire aux atomes de lithium dissociés qui pénètrent alors plus profondément dans la couche organique.

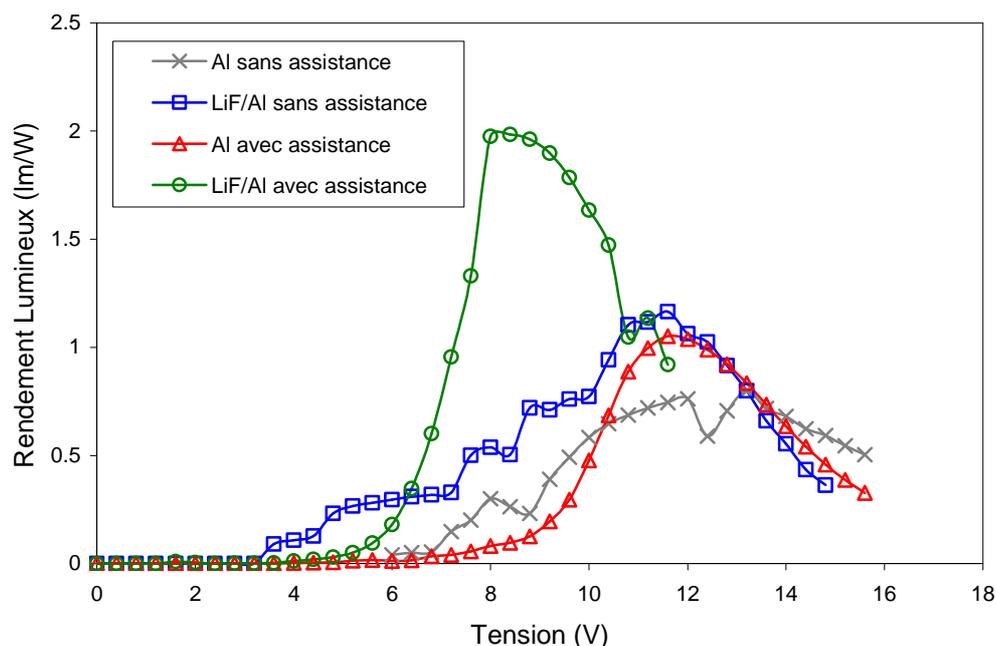


Figure 49 : Tracés comparatifs des caractéristiques $R=f(V)$

L'étude comparative du rendement lumineux confirme ce raisonnement. Alors que l'assistance ionique et l'insertion d'une couche de LiF permettent d'obtenir une amélioration des rendements lumineux, respectivement de 40 % et de 50 % par rapport au rendement lumineux d'une structure sans LiF et sans assistance ionique, l'association des deux techniques permet d'obtenir une augmentation de 180 % du rendement lumineux. Ce résultat montre que l'association des deux techniques permet d'améliorer l'injection des électrons et contribue à compenser un excès de charges positives. La durée de vie des OLEDs doit donc être améliorée également.

VII.2.4.b Etude de la durée de vie

Sur la caractéristique $V = f(t)$ des structures (Figure 50), on remarque que la tension nécessaire pour obtenir une densité de courant égale à 7.5 mA/cm^2 (densité de courant utilisée pour réaliser les tests de durées de vie) est beaucoup plus faible lorsqu'on associe les deux techniques (LiF et assistance ionique de la cathode). Ce phénomène est lié à l'amélioration de l'injection des électrons dans la couche organique. Dans ce cas, le champ électrique appliqué aux structures est donc moins élevé.

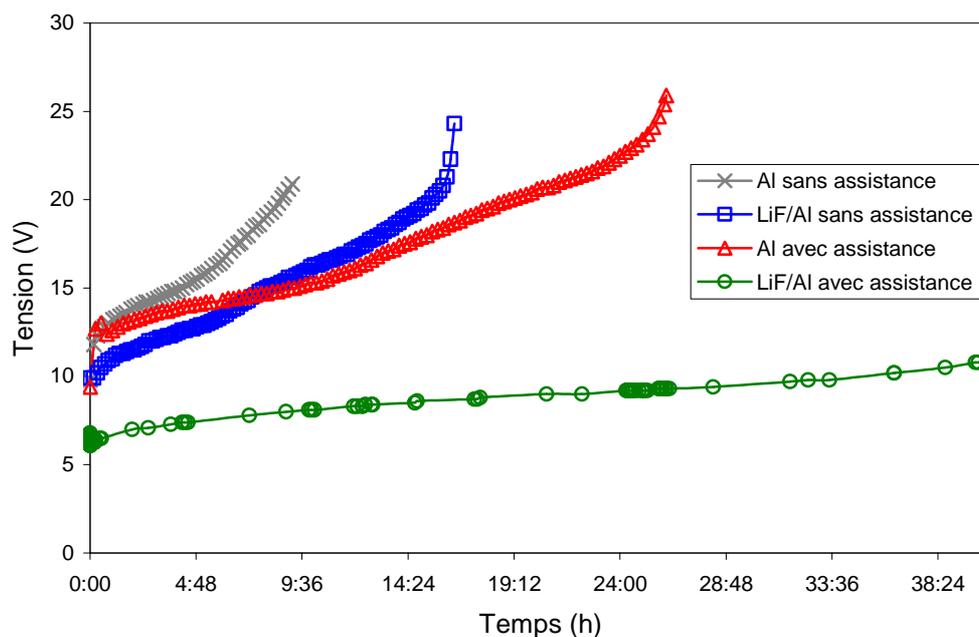


Figure 50 : Tension appliquée en fonction du temps de fonctionnement des DELOs

Alors que les caractéristiques optoélectroniques sont plus améliorées par la présence de la couche LiF que par l'effet de l'assistance ionique de la cathode, la figure 50 montre que la durée de vie est meilleure lorsque la cathode est assistée que lorsqu'une couche de LiF est insérée dans la structure. Cette observation confirme que l'effet majeur de l'IBAD est lié à la densification de la microstructure, qui limite la diffusion d'eau et d'oxygène dans les OLED. L'association des deux techniques (LiF et assistance ionique de la cathode) permet donc, au niveau de la durée de vie des OLEDs, de conjuguer les effets bénéfiques de la couche LiF et de l'assistance ionique:

- La couche de LiF facilite l'injection des porteurs ce qui contribue à diminuer le champ électrique de fonctionnement et ainsi à limiter l'échauffement des OLEDs. Les phénomènes de dégradation intrinsèque sont ainsi limités.
- La densification de la couche d'aluminium permet de réduire la formation de points noirs tout en favorisant la dissociation du LiF par l'aluminium et la diffusion des atomes de Li dans la couche organique.

Ainsi, en utilisant l'assistance ionique de la cathode et une couche de LiF entre la cathode et la couche organique, on protège la structure « de l'intérieur » en compensant le

courant de trous par une meilleur injection des électrons et, on la protège également « de l'extérieur » en augmentant la barrière contre la diffusion de l'oxygène et de l'humidité. Comme nous le montre la figure 51, cette structure fonctionne plus que 2 jours à l'air libre avec une luminance constante (autour de 120 cd/m²) pendant toute la durée du test.

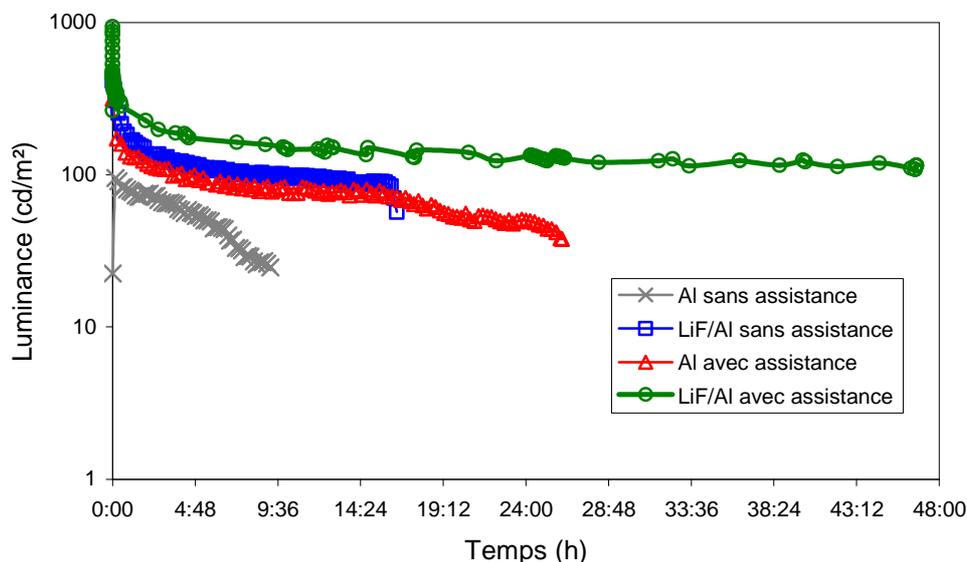


Figure 51 : Luminance visuelle en fonction du temps de fonctionnement des DELOs

VIII. ASSISTANCE IONIQUE DE LA CATHODE DES CELLULES

PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

Après avoir optimisé les différents paramètres de l'assistance ionique utilisée pour déposer la cathode de diodes électroluminescentes organiques, nous allons présenter maintenant les premiers résultats que nous avons obtenus avec un autre type de composant organique : les cellules solaires. Cette étude a été menée en parallèle des différents travaux présentés sur les OLEDs et elle avait pour but de déterminer l'effet de l'assistance ionique du dépôt de la cathode sur le comportement des OPVCs (pour « organic photo-voltaic cells »).

