

50376
1997
75

N° d'ordre : 1970

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE**

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
Spécialité: ELECTRONIQUE

par

Kamal LMIMOUNI



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES STRUCTURES
METAL/ POLYMERE CONDUCTEUR/ METAL.
APPLICATION A LA REALISATION DE DIODES
ELECTROLUMINESCENTES**

Soutenu le 1 Avril 1997 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.	E. CONSTANT	Président
	G. HOROWITZ	Rapporteur
	C. CHEVROT	Rapporteur
	C. LEGRAND	Directeur de thèse
	C. BELOUET	Examinateur
	A. CHAPOTON	Examinateur
	D. DECOSTER	Examinateur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe Nouveaux Matériaux au Département Hyperfréquences et Semi-Conducteurs de l'Institut d'Electronique et de Micro-électronique du Nord.

Je remercie Monsieur le Professeur E. CONSTANT, Directeur de l'IEMN, de m'avoir accueilli dans ce laboratoire et qui me fait l'honneur aujourd'hui de présider ce jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur G. SALMER, Directeur du Département Hyperfréquences et Semi-Conducteurs de l'IEMN.

Monsieur le Professeur C. CHEVROT du Laboratoire de Recherche sur les Polymères et Matériaux Electroactifs a synthétisé les polymères qui font l'objet de ce travail. Je le remercie vivement pour avoir accepté de juger ce mémoire et d'en être rapporteur.

Je remercie également Monsieur G. HOROWITZ, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire des Matériaux Moléculaires à Thiais, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ce travail.

Monsieur le Professeur C. LEGRAND de l'Université du Littoral a suivi et encadré ce travail. Au cours d'échanges fructueux, il m'a aidé à préciser bien des aspects des phénomènes étudiés. Je tiens à lui exprimer ma gratitude profonde et mes vifs remerciements.

Monsieur C. BELOUET, Responsable d'un Pôle de Compétence « Matériaux et Procédés » à Alcatel Alsthom Recherches me fait un grand plaisir d'accepter de participer à ce jury, Qu'il trouve ici tous mes remerciements.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur A. CHAPOTON de l'Université des Sciences et Technologies de Lille Responsable de l'équipe Nouveaux Matériaux, qui m'a tout au long de ces années témoigné beaucoup de sympathie et apporté une aide constante. Ses conseils et sa compétence ont été des éléments essentiels pour mener à bien ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur D. DECOSTER qui a accepté de juger ce travail. Je suis très sensible à sa présence dans ce jury.

Mes remerciements vont également à Mesdames E. DELOS et S. LEPILLIET qui m'ont prodiguées une aide précieuse lors des différentes caractérisations et à Monsieur E. PLAYEZ Responsable de la centrale de caractérisation.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur D. VUILLAUME, Directeur de Recherche au département ISEN de l'IEMN pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

Certaines mesures optiques ont été effectuées à l'extérieur de l'IEMN, notamment au Laboratoire de Chimie Minérale et Méthodologie et au Centre de Recherche sur l'Environnement Industriel de Dunkerque où j'ai eu l'occasion d'apprécier l'aide précieuse de Monsieur le Professeur VANDORPE, Monsieur CASIER et Monsieur BOUSSINA. Je tiens à les remercier vivement ainsi que tous les chercheurs, techniciens et administratifs, qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de cette étude.

Mes remerciements vont également à Messieurs DEHORTER et LEMAIRE qui ont assuré la reproduction de ce mémoire.

Enfin, je remercie tous mes amis de l'équipe Nouveaux Matériaux et de l'IEMN dont je ne donnerai pas la liste de peur d'en oublier, ainsi que tous ceux qui m'ont témoigné leur sympathie, qu'ils soient étudiants ou permanents.