VIII.1 EFFET DE L'ASSISTANCE SUR LA CARACTERISTIQUE J(V)

A la suite des travaux menés par Hojeij *et al.* [24] au sein de notre laboratoire concernant l'optimisation des performances des cellules photovoltaïques organiques, nous avons décidé d'utiliser une cellule ayant la structure ITO/PEDOT-PSS (70 nm)/CuPc (30 nm)/C₆₀ (40 nm)/BCP/(2.5nm)/Al afin d'illustrer l'effet de l'assistance ionique de la cathode sur les performances des OPVCs.

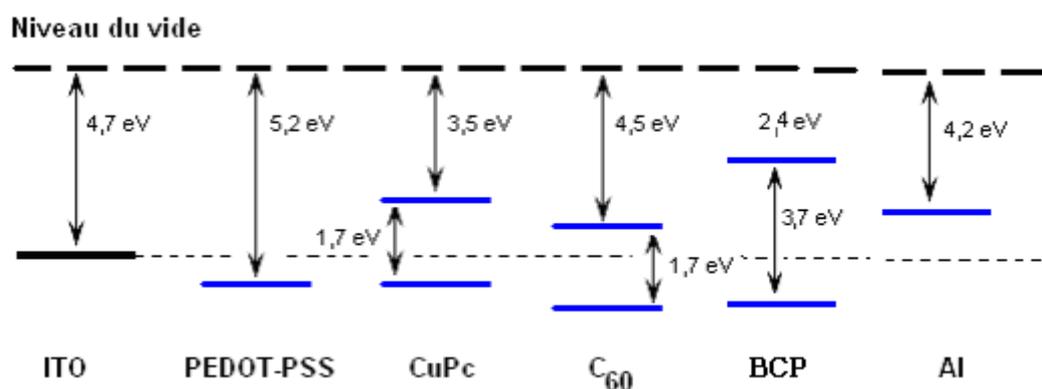


Figure 52 : Régime de bande plate de la structure ITO/PEDOT-PSS/CuPc/C₆₀/BCP/Al

Le diagramme des niveaux d'énergie d'une cellule bicouche utilisant le couple donneur-accepteur CuPc-C₆₀ est illustré sur la figure 52. Les valeurs des niveaux HOMO et LUMO de la CuPc et du C₆₀, du potentiel d'ionisation du PEDOT-PSS et du BCP et des travaux de sortie des électrodes sont issues de données bibliographiques [25]. Dans le paragraphe IV.2, la couche BCP a été utilisée comme couche de blocage de trous ; dans le cas des cellules photovoltaïques, la couche de BCP est insérée entre la couche organique et la cathode d'Al afin d'éviter la recombinaison des excitons à l'interface matériau organique/métal. La couche de BCP agit aussi comme un espaceur optique entre la cathode et la couche organique afin de promouvoir l'absorption dans la couche active [25]. Une autre fonction de cette couche, avancée par les mêmes auteurs, est de favoriser la collecte des électrons à l'interface C₆₀/aluminium. En effet, la couche de BCP comporte des bandes de défauts occasionnés lors de la croissance de la cathode et les électrons vont transiter dans le BCP via ces niveaux d'énergie.

Pour cette étude, l'assistance ionique a été réalisée sur une épaisseur de 60 nm après avoir, au préalable, déposé une couche tampon de 40 nm d'épaisseur. Nous avons utilisé un faisceau d'ions Ar^+ dont les paramètres sont les suivants :

- Angle d'incidence du faisceau : 45° .
- Energie d'ions : 600 eV.
- Densité de courant d'ions : $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

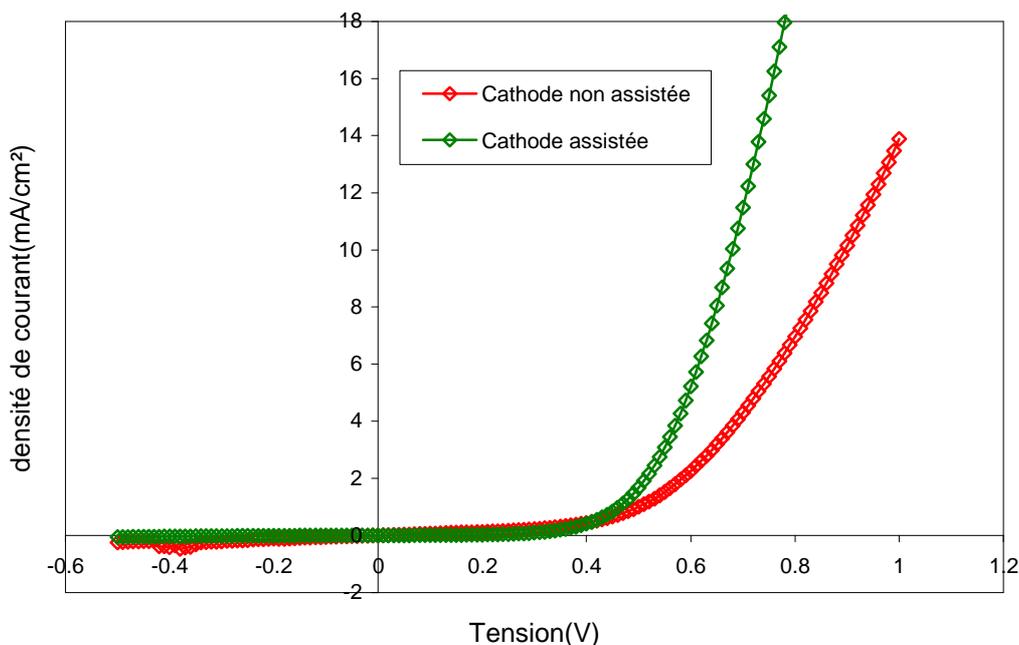


Figure 53 : Caractéristiques $J(V)$ dans le noir des structures réalisées.

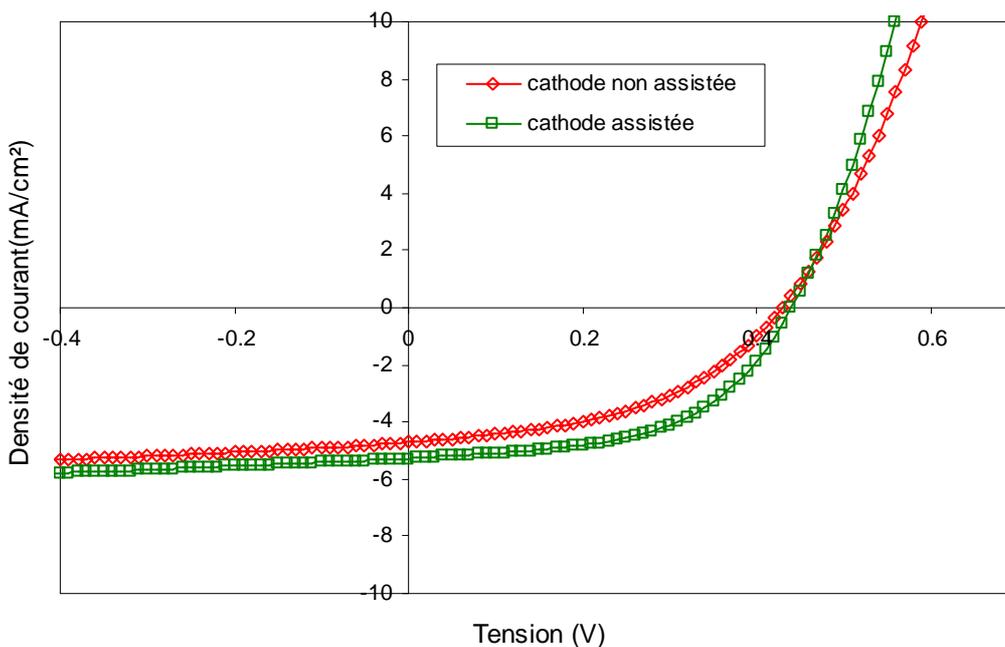


Figure 54: Caractéristiques $J(V)$ sous illumination de $94 \text{ mW}/\text{cm}^2$ des structures réalisées.

La figure 53 montre une amélioration de la caractéristique $J(V)$ des structures, caractéristique qui présente une forme « plus idéale » lorsque la cathode est assistée. Les paramètres photovoltaïques de ces cellules, extraits des courbes $J(V)$ sous illumination (figure 54), sont reportés dans le tableau suivant :

	V_{CO} (V)	J_{CC} (mA/cm ²)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	FF	η (%)
Cathode non assistée	0,43	4,71	130	2305	0.46	0,97
Cathode assistée	0,44	5,28	91	3791	0.53	1,3

Tableau 1 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$

L'assistance ionique de la cathode d'aluminium permet d'améliorer le rendement de conversion en puissance (η) de la cellule solaire de 0,97 à 1,3 %. Cette augmentation du rendement est due aux améliorations du facteur de forme (FF) et de la densité de courant de court-circuit J_{cc} . Le facteur de forme atteint notamment la valeur 0,53 grâce à une diminution de la résistance série (R_s) et à une augmentation de la résistance shunt (R_{sh}). Il semble que l'amélioration des paramètres des cellules est due à la modification morphologique de l'interface couche organique–cathode. Comme dans le cas des OLEDs, les atomes de recul densifient la cathode et améliorent la surface effective de contact entre la cathode et la couche de BCP. On a alors une augmentation du taux de collection de charge.

D'après le schéma de bande la structure (Figure 52), la barrière énergétique entre le BCP et la cathode est élevée. Les électrons vont donc la franchir difficilement, ce qui pénalise la collecte des charges et renforce la recombinaison des excitons à l'interface cathode - C_{60} . Cette augmentation de performance est peut être due à une diminution du travail de sortie de la cathode lorsque celle-ci est assistée par des ions énergétiques. Cependant pour confirmer cette hypothèse où le contact ohmique entre la cathode et la couche active est amélioré par l'assistance ionique, des mesures de travail de sortie sur des films d'aluminium assistés sont à prévoir.

VIII.2 EFFET DE L'ASSISTANCE SUR LA DUREE DE VIE DE CELLULES

PHOTOVOLTAÏQUE

Nous avons mesuré l'évolution des différents paramètres des cellules photovoltaïques en fonction de temps. Parmi ces paramètres, les plus utiles pour notre étude sont la résistance série, le rendement de conversion et la densité de courant de court circuit car ils reflètent mieux la dégradation ou le bon fonctionnement des dispositifs.

La tension en circuit ouvert V_{oc} et la résistance shunt R_{sh} évoluent également en fonction du temps de fonctionnement des dispositifs. Cependant leur variation dépend de la manière dont les dispositifs se dégradent, et l'interprétation des résultats (variation positive ou négative) concernant ces deux paramètres est plus difficile.

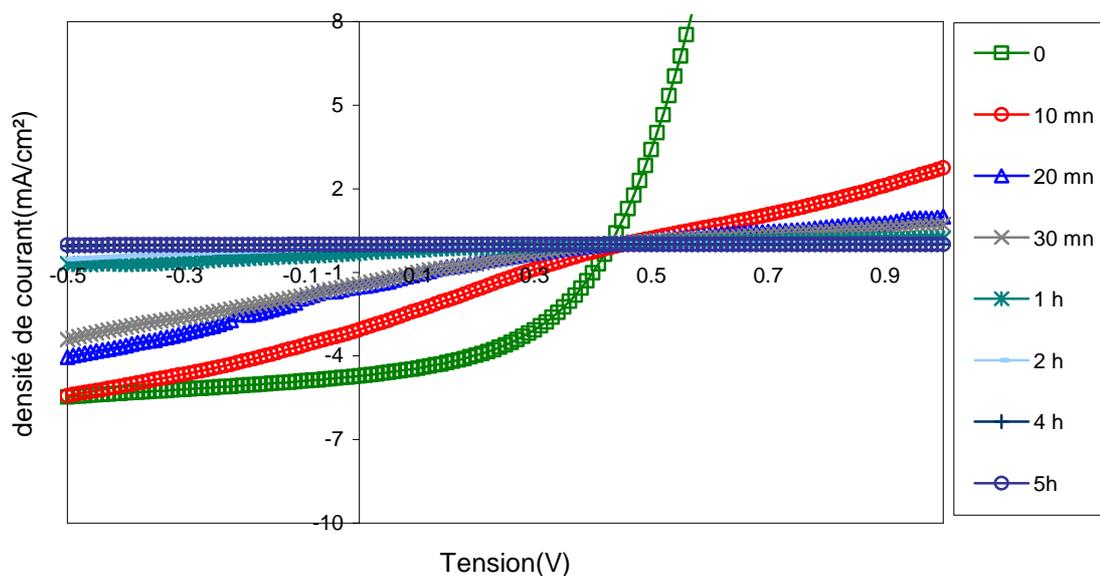


Figure 55 : Evolution de la caractéristique $J=f(V)$ en fonction du temps d'une cellule réalisée avec une cathode non assistée.

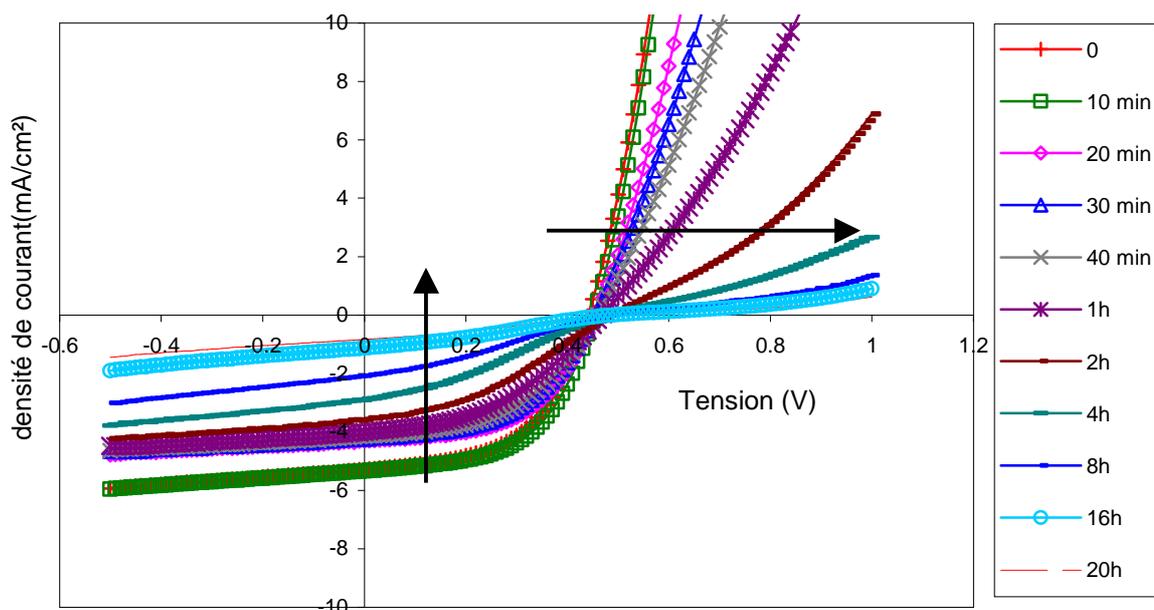


Figure 56 : Evolution de la caractéristique $J=f(V)$ en fonction du temps d'une cellule réalisée avec une cathode assistée

Dans le cas d'une structure non assistée, la caractéristique $J(V)$ (Figure 55) évolue très rapidement en fonction du temps. Il y a une diminution du facteur de remplissage qui se manifeste par l'apparition progressive d'un effet de « contre diode » sur la caractéristiques $J(V)$.

Dans le cas d'une cellule assistée, les caractéristiques $J(V)$ (Figure 56) se dégradent beaucoup plus lentement en fonction du temps. L'effet « contre diode » n'est perceptible qu'au bout de huit heures au lieu de 10 min dans le cas d'une cellule non assistée.

La dégradation des dispositifs est due, dans un premier temps, à la dégradation de la couche de BCP située juste au dessous de la cathode et exposée à l'air ambiant. En présence d'humidité, cette couche cristallise ^[26], ce qui provoque l'apparition d'un grand nombre d'espaces vides qui vont faciliter la diffusion des molécules d' O_2 et de H_2O vers la couche de C_{60} . Il a été montré que la conductivité de la couche de C_{60} subit une altération de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'elle est exposée aux atomes d'oxygène ^[27]. Considérant le rôle principal de la couche C_{60} qui est de transporter les électrons et, considérant la perméabilité élevée de la cathode non assistée à l'oxygène et à l'humidité, la cellule devient rapidement isolante, ce qui modifie les caractéristique $J(V)$.

Les variations des paramètres photovoltaïques en fonction du temps sont reportées dans les figures 57-a, b, c et d.

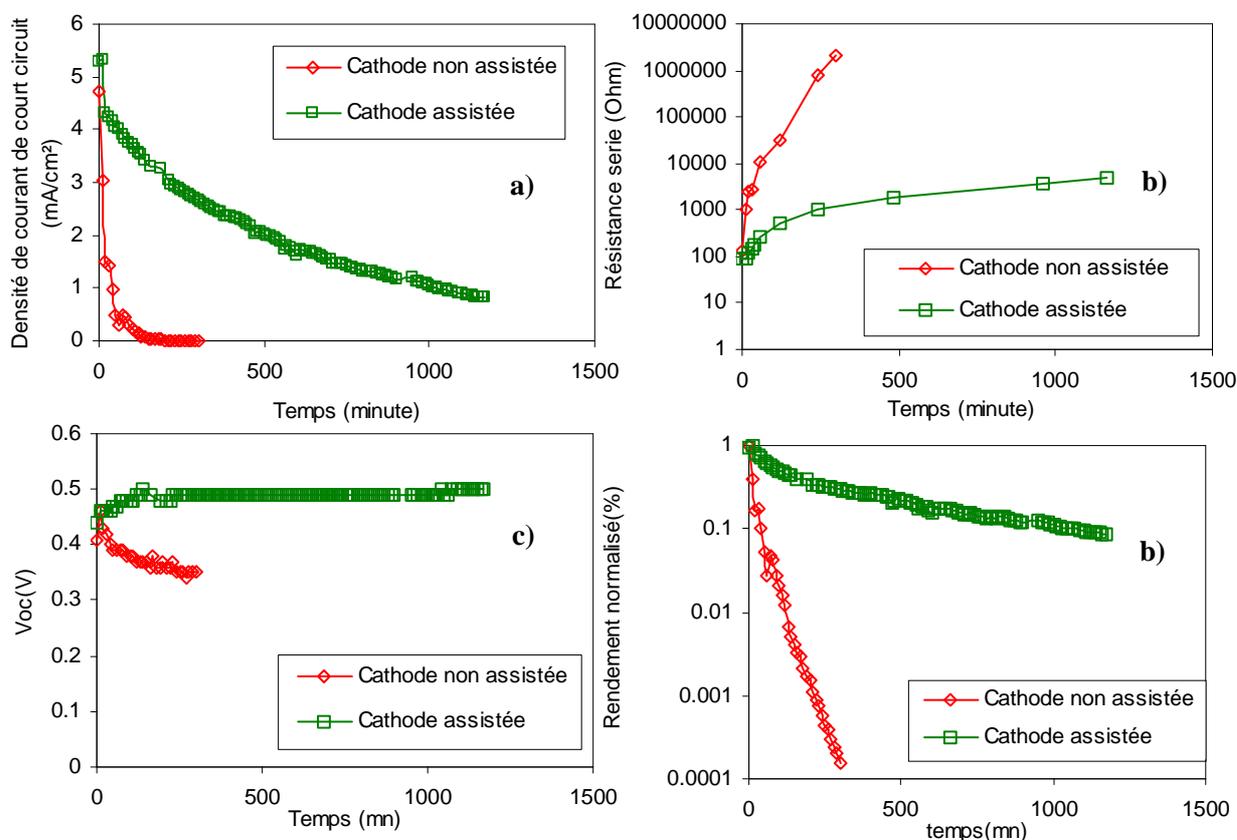


Figure 57: l'évolution en fonction de temps de : a) la densité de courant de court circuit J_{cc} ; b) la résistance série; c) la tension de circuit ouvert V_{oc} , d) rendement normalisé de deux structures assistée et non assistée.