A la mémoire de mon père

A ma mère

A toute ma famille et tous mes amis

SOMMAIRE

Introduction générale	1
 <u>Chapitre I</u>	
I-1 GENERALITES SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS	6
I-1-1 Les différentes familles de polymères conducteurs	6
I-1-2- Structure de bandes d'énergie des polymères conducteurs	8
I-1-3 Dopage des polymères conducteurs	10
I-1-3-1 Dopage chimique	12
I-1-3-2 Dopage électrochimique	13
I-1-3-3 Dopage par implantation ionique	13
I-1-4 Origine de la conductivité dans les polymères conducteurs	15
I-1-4-1 Les solitons	15
I-1-4-2 Les polarons et bipolarons	17
I-1-5 Phénomènes de transport dans les polymères conducteurs	19
I-2- GENERALITES SUR LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES	23
I-2-1 Les diodes électroluminescentes inorganiques	23
I-2-1-1 L'électroluminescence	23
I-2-1-2 Structures et matériaux	25
I-2-1-3 Efficacité et rendements de luminescence	29
I-2-2- Les diodes électroluminescentes organiques	33
I-2-2-1 Cas des matériaux organiques à faible masse	33
I-2-2-2 Cas des polymères conducteurs	37
 Bibliographie	 40

Chapitre II

II-1-LES MATERIAUX ETUDIES	50
II-1-1 Les poly(N-alkylcarbazoles)	50
II-1-2 Le poly(3-octylthiophène)	52
II-2- REALISATION DES DIODES METAL-POLYMERE-METAL	54
II-2-1-Structures des diodes	53
II-2-2 Préparation des substrats	55
II-2-3 Elaboration des films	57
II-2-3-1 Dépôt à la tournette	57

II-2-3-2 Dépôt par évaporation sous vide	59
II-2-4 Métallisation.....	61
II-2-4-1 Dépôt de l'électrode métallique	61
II-2-4-2 Métaux utilisés.....	63
II-3- CARACTERISATION DES FILMS POLYMERES.....	65
II-3-1 Epaisseur des films	65
II-3-2 Texture des films	65
II-3-3- Conductivité des films de polymères.....	69
II-3-3-1 Les PACZ.....	71
II-3-3-2 Le poly (N-octylthiophène)	73
II-3-4 Mesures d'absorption.....	73
II-3-4-1 Dispositif expérimental.....	75
II-3-4-2 Résultats obtenus	75
II-3-5-Mesure de photoluminescence.....	77
II-3-5-1 Dispositif expérimental.....	79
II-3-5-2 Résultats obtenus	83
 Bibliographie	 84

Chapitre III

III-1 CARACTERISATION ELECTRIQUE	89
III-1-1 Dispositifs de mesure	89
III-1-1-1 Mesure des caractéristiques J(V).....	89
III-1-1-2 Mesures d'impédances	91
III-1-2 Conditions de mesure.....	91
III-1-3 Résultats obtenus	95
III-1-3-1 Cas du poly(N-butylcarbazole).....	95
III-1-3-1-1 Influence de l'épaisseur de la couche active.....	95
III-1-3-1-2 Influence de la température	97
III-1-3-1-3 Influence de la longueur des chaînes.....	97
III-1-3-2 Cas du poly(N-octylthiophène)	99
III-1-3-2-1 Etude statique.....	101
III-1-3-2-2 Etude dynamique	105
III-2- CARACTERISATION OPTIQUE DES DIODES.....	107
III-2-1 Mesure des spectres d'émission des diodes.....	107
III-2-1-1 Banc de spectroscopie	107
III-2-1-2 Etalonnage du banc de spectrométrie.....	109

III-2-1-3 Spectres d'émission des Poly(N-alkylcarbazole)	111
III-2-1-4 Spectre d'émission du poly(N-octylthiophène).....	115
III-2-2 Mesure du rendement quantique et de la luminance	115
III-2-2-1 Méthode de mesure	115
III-2-2-2 Résultats obtenus.....	119
 Bibliographie	 120

Chapitre IV

IV-1 MODELES THEORIQUES	126
IV-1-1 Emission tunnel.....	126
IV-1-1-1 Polarisation faibles	130
IV-1-1-2 Polarisation moyennes.....	130
IV-1-1-3 Fortes tensions de polarisation.....	132
IV-1-2- Emission thermoionique.....	134
IV-1-2-1- Cas d'une interface métal-isolant.....	134
IV-1-2-2- Cas d'une interface métal-semiconducteur.....	137
IV-1-2- Courant limité par la charge d'espace (space charge limited current SCLC).....	142
IV-1-3-1 Cas d'un isolant sans pièges	142
IV-1-3-2 Cas d'un isolant avec pièges.....	145
IV-2 INTERPRETATION DES RESULTATS POUR LES DIODES A BASE DE PBuC.....	149
IV-3 INTERPRETATION DES RESULTATS POUR LES DIODES A BASE DE P3OT.....	155
 Bibliographie	 161
 <u>Conclusion générale</u>	 164
 <u>Annexes</u>	 167

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Depuis quelques années, les polymères conducteurs ont suscité un vif intérêt dans la communauté industrielle et scientifique. Ceci s'explique par leurs propriétés mécaniques, leur facilité de mise en oeuvre, leur faible coût et la diversité de leurs structures et méthodes de synthèse.