La densité de courant J_{cc} chute rapidement dans le cas d'une cellule utilisant une cathode non assistée (figure 57-a). Ce phénomène est dû à la pénétration des molécules d'oxygène vers la couche de C_{60} qui créent un nombre important de pièges pour les électrons photogénérés. De ce fait, le nombre de charge collectée est diminué, et on observe une réduction brutale de la densité de courant J_{cc} collectée. La densification de la cathode induite par l'assistance ionique augmente la résistance des cellules à la diffusion de l'humidité et de l'oxygène : l'atténuation de J_{cc} en fonction du temps est beaucoup plus lente.

L'évolution rapide de la résistance série dans le cas d'une cellule non assistée (figure 57-b) est due d'une part à la dégradation de la couche active, et d'autre part à l'augmentation de la résistance de contact suite à la dégradation de l'interface couche organique-électrodes. L'utilisation d'une cathode assistée permet de limiter cette dégradation. Dans tous les cas, l'évolution des paramètres des cellules en fonction du temps est bien

meilleure lorsque le dépôt de la cathode est assisté. Dans le cas d'une cellule non assistée, le rendement chute de 4 ordres de grandeur en 300 min alors que l'utilisation d'une cathode assistée limite cette chute à 1 ordre de grandeur en 1200 min (figure 57-d).

Dans le cas de la cellule assistée, nous avons observé une amélioration des performances durant les 20 premières minutes de fonctionnement : $FF= 0.55$, $J_{cc}= 5.33$ et $\eta = 1.39\%$ contre $FF= 0.53$, $J_{cc}= 5.29$ et $\eta = 1.3\%$ à l'instant $t=0$. Nous avons attribué cette augmentation à des phénomènes de recuit qui modifient la morphologie des couches active et de l'interface couche active-cathode [28]. Cette légère amélioration est suivie par une dégradation relativement lente en fonction de temps. Pour conclure, nous avons montré dans cette étude que l'assistance ionique de la cathode d'aluminium améliore modestement les performances optoélectroniques des cellules photovoltaïques, mais qu'elle augmente leur durée de vie d'un facteur 30.

IX. CONCLUSION

L'étude de l'influence du faisceau d'ions sur les performances des OLEDs a permis de vérifier les résultats des simulations effectuées au chapitre 3. Les effets bénéfiques de l'assistance sont réels si une couche tampon non assistée a préalablement déposée afin de limiter la pénétration d'ions Ar^+ et des atomes de recul d'aluminium dans les couches organiques. L'assistance ionique modifie légèrement les caractéristiques optoélectroniques des OLEDs. Avec une densité de courant du faisceau d'ions inférieur à $30 \mu A/cm^2$, nous avons constaté que l'assistance ionique induit un décalage de la tension seuil vers les basses tensions et une augmentation de la luminance maximale. Au-delà de cette densité de courant, les effets du faisceau deviennent néfastes (phénomènes de pulvérisation) et diminuent les performances des OLEDs. Ces résultats corroborent les observations faites en AFM au chapitre 3. Les effets de l'assistance ionique sont très bénéfiques à la durée de vie des structures qui est améliorée. Les meilleurs résultats ont été obtenus en insérant une fine couche de LiF entre la couche d'Alq3 et la cathode assistée. Dans ce cas, les effets de la couche de LiF sont amplifiés par l'assistance et la durée de vie à l'air ambiant des dispositifs passe de 7h à plus de 3 jours. Finalement, cette technique d'assistance ionique a été appliquée aux cathodes des cellules photovoltaïques. Les premiers résultats montrent une amélioration importante de la durée de vie des cellules d'un facteur 30.

CONCLUSION GENERALE

La comparaison des performances organiques/inorganiques amène à envisager l'électronique organique non pas comme un concurrent à la technologie actuelle mais plutôt comme son complément. Le type d'application déterminera l'emploi de l'une ou l'autre technologie. De par son coût plus faible, l'intérêt de l'électronique organique se manifeste dans des applications moins exigeantes au niveau des performances. De plus, grâce aux propriétés intéressantes de ces plastiques, telles que transparence, poids et flexibilité, de nouveaux types d'applications (irréalisables en Silicium) sont également envisageables. Certaines industries, attirées par ces nouvelles perspectives, mettent d'ailleurs l'accent sur le développement de ces dispositifs.

Pour améliorer les performances des dispositifs organiques, les scientifiques se sont principalement concentrés sur l'utilisation d'électrodes adéquates et sur la fabrication de nouveaux matériaux organiques performants. Malgré les progrès réalisés, il subsiste encore des problèmes, ce qui a motivé le présent travail. Nous avons donc réalisé des dispositifs organiques utilisant une cathode déposée avec l'assistance d'un faisceau d'ions pour augmenter les performances des structures et pour limiter les phénomènes de dégradation.

Pour réaliser ces travaux, nous avons préalablement effectué une étude bibliographique (chapitre 1) et pratique (chapitre 3) relative aux dépôts de couches minces assistés par faisceaux d'ions. Ensuite nous avons réalisé (chapitre 4) des diodes électroluminescentes organiques et des cellules photovoltaïques organiques utilisant une cathode d'aluminium assistée par un faisceau d'ions argon. Le chapitre 2, quant à lui, a exposé les moyens mis en oeuvre pour fabriquer les dispositifs organiques qui ont été étudiés ainsi que les différentes techniques de caractérisations

Les études par simulation de dépôt de couches minces d'aluminium réalisées dans le chapitre 3, nous ont permis de mettre en évidence l'influence de différents paramètres du faisceau d'ions (la densité de courant, l'énergie des ions et l'angle d'incidence) aussi bien sur la couche assistée que sur la structure réalisée. D'après cette étude, nous avons conclu que :

- l'assistance ionique doit toujours être effectuée avec un angle d'incidence compris entre 30 et 45° afin de localiser les interactions ions-atomes au plus près de la surface et pour limiter le taux de pulvérisation de la couche déposée.
- l'assistance doit débiter uniquement après la croissance d'une couche tampon qui permet de protéger la couche organique.

Afin de pouvoir suivre les changements morphologiques de la couche d'aluminium lors de l'assistance ionique, nous avons réalisé une étude en utilisant la méthode de diffraction par rayons X. Nous avons montré dans cette étude que l'assistance ionique ne modifie pas sensiblement l'orientation cristalline des couches assistées et que tous les films d'aluminium ont une orientation préférentielle le long de l'axe [111]. Cependant le faisceau d'ions a une influence notable sur la taille des grains, qui est fortement diminuée lorsque les films sont assistés avec des densités de courant de faisceau d'ions supérieures à 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nous avons également remarqué que tous les films assistés sont soumis à des contraintes de compression qui augmentent lorsque le rapport ions/atome augmente. L'étude de ces deux paramètres a mis en évidence l'amélioration entraînée par l'assistance ionique sur les propriétés mécaniques des films déposés.

Pour terminer chapitre 3, nous avons réalisé des études par imagerie AFM afin d'étudier l'état de la surface des couches d'aluminium assistées. Nous avons pu montrer que l'assistance ionique conduit à une topographie de surface beaucoup plus adoucie et plus uniforme dans certaines conditions. Les meilleurs dépôts sont obtenus avec des densités de courant de l'ordre de 10 à 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et des énergies variant de 300 eV à 600 eV. Ces dépôts optimaux sont caractérisés par :

- une faible rugosité : $Ra_{\text{moy}} = 1.7 - 2.5 \text{ nm}$
- une faible distance pic à vallée: $\epsilon_{\text{moy}} = 25 \text{ à } 30 \text{ nm}$
- l'absence de zones de démouillage, ainsi qu'une diminution de la taille des amas de grains accompagnée d'une uniformité dans la répartition de ceux-ci et de leur géométrie structurelle.

Les applications au domaine de l'optoélectronique plastique sont présentées dans le chapitre 4 avec notamment, l'étude des structures utilisant une cathode d'aluminium assistée. Dans un premier temps, nous avons effectué une étude complète des effets du faisceau d'ions argon. Les premiers résultats obtenus montrent que l'assistance de la cathode permet d'obtenir des augmentations de la luminance, de la densité de courant et du rendement lumineux des OLEDs (diodes électroluminescentes organiques). Les études en fonction des différents paramètres de faisceau d'ions argon montrent que :

- pour éviter la pénétration des ions argon vers les couches organiques, l'assistance du dépôt de la couche d'aluminium doit commencer après la croissance d'une première couche d'épaisseur 40 nm et réalisée sans assistance ionique (couche tampon).
- L'assistance de la cathode avec des énergies comprises entre 300 eV et 700 eV améliore les caractéristiques optoélectroniques des structures : plus l'énergie des ions est importante, plus l'assistance est efficace. Cependant l'assistance avec une énergie trop élevée (> 700 eV) peut entraîner des endommagements au niveau des couches organiques car les ions ont suffisamment d'énergie pour traverser la couche tampon et également pour pulvériser la couche déposée.
- L'angle d'incidence du faisceau d'ions est un paramètre essentiel de l'assistance ionique. Un faible angle d'incidence limite l'utilisation du faisceau d'ions à de basses énergies et à de faibles densités de courant. Lorsque ces deux paramètres sont supérieurs respectivement à 1 KeV et $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, des phénomènes de pulvérisation de la couche déposée et de diffusion des ions diminuent les performances des OLEDs. Il est important d'utiliser un grand angle d'incidence afin d'obtenir avec une densité de courant d'ions comprise entre $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, un décalage de la tension seuil vers les basses tensions et une augmentation de la luminance visuelle.

Les études comparatives de vieillissement des OLEDs, en fonction de la densité de courant de faisceau J_i et de l'énergie des ions E_i , ont montré que l'augmentation de ces deux paramètres ($2 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < J_i < 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $150 \text{ eV} < E_i < 600 \text{ eV}$) améliore considérablement la durée de vie des dispositifs par rapport à la durée de vie des structures non assistées. Ces

résultats concordent avec les études faites par imageries AFM qui montrent que l'augmentation de l'énergie des ions densifie la microstructure des couches. Cette densification permet aux structures assistées de mieux résister à la diffusion de l'humidité et de l'oxygène. Les meilleurs dépôts de la cathode assistée sont obtenus avec les paramètres suivants:

- $E_i = 600 \text{ eV}$;
- $J_i = 30 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$;
- Angle d'incidence = 45° .

Avec ces paramètres de faisceau, les dégradations au niveau des OLEDs sont beaucoup plus lentes. Le vieillissement des structures au cours de leur fonctionnement est amélioré d'un facteur 5 (durée de vie > 30 h au lieu de 6h 30min pour une OLED avec une cathode d'aluminium non assistée).

Pour augmenter la stabilité des OLEDs, une optimisation de la structure des dispositifs a été nécessaire. C'est pour cette raison que nous avons réalisé trois études différentes afin de réduire la tension de fonctionnement et d'améliorer l'équilibre des charges au sein des structures :

1. Nous avons inséré une couche de PEDOT-PSS entre l'anode d'ITO et la couche de TPD. Cette nouvelle configuration nous a permis d'abaisser la tension de fonctionnement des structures et d'améliorer les caractéristiques $J = f(V)$ et $L = f(V)$. Cependant nous avons observé une chute importante de la durée de vie que nous avons attribuée aux conditions de dépôt du PEDOT-PSS (passage des échantillons à l'air libre) et à la dégradation induite par l'augmentation du courant de trous dans la couche d'Alq3.
2. Dans la seconde étude, nous avons inséré une couche de BCP entre la couche de TPD et la couche d'Alq3 dans le but d'améliorer l'équilibre des charge au sein de la structure. Dans ce cas, nous avons observé une amélioration de la stabilité des structures.
3. Nous avons montré, dans le cadre de la troisième étude, que l'assistance ionique du dépôt de la cathode, conjuguée à l'insertion d'une fine couche de LiF entre la couche d'Alq3 et la cathode, permet d'obtenir une amélioration très importante des caractéristiques optoélectroniques des OLEDs. La durée de vie obtenue est également améliorée ; après deux jours de fonctionnement à l'air libre et sans

encapsulation, la tension appliquée et la luminance restent pratiquement inchangées.

Dans la dernière partie de ce mémoire, nous avons exposé les premiers résultats concernant l'utilisation du dépôt assisté par faisceau d'ions d'une cathode en aluminium relative à une cellule photovoltaïque. Nous avons observé une amélioration des caractéristiques optoélectroniques de la cellule assistée ainsi qu'une importante augmentation de la durée de vie (multipliée par un facteur 30). Comme dans le cas des OLEDs, la densification de la cathode réduit les risques de dégradation des cellules.

La poursuite de ce travail pourrait concerner plusieurs points particuliers :

- L'utilisation d'ions plus légers (He^+ , Ne^+ par exemple) afin de diminuer l'endommagement et la détérioration des matériaux organiques.
- L'affinement des travaux sur la simulation en incluant notamment les effets des ions sur la couche de LiF.
- Le développement de cette technique de dépôt en l'appliquant à la réalisation d'autres composants organiques tels que les cellules photovoltaïques polymère (P3HT : PCBM) afin d'améliorer leur durée de vie. Les phénomènes physiques rencontrés dans ces composants sont différents de ceux observés dans les OLEDs et l'optimisation des paramètres de faisceaux peut être différente de celle obtenue avec les OLEDs.

Références bibliographiques des différents chapitres

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

- [1] C.W.Tang et S.A.VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987), 913.
- [2] J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H.Friend, P.L.Burns et A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature* **347** (1990), 539.
- [3] M.Pope, H.P.Kallman, P.Magnante, "Electroluminescence in organic crystals", *J.Chem. Phys.* **38** (1963), 2042.
- [4] B.A Bolto, R.McNeill et D.E.Weiss, "Electronic Conduction in Polymers", *Australian Journal of Chemistry* **16** (1963), 1090.
- [5] C.K.Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, "Electrical conductivity in doped polyacetylene", *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977), 1098.
- [6] D.Braun, G.Gustafsson, D.McBranch et A.J.Heeger, "Electroluminescence and electrical transport in poly(3-octylthiophene)", *J.Appl. Phys.* **72** (1992), 564.
- [7] F.Garten, A.R.Schlatmann, R.E.Gill, J.Vrijmoeth, T.M.Klapwijk et G.Hadziioannou, "Light emission in reverse bias operation from poly(3-octylthiophene)-based light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), 2540.
- [8] F.Garten, J.Vrijmoeth, A.R.Schlatmann, R.E.Gill, T.M.Klapwijk et G.Hadziioannou, "Light emitting diodes based on polythiophene : influence of the metal workfunction on rectification properties", *Synth. Met.* **76** (1991), 85.
- [9] M.Chakaroun, R.Antony, R.Demadrille et A.Moliton, "Comparative study of optoelectronic properties of various Europium complexes used in organic electroluminescent structures", "Organic Optoelectronics and Photonics II", Proc. of SPIE, vol. 6192, 619221-1, édité par P.L.Heremans, M.Muccini et E.A.Meulenkaamps (2006).
- [10] Y.Masuda, S.Wada, T.Nakamura, T.Matsumura-Inoue, "Efficient microwave synthesis of luminescent europium(III) complexes with polypyridine and the study of electrochemistry", *J. All. Comp.* **408** (2006), 1017.
- [11] D.Braun et A.J.Heeger, "Visible light emission from semiconducting polymer diodes", *J. Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1982.
- [12] I.D.Parker, "carrier tunnelling and devices characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* **75** (1994), 1656.
- [13] P.E.Burrows, Z.Shen, V.Bulovic, D.M.MacCarty, S.R.Forrest, J.A.Cronin et M.E.Thompson, "Relationship between electroluminescence diode and current

transport in organic heterojunction light-emitting devices", *J. Appl. Phys.* **79** (1996), 7991.

[14] V.Bulovic, P.Tian, P.E.Burrows, M.R.Gokhale, S.R.Forrest et M.E.Thompson, "A surface-emitting vacuum-deposited organic light emitting device", *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997), 2954.

[15] M.Meier, S.Karg, W.Riess, "Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene : II. Impedance spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **82** (1997), 1961.

[16] G.Grem, G.Leditzky, B.Ullrich, G.Leising, "Blue electroluminescent device based on conjugated polymer", *Synth. Met.* **51** (1992), 383.

[17] Y.Yang, Q.Pei, A.J.Heeger, "Efficient blue light-emitting diodes from a soluble poly(para-phenylene): internal field emission measurements of the energy gap in semiconducting polymers", *Synth. Met.* **78** (1996), 263.

[18] M.A.Lampert, P.Mark, "Current injections in solids" *Academic Press, London* (1970).

[19] Y.N.Garstein, E.M.Conwell, "Field-dependent thermal injection into a disordered molecular insulator", *Chem. Phys.Lett.* **255** (1996), 93.

[20] U.Wolf, V. I.Arkipov, H.Bassler, "Current injection from a metal to a disordered hopping system. I. Monte Carlo simulation", *Phys. Rev. B* **59** (1999), 7507.

[21] T.Karasawa et Y.Miyata, "Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrat by d.c. reactive sputtering", *Thin Solid Films* **223** (1993), 135.

[22] C.C.Wu, C.I.Wu, J.C.Sturm, A.Kahn, "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997), 1348.

[23] T.Kugler, M.Lögdlund, W.R.Salaneck, "Electronic and chemical structure of conjugated polymer surfaces and interfaces : Application in polymer-based light emitting devices", communication non publiée, 4th European Conference on Molecular Electronics, Cambridge (1997).

[24] Z.B.Deng, X.M.Ding, S.T.Lee, W.A.Gambling, "Enhanced brightness and efficiency in organic electroluminescent devices using SiO₂ buffer layer", *Thin Solid Films* **74** (1999), 2227.

[25] H.Jiang, Y.Zhou, B.S.Ooi, Y.Chen, T.Wee, Y.L.Lam, J.Huang, S.Liu, "Improvement of organic light emitting diodes performance by the insertion of a Si₃N₄ layer" *Thin Solid Films* **363** (2000), 25.

[26] J.Felton, "Thinner lighter better brighter", *Today's chemist at work* **10** (2001), 30.

[27] C.J.Brabec, S.E.Shaheen, C.Winder, N.S.Sariciftci, "Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells", *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002), 1288.

[28] P.Piromreun, H.Oh, Y.Shen, G.Malliaras, J.C.Scott et P.J.Brock, "Role of CsF on electron injection into a conjugated polymer", *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000), 2403.