Les polymères conducteurs ont déjà été utilisés en électronique [1] pour la réalisation de batteries, de blindages électromagnétiques, de gaines semi-conductrices de câbles hautes tensions, de contacteurs, etc... Ces dernières années, de nouvelles applications sont apparues telles que les capteurs [2-3], les afficheurs électrochromes [4] et les composants organiques [5].

Les composants organiques les plus étudiés à l'heure actuelle sont les transistors MISFET [6-7] et les diodes électroluminescentes. Etant donnée la facilité de dépôt des polymères conducteurs sous forme de films minces et sur de grandes surfaces, ces composants présentent des potentialités d'application en affichage : les transistors MISFET peuvent être utilisés comme élément de commande dans les écrans plats à matrice active et des diodes électroluminescentes couvrant l'ensemble du spectre visible avec des luminances relativement élevées ont déjà été réalisées [8]. L'amélioration des performances de ces composants nécessite de mieux comprendre les nombreux phénomènes intervenant dans leur fonctionnement. Notre travail s'inscrit dans ce cadre et porte sur la réalisation et l'étude de diodes électroluminescentes à couche active polymère conducteur émettant dans le visible.

Le premier chapitre concerne quelques généralités sur les polymères conducteurs et les diodes électroluminescentes. Dans un premier temps, nous rappelons les principales familles de

polymères conducteurs, les techniques de dopage, la structure de bande d'énergie et l'origine de la conductivité dans ces matériaux. Nous nous intéressons ensuite aux diodes électroluminescentes à base de semi-conducteurs cristallins puis de matériaux organiques à faible masse. Enfin, nous précisons les avantages des polymères conducteurs pour la réalisation de diodes émettant dans le visible.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différents polymères conducteurs étudiés. Nous décrivons les étapes technologiques et les géométries choisies pour la réalisation de structures métal-polymère conducteur-métal. Nous présentons également différentes caractérisations, en particulier, optiques (photoluminescence et absorption) de films minces réalisés à l'aide de ces matériaux.

Les caractérisations électriques et optiques des diodes électroluminescentes réalisées font l'objet du chapitre III. Les caractérisations électriques sont effectuées en régime statique et dynamique. Nous étudions également l'influence de différents paramètres : épaisseur du film, température, longueur de chaînes. Nous déterminons les propriétés optiques des diodes : spectre d'électroluminescence, rendement quantique et luminance. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus dans la littérature pour les mêmes structures avec d'autres matériaux polymères conducteurs.

Dans le chapitre IV, nous rappelons les modèles théoriques applicables aux structures métal-semiconducteur-métal et métal-isolant-métal pour expliquer les caractéristiques courant-tension. A l'aide de ces modèles, nous interprétons les résultats expérimentaux du chapitre III pour chacune des structures réalisées.

- [1] W. R. SALANECK, D. T. CLARK, E. J. SAMVELSEN, Science and applications of conducting polymers. Adam Hilger, 1991.
- [2] Y. OHMORI et coll. "Gas-sensitive junction characteristics of poly(3-alkylthiophene) Schottky diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol **29-10**, (1990), L1849-L1852.
(1994), 1684-1686.
- [3] A. BOYLE, E. M. GENIES and M. LAPKOWSKI, "Application of electronic conducting polymers as sensors", *Synth. Metal*. Vol **28** (1989), 769-774.
- [4] F. GARNIER and G. HOROWITZ, "Organic semiconducting polymers as molecular material for electronic devices", *Synth. Metal*. Vol **18** (1987), 693-698.
- [5] M. WILLANDER, A. ASSADI and C. SVENSSON, "Polymer based devices- their function and characterization", *Synth. Metal*. Vol **55-57** (1993), 4099-4104.
- [6] K. TADA, H. HARADA and K. YOSHINO, "Polymeric bipolar thin-film transistor utilizing conducting polymer containing electron transport dye", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol **35** (1996), 944-946.
- [7] F. GARNIER, R. HAJLAOUI, A. YASSAR, and P. SRIVASTAVA, "All-polymer field effect transistor realized by printing techniques", *Science*. Vol **265**
- [8] M. HAMAGUCHI and K. YOSHINO, "Color-variable emission in multilayer polymer electroluminescent devices containing electron-blocking layer", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol **35** (1996), 4813-4818.