-
- [29] G.E.Jabbour, B.Kippelen, N.R.Armstrong, N.Peyghambarian, "Aluminium based cathode structure for enhanced electron injection layer", *J. of Lumin* **87** (2000), 1177.
- [30] G.Parthasarathy, C.Shen, A.Kahn, S.R.Forrest, "Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials", *J. Appl. Phys.* **89** (2001), 4986.
- [31] M.G.Mason, C.W.Tang, L.S.Hung, P.Raychauduri, J.Madhatil, L.Yan, Q.T.Le, Y.Gao, S.T.Lee, L.S.Liao, L.F Cheng, W.R.Salaneck, D.A.Dos.Santos, J.L.Brédas "Interfacial chemistry of Alq and LiF with reactive metals", *J. Appl. Phys.* **89** (2001), 2756.
- [32] T.M.Brown, R.H.Friend, I.S.Millard, D.J.Lacey, J.H.Burroughes, F.Cacialli, "LiF/Al cathodes and the effect of LiF thickness on the device characteristics and built in potential of polymer light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000), 3096).
- [33] A.Moliton, "optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants », (Springer, Paris, 2003).
- [34] L.S.Roman, I.A.Hümmelgen, F.C.Nart et L.O.Péres, "Determination of electroaffinity and ionization potential of conjugated polymers via Fowler-Nordheim tunneling measurements : Theoretical formulation and application to poly(p-phenylene vinylene)", *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 10614.
- [35] M.Matsumura, T.Akai, M.Saito et T.Kimura, "Height of the energy barrier existing between cathodes and hydroxyquinoline-aluminium complex of organic electroluminescence devices", *J. Appl. Phys.* **79** (1996), 264.
- [36] W.R.Salaneck et J.L.Brédas, "Conjugated polymer surfaces and interfaces for light-emitting devices", *MRS Bulletin* **22** (1997), 46.
- [37] A.Lachkar, A.Selmani, E.Sacher, M.Leclerc, R.Mokhliss, "Metallization of polythiophenes I. Interaction of vapor-deposited Cu, Ag and Au with poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ", *Synth. Met.* **66** (1994), 209.
- [38] E.Gautier, A.Lorin, J.M.Nunzi, A.Schlchdi, J.J.Benattar et D.Vital, "Electrode interface effects on indium-tin-oxide polymer/metal light emitting diodes" , *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996), 1071.
- [39] J.L.Brédas, R.R.Chance, R.Silbey, "Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene", *Phys. Rev. B* **26**, (1982), 5843.
- [40] S.A.Brazovskii, N.Kirova, "Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymers", *JETP Lett.* **33** (1981) 1.
- [41] 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).
- [42] D.D.C.Bradley, A.R.Brown, P.L.Burns, J.H.Burroughes, R.H.Friend, A.B.Holmes, K.Mackay et R.N.Marks, "Light emission from poly(p-phenylene vinylene) : A comparaison between photo - and electro-luminescence", *Synth. Met.* **41** (1991), 3135.

-
- [43] M.Pope, et C.E.Swenberg, "Optical properties of organic molecules and crystals", Clarendon Press, Oxford, (1982).
- [44] C.Adachi, M.A.Baldo, S.R.Forrest. "High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials", *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000), 904.
- [45] B.W.D'Andrade, M.A.Baldo, C.Adachi, J.Brooks, M.E.Thompson, S.R.Forrest, "High-efficiency yellow double-doped organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence", *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1045.
- [46] M.Shin, H.Lee, J.Lee, Y.Kim, Y.Jung, S.Kim "Contact resistance of metal – light emitting organic thin films", *Thin Solid Films* **363** (2000), 302.
- [47] H.S.Kang, K.H.Kim, M.S.Kim, K.T.Park, K.M.Kim,T.H. Lee, J.Joo, K.Kmi, D.W.Lee, J.I.Jin, "Electrical and optical characteristics of various PPV derivatives (MEH-PPV, Czeh-PPV, OxdEH-PPV), *Current Applied Physics* **1** (2001) 443.
- [48] A.B.Holmes, D.D.C.Bradley, A.Kraft, N.C.Greenham, A.R.Brown, R.W.Gymer, D.A.Halliday, R.W.Jackson, J.H.F.Martens, K.Pichler, I.D.W.Samuel, R.H.Friend, P.L.Burns, J.H.Burroughes, "Photoluminescence and electroluminescence in conjugated polymeric systems", *Synth. Met.* **55** (1993), 4031.
- [49] S.Tamura, Y.Kijima, N.Asai, M.Ichimura et T.Ishibashi, « RGB materials for organic light-emitting displays », *SPIE 120* vol. **3797**.
- [50] C.Bradley, "Electroluminescent polymers : materials, physics and device engineering", *Current Opinion in Solid State Materials science* **1** (1996), 789.
- [51] R.R.Chance, A.Prock, R.Sibey, "Comments on the classical theory of energy transfer (between molecules and surfaces)", *J. Chem. Phys.* **62** (1975), 2245.
- [52] Z.D.Popovic, H.Aziz, N.X.Hu, A.Loannidis, "Simultaneous electroluminescence and photoluminescence aging studies of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting devices", *J. Appl. Phys.* **89** (2001), 4673.
- [53] S.F.Lim, W.Wang, S. J.Chua, "Degradation of organic light-emitting devices due to formation and growth of dark spots", *Materials Science and Engineering B* **85** (2001), 154.
- [54] J.McElvain, J.R.Sheats, R.L.Moon, "Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* **80** (1996), 6002.
- [55] P.E.Burrows, V.Bulovic, S.R.Forrest, L.S.Sapochak, D.M.McCarty, M.E.Thompson, "Reliability and degradation of organic light emitting devices ", *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994), 2922.
- [56] A.J.M.Berntsen, P.Van, Y.Croonen, C.T.H.F.Liedenbaum, J.J.M.Vleggaar, "Stability of polymer light-emitting diodes", *Phillips J. Res.* **51** (1998), 511.
- [57] M.Schaer, F.Nüesch, D.Berner, W.Leo, et L.Zuppiroli, "Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes", *Adv. Funct. Mater.* **11** (2001), 116.

-
- [58] H.Aziz et Z.D.Popovic, "Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices", *Chem. Mater.* **16** (2004), 4522.
- [59] H.Antoniadis, M.R.Hueschen, J.McElvain, J.N.Miller, R.L.Moon, D.B.Roitman "Failure modes in organic light-emitting diodes", ANTEC'97 (1997), 1266.
- [60] Y.Kim, D.Choi, H.Lim, C.Ha, "Accelerated pre-oxidation method for healing progressive electrical short in organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003), 2200.
- [61] H.Aziz, Z.Popovic, S.Xie, A.M.Hor, N.X.Hu, C.Tripp, et G.Xu, "Humidity induced crystallization of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices" *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998), 756.
- [62] D.Kolosov, D.S.English, P.F.Barbara, S.R.Forrest, M.E.Thompson, "Direct observation of structural changes in organic light emitting devices during degradation", *J. Appl. Phys.* **90** (2001), 3242
- [63] Z.Popovic, H.Aziz, A.Ioannidis; N.Hu, "Time-resolved fluorescence studies of degradation in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (AlQ3)-based organic light emitting devices (OLEDs)", *Synth. Met.* **123** (2001), 179.
- [64] Z.D.Popovic, H.Aziz, "Reliability and Degradation of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices (OLEDs)", *IEEE JOURNAL* **8** (2002), 1077.
- [65] J.S.Kim, M.Granstrom, R.H.Friend, N.Johanson, W.R.Salaneck, R.Daik, W.J.Feast, F.Cacialli, "Indium-tin oxide treatments for single and double layer polymeric light emitting diodes : the relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance", *J. Appl. Phys.* **84** (1998), 6859
- [66] L.S.Hung, C.W.Tang, "Interface engineering in preparation of organic surface emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **74** (21) 3209 (1999).
- [67] F.Steuber, J.Staudigel, M.Stossel, J.Simmerer, A.Winnacker, "Reduced operating voltage of organic electroluminescent devices by plasma treatment of the indium tin oxide anode", *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999), 3558.
- [68] A.R.Schlatmann, D.Wilms Floet, A.Garten, P.J.M.Smolders, T.M.Klapwijk, G.Hadziioannou,"Indium contamination from the indium-tin-oxide electrode in polymer light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996),1764.
- [69] S.T. Lee, Z.Q.Gao, L.S.Hung, "Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999), 1404.
- [70] D.Y.Kondakov, J.R.Sandifer, C.W.Tang, R.H.Young, " Nonradiative recombination centers and electrical aging of organic light-emitting diodes: Direct connection between accumulation of trapped charge and luminance loss", *J. Appl. Phys.* **93** (2003), 1108.
- [71] J.Shen, D.Wang, E.Langlois, W.A.Barrow, P.J.Green, C.W.Tang, J.Shi, "Degradation mechanisms in organic light emitting diodes", *J. Synth. Met.* **111** (2000), 233.

-
- [72] D.Zou, M.Yahiro, T.Tsutsui, "Study on the degradation mechanism of organic light-emitting diodes (OLEDs)", *Synth. Met.* **91** (1997), 191.
- [73] P.Peumans, A.Yakimov, S.R.Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells", *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 3693.
- [74] P.Peumans, A.Yakimov, S.R.Forrest, "Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene", *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004), 3061-3063.
- [75] A.K.Ghosh, D.L.Morel, T.Feng, R.F.Shaw, "C.A.Rowe, Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells", *J. Appl. Phys.* **45** (1974), 230.
- [76] A.K.Ghosh, T.J.Feng, "Merocyanine organic solar cells", *J. Appl. Phys.* **49** (1978), 5982.
- [77] Y.Harima, K.Yamashita, H.Suzuki, "Spectral sensitization in an organic p-n junction photovoltaic cell", *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984), 1141.
- [78] C.W.Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell", *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986), 183.
- [79] N.S.Sariciftci, L.Smilowitz, A.J.Heeger, F.Wudl, "Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to Buckminsterfullerene", *Science* **258** (1992), 1474.
- [80] N.S.Sariciftci, D.Braun, C.Zhang, V.I.Srdanov, A.J.Heeger, G.Stucky, "Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells", *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 585.
- [81] B.A.Movchan, A.V.Demchishin, "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.
- [82] J.A.Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coating", *J. Vac. Technol.* **11** (1974), 641.
- [83] A.Richardt, A.M.Durant, « Les interactions ions énergétiques-solides », *Editions In Fine* (1997).
- [84] F.A.Smidt, "Use of ion beam assisted deposition to modify microstructure and properties of thin films", *Int. Mater. Rev.* **35** (1990) 61.
- [85] R.D.Bland, G.J.Kominiak, D.M.Mattox, "Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits", *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (1974), 671.
- [86] M.Marinov, "Effect of ion bombardment on the initial stages of thin film growth", *Thin Solid Films* **46** (1977), 267.
- [87] V.O.Babaev, J.V.Bykov, M.B.Guseva, "Effect of ion irradiation on the formation, structure and properties of thin metal films", *Thin Solid Films* **38** (1976) 1.
- [88] B.D.Sartwell, "Influence of ion beam activation on the mode of growth of Cu on Si(100)", *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** (1989), 2586.

-
- [89] R.P.Netterfield et P.J.Martin, "Nucleation and growth studies of gold films prepared by evaporation and ion-assisted deposition," *Appl. Surf. Sci.* **25** (1986) 265.
- [90] K.H.Muller, « Ion-beam induced epitaxial vapour-phase growth: a molecular-dynamics study", *Phys. Rev. B* **35** (1987) 7609.
- [91] Y.Gotoh, H.Yoshii, T.Amika, K.Kameyama, H.Tsuji, J.Ishikawa, "Structure and properties of copper thin films prepared by ion beam assisted deposition", *Thin Solid Films* **288** (1996), 300.
- [92] C.R.M.Grovenor, H.T.G.Hentzell, D.A.Smith, "The development of grain structure. during growth of metallic films", *Acta. Metal.* **32** (1984), 773.
- [93] F.Parmigiani, E.Kay, T.C.Huang, J.Perrin, "Optical and electrical properties of thin silver films grown under ion bombardment", *Phys. Rev.* **B33** (1986), 879.
- [94] P.Ziemann, E.Kay, "Correlation between the ion bombardment during film growth of Pd films and their structural and electrical properties" *J. Vac. Sci. Technol.* **A1** (1983), 512.
- [95] R.A.Roy, J.J.Cuomo et D.S.Yee, "Control of microstructure and properties of copper films using ion-assisted deposition", *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988), 1621.
- [96] D.Dobrev, "Ion-beam-induced texture formation in vacuum-condensed thin metal films", *Thin Solid Films* **92** (1982), 41.
- [97] T.C.Huang, G.Lim, F.Parmigiani, et E.Kay, "Effect of ion bombardment during deposition on the x-ray microstructure of thin silver films", *J. Vac. Sci. Technol.* **A3** (1985), 2161.
- [98] C.H.Choi, R.Ramanarayanan, S.N.Mei et T.M.Lu, "Control of Al Orientation on Si(100) Substrate Using a Partially Ionized Beam", *Materials Modification and Growth Using Ion Beams", Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **93** (1987), 267.
- [99] K.S.Grabowski, R.A.Kant et S.B.Quadri: in "Processing and characterization of materials used in ion beams" (ed. L. E. Ehn et al.), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **128** (1989), 279.
- [100] P.Taillepeirre, "Etudes des efficacités lumineuses et du traitement ionique des électrodes pour l'amélioration du vieillissement", Thèse d'université, Limoges (2006).
- [101] B.Ratier, "Contribution à l'étude des propriétés électriques et optiques des polymères électroactifs implantés", Diplôme d'habilitation à diriger des recherches, (2000).
- [102] J.Gibson, "Ion-beam processing of optical thin films," in *Physics of Thin Films*, M.H.Francombe et J. L.Vossen, eds. (*Academic, New York, 1987*), **13** (1987) 109.
- [103] P.J.Martin, "Ion-based methods for optical thin film deposition", *J. Mater. Sci.*, **21** (1986) 1.
- [104] P.J.Martin et R.PNetterfield, "Optical films produced by Ion-based Techniques", *Prog. Opt.* **23** (1986), 114.

-
- [105] P.J.Martin, "Summary Abstract: Ion-assisted optical thin film deposition, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5** (1987), 2158.
- [106] P.J.Martin, R.P.Netterfield, W.G.Sainty, "Modification of the optical and structural properties of dielectric ZrO₂ films by ion-assisted deposition", *J. Appl. Phys.* **55** (1984), 235.
- [107] K.H.Müller, R.P.Netterfield, et P.J.Martin, "Dynamics of zirconium oxide thin-film growth and ion-beam etching", *Phys. Rev. B* **35** (1987), 2934.
- [108] R.P.Netterfield, W.G. Sainty, P.J. Martin, S.H., "Properties of CeO₂ thin films prepared by oxygen-ion-assisted deposition" *Sie. Appl. Opt.* **24** (1985), 2267.
- [109] J.M.E.Harper, J.J.Cuomo, et H.T.G.Hentzell, "Quantitative ion beam process for the deposition of compound thin films", *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 547.
- [110] P.Engel, G.Schwarz, G.K.Wolf, "Corrosion and mechanical studies of chromium nitride films prepared by ion-beam-assisted deposition", *Surf. Coat. Technol.* (1998), 1002.
- [111] D.W.Hoffman et M.RGaettner, *J. vac. Sci. Technol.* **17** (1980), 425.
- [112] J.J.Cuomo, J.M.E.Harper, C.R.Guanieri, D.S.Yee, L.J.Attanasio, J.Angilello, C.T.Wu et R.H.Hammond, *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1982), 349.
- [113] R.A.Roy, D.S.Yee et J.J.Cuomo in "Processing and characterization of materials used in ion beams" (ed. L. E. Eehn et al.), *Mater. Res. Symp. Proc.* **128** (1989), 23.
- [114] M.Yu, J.Zhang, D.Li, Q.Meng et W.Li, "Internal stress and adhesion of Cu film/Si prepared by both MEVVA and IBAD", *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006), 1243.
- [115] J.Kyokane, K.Yoshino, "Characteristics of solid electrolytic capacitor with evaporated organic conductors by ion assisted method", *Synth. Met.* **55** (1993) 3774.
- [116] J.Kyokane, I.Taniguchi, K.Yoshino, "Conducting organic thin films by ion-assisted evaporation and their application to electronic devices and components", *Synth. Met.* **71** (1995) 2219.
- [117] C.Moussant, R.Antony, A.Moliton, G.Froyer, "Electroluminescence of paraxiphényl prepared by ion beam assisted deposition", *Synth.Met.* **104** (1999) 1093.
- [118] S.M.Jeong, "Improved stability of organic light-emitting diode with aluminium cathodes prepared by ion beam assisted deposition", *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** (2005) 97-102.
- [119] S.M.Jeong, "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.
- [120] W.J.Kim, "Enhancement of long-term stability of pentacene thin-film transistors encapsulated with transparent SnO₂", *Appl. Surf. Sci.* **252** (2005) 1332.
- [121] J.T.Lim, C.H.Jeong, A.Vozny, J.H.Lee, M.S.Kim et G.Y.Yeom, "Top-emitting organic light-emitting diode using transparent conducting indium oxide layer

fabricated by a two-step ion beam-assisted deposition", *Surf. Coat. Technol.* **201**(2007), 5358.

[122] S.Mohajerzadeh, C.R.Selvakumar, D.H.Brodie, M.D.Robertson et J.M.Corbett, "A low energy ion beam assisted deposition technique for realizing iso-type SiGe/Si hetero-interface diodes", *Thin Solid Film* **283** (1996), 182.

[123] B.G.Goodyear, D.E.brodie, "A SiSn_x:H thin films prepared by ion beam assisted deposition", *Thin Solid Film* **286** (1996), 80.

Chapitre II : Techniques de réalisation et de caractérisation des dispositifs organiques

[1] W.Rammal, "Réalisation et caractérisation de diodes électroluminescentes souples", Thèse d'université, Limoges (2006).

[2] J.S.Kim, M.Granstrom, R.H.Friend, N.Johansson, W.R.Salaneck, R.Daik, W.J.Feast, F.Cacialli, "Indium-tin oxide treatments for single and double layer polymeric light emitting diodes : the relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance", *J. Appl. Phys.* **84** (12) 6859 (1998).

[3] T.M.Brown, J.S.Kim, R.H.Friend, F.Cacialli, R.Daik, W.J.Feast, "Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer", *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999), 1679.

[4] S.Tamura, Y.Kijima, N.Asai, M.Ichimura, T.Ishibashi, "RGB materials for organic light-emitting displays", *SPIE*, **3797** (1999), 120.

[5] C.W.Tang, S.A.VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987), 913.

[6] P.Peumans, A.Yakimov, S.R.Forrest, "Small molecule weight organic thin-film photodetectors and solar cells", *J. Appl. Phys.* **93** (2003), 3693.

[7] M.H.Choo, J.H.Kim and S.Im, "Hole transport in amorphous-crystalline-mixed and amorphous pentacene thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002), 4640.

[8] H.R.Kaufman, S.R.Robinson, "Operation of broad-beam sources", Commonwealth Scientific Corporation, Alexandria, Virginia, 1984.

[9] P.Taillepierre, R.Antony et A.Moliton, " Evaluation of luminances and yields for red, green, and blue organic light emitting diodes", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **30**, (2005), 159.

Chapitre III : Etudes d'un dépôt d'aluminium assisté

- [1] J.F.Ziegler, Handbook of Ion Implantation Technology, Ed J.F. Ziegler, *Elsevier Science Publisher*, (1992).
- [2] M.T.Robinson, I.M.Torrens, Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation, *Phys. Rev.* **B9** (1974), 5008.
- [3] F.A.Smidt, " Use of ion beam assisted deposition to modify microstructure and properties of thin films ", *Int. Mater. Rev.* **35** (1990), 61.
- [4] R.Antony, « Réalisation et caractérisations optoélectroniques de diodes électroluminescentes », *Thèse d'université, Limoges* (1998).
- [5] A.A.Dzhurakhalov, "Computer simulation of ion-solid interaction processes", *Microelectronic Engineering* **69** (2003), 570.
- [6] L.Ottaviani, "Réalisation de jonctions pn dans le carbure de silicium 6H par implantation ionique d'aluminium ", *Thèse d'Université, Lyon*, (1999).
- [7] R.R.Chance, A. Prock et R. Sibey, "Comments on the classical theory of energy transfer (between molecules and surfaces)", *J. Chem. Phys.* **62** (1975), 2245.
- [8] J.F.Gibbon, "Ion Implantation in Semiconductors", *Proc. Of the IEEE*, **60** (1972), 1062.
- [9] V.Uvarov, I.Popov, "Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials", *Materials Characterization*, **58** (2007), 883-891.
- [10] G.Gladyszewski, C.Jaouen, A.Declémy, J.C.Girard, P.Guerin, "Ion-assisted deposition of Ag₀₀₁/rFe₀₀₁/ multilayers: interface roughness", *Thin Solid Films* **319** (1998) 44-48.
- [11] C.M.Cotell, J.K.Hivornen, "Effect of ion energy on the mechanical properties of ion beam assisted deposition (IBAD) wear resistant coatings, *Surf. Coat. Tech.* **81** (1996), 118.
- [12] T.C.Huang, G.Lim, F.Parmigiani et E.Kay, "Effect of ion bombardment during deposition on the x-ray microstructure of thin silver films" , *J. Vac. Sci. Technol.* **A3** (6) (1985), 2161.
- [13] R.W.Vook, F.Witt, "thermally induced strains in evaporated films", *J. Appl. Phys.* **36** (1965), 2169.
- [14] K.Tanaka, K.Ishihara, Y.Akaniwa, H.Ohta, "Residual stress of aluminium thin films measured by X-ray and curvature methods", *Mater. Scie. Rese. Inter.*, **2** (1996), 153.

Chapitre IV : Utilisation de l'assistance ionique pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques

- [1] F.A.Smidt, "Use of ion beam assisted deposition to modify microstructure and properties of thin films", *Int. Mater. Rev.* **35** (1990), 61.
- [2 R.Antony, "Réalisation et caractérisations optoélectroniques de diodes électroluminescentes", Thèse d'université, Limoges (1998).
- [3] D.Troadec, "Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de diodes électroluminescentes organiques", Thèse d'université, Limoges (2001).
- [4] Z. Ma, G.S.Was, "Aluminum metallization for flat-panel displays using ion-beam-assisted physical vapor deposition", *J. Mater. Res.* **14** (1999) 4051.
- [5]P.E.Burrows, V.Bulovic, S.R.Forrest, L.S.Sapochak, D.M.McCarty et M.E.Thompson, "Reliability and degradation of organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994), 2922.
- [6] H.C.Neitzert, M.Ferrara, A.Rubino, S.Concilio, P.Iannelli, P.Vacca, L.Ferrara , C.Minarini, "Monitoring of the initial degradation of oxadiazole based blue OLED's", *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006), 1695.
- [7] Z.D.Popovic and H.Aziz, "Reliability and Degradation of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices (OLEDs)", *IEEE Journal On Selected Topics In Quantum Electronics* **8** (2002), 362.
- [8] T.Yamada, D.Zou, H.Jeong, Y.Akaki, T.Tsutsui, "Recoverable degradation and internal field forming process accompanied by the orientation of dipoles in organic light emitting diodes", *Synth. Met.* **111** (2000), 237.
- [9] S.M.Jeong, W.H.Koo, S.H.Choi, H.K.Baik, "Enhanced passivation characteristics in OLEDs by modification of aluminum cathodes using Ar⁺ ion beam", *Solid-State Electronics* **49** (2005), 838.
- [10] F.Li, J.Feng, G.Cheng, S.Liu, "Electron injection and electroluminescence investigation of organic light-emitting devices based on a Sn/Al cathode", *Synthetic Metals* **126** (2002), 347.
- [11] V.E.Choong, Y.Park, N.Shivaparan, C.W.Tang et Y.Gao, "Deposition-induced photoluminescence quenching of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium" *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997), 1005.
- [12] M.Brown, J.S.Kim, R.H.Friend, F.Cacialli, R.Daik, W.J.Feast, "Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer", *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999), 1679.
- [13] S.T.Lee et Z.Q.Gao, "Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999), 1404.

-
- [14] S.Naka, H.Okada, H.Onnagawaa, Y.Yamaguchi¹, T.Tsutsui, "Carrier transport properties of organic materials for EL device operation", *Synt. Met.* **111** (2000), 331.
- [15] Z.D.Popovic, H.Aziz, N.Hu, A.Hor, G.Xub, "Long-term degradation mechanism of tris_8-hydroxyquinoline/aluminum-based organic light-emitting devices", *Synt. Met.* **111** (2000), 229.
- [16] H.Aziz, Z.D.Popovic, "Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices", *Chem. Mater.* **16** (2004), 4522.
- [17] L.S.Hang, C.W.Tang, M.G.Mason," Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Appl. Phys. Lett.* **70** (1996), 152.
- [18] C.J.Brabec, S.E.Shaheen, C.Winder et N.S.Sariciftci, "Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002), 1288.
- [19] X.Yang, Y.Mo, W.Yang, G.Yu, Y.Cao," Efficient polymer light emitting diodes with metal fluoride/Al cathodes", *Appl. Phys.Lett.* **79** (2001), 563.
- [20] G.Greczynski, M.Fatlman, W.R.Salaneck," An experimental study of poly(9,9-dioctyl-fluorene) and its interfaces with Li, Al, and LiF" *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 2407.
- [21] L.S.Hung, C.W.Tang, M.G.Mason," Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode" *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997), 152.
- [22] Y.D.Jin, X.B.Ding, J.Reynaert, V.I.Arhipov, G.Borghs, P.L.Heremans, M.Auwerker, "Role of LiF in polymer light-emitting diodes with LiF-modified cathodes", *Organic Electronics* **5** (2004), 271.
- [23] T.Wakimoto, Y.Fukuda, K.Nagayama, A.Yokoi, H.Nakada, M.Tsuchida, "Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials", *Electron Devices, IEEE Transactions*, **44**, (1997) 1245.
- [24] W.Hojeij, "Réalisation et caractérisations optoélectroniques de cellules photovoltaïques organiques", Thèse d'université, Limoges (2007).
- [25] P.Peumans, S.R.Forrest, "Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells", *Applied Physics Letters*, **79** (2001), 126.
- [26] P.Peumans, A.Yakimov, S.R.Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells", *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 3693.
- [27] A.Hamed, Y.Y.Sun, Y.K.Tao, R.L.Meng, P.H.Hor, "Effects of oxygen and illumination on the in situ conductivity of C60 thin films", *Phys. Rev. B* **47** (1993) 10873.
- [28] K.Lee, "Fabrication optimization improves thermal stability and efficiency of polymer solar cells", *SPIE Newsroom 10.1117* (2006).

RESUME

Depuis une dizaine d'années, le marché des composants optoélectroniques organiques s'est beaucoup développé. Un effort particulier est fait sur l'augmentation de la durée de vie qui est un facteur limitant pour la commercialisation de ces composants. Cette limitation est notamment due à l'intrusion d'impuretés dans les matériaux organiques à partir des électrodes. Afin de limiter ce phénomène, nous avons mené des études sur la conception de dispositifs organiques utilisant une cathode déposée avec l'assistance d'un faisceau d'ions. Ces études (spectroscopie AFM, Rayons X, simulation) ont montré que l'assistance ionique conduit à une topographie de la surface de la cathode beaucoup plus douce avec une microstructure plus dense. Les études comparatives de vieillissement (I(V), L(V), L(t)) ont également montré que l'assistance ionique améliore les performances et la durée de vie des dispositifs par rapport à celles des structures non assistées. En complément de ces travaux, nous avons réalisé une optimisation de la structure multicouche utilisée afin d'améliorer la stabilité des OLEDs.

ABSTRACT

Over the past years, the organic optoelectronic component market has developed significantly. A particular effort is made on increasing the lifetime which is a limiting factor for these components. This limitation is mainly due to the intrusion of impurities in the electroluminescent material from electrodes. To limit the arrival of these impurities, we have made studies on the design of organic devices using a cathode obtained by ion beam assisted deposition. These studies (AFM spectroscopy, X-rays, simulation) have shown that ion assistance led to topography of the cathode surface much softer with a denser microstructure. Comparative studies of device aging (I(V), L(V), L(t)...) have also shown that ion assistance improves significantly the performance and the lifetime of the device in relation to the unassisted device. Preceding this work, we achieved an optimization of the used multilayer structure to improve the stability of OLEDs.

MOTS CLES

Optoélectronique organique	Organic optoelectronic
Diodes Electroluminescentes Organiques (DELOs)	Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)
Cellules Photovoltaïques Organiques	Organic Photovoltaic Solar Cells (OPSCs)
Dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD)	Ion Beam Assisted Deposition (IBAD)
Microscope à Force Atomique (AFM)	Atomic Force Microscopy (AFM)
Diffraction de Rayon X (RDX)	Rayon X Diffraction (RXD)
Caractérisations optoélectroniques	Optoelectronic characterizations
Durée de Vie	Lifetime