CHAPITRE I

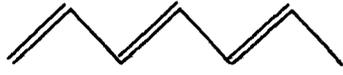
Chapitre I

Généralités sur les polymères conducteurs et les diodes électroluminescentes

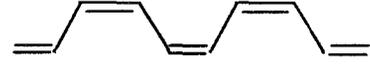
Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps les différentes familles de polymères conducteurs, leur structure de bande d'énergie, les techniques de dopage et l'origine de leur conductivité.

Dans un deuxième temps, nous nous intéressons aux diodes électroluminescentes classiques et aux différents matériaux utilisés pour leur réalisation. Nous décrivons ensuite les diodes électroluminescentes organiques en précisant leurs performances ainsi que les problèmes qui restent à résoudre.

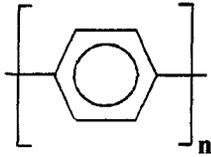
Nous présentons enfin l'intérêt des polymères conducteurs pour la réalisation de ces diodes et situons le cadre de notre travail.



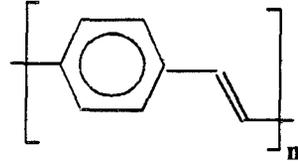
trans-polyacétylène (trans-PA)



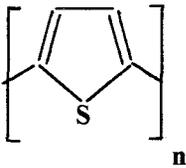
cis-polyacétylène (cis-PA)



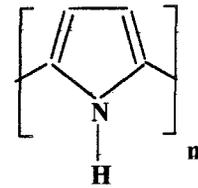
polyparaphénylène (PPP)



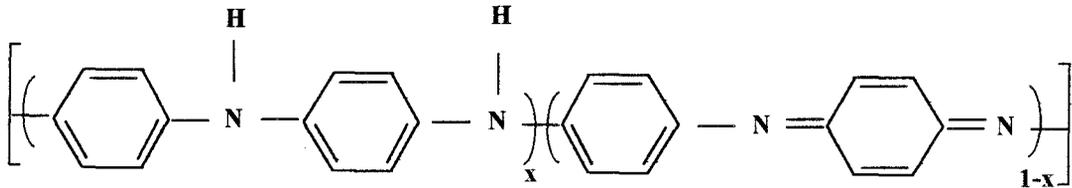
polyphénylènevinylène (PPV)



polythiophène (PT)



polypyrrole (PPy)



polyaniline (PANI)

Figure I-1 : Structure chimique des principaux polymères conducteurs

I-1 GENERALITES SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS

I-1-1 Les différentes familles de polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être classés en plusieurs familles [1] :

- les polymères conducteurs composites ou "chargés" dont la conductivité résulte de la dispersion de charges conductrices (carbone ou métal) dans la matrice de polymère,
- les polymères conducteurs ioniques,
- les polymères conducteurs intrinsèques ou dopés dont la conductivité est directement liée à leur structure chimique.

Dans ce travail, nous nous intéressons à cette dernière catégorie de matériaux que nous désignons sous le nom de polymères conducteurs (PC).

Les PC sont des polymères conjugués dont la chaîne principale est caractérisée par une alternance de simple et double liaisons. Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, cette alternance est la caractéristique commune des polymères électroactifs : elle permet la formation d'une super-orbitale qui confère à ces matériaux des propriétés de conduction électronique particulières.

Les principales familles de ces matériaux sont représentées figure I-1. Le plus simple de ces matériaux d'un point de vue structural est le polyacétylène $(CH)_x$. Il est formé de groupes CH reliés entre eux pour constituer une chaîne quasi-linéaire. Il peut exister sous forme de 3 isomères : trans, cis-cis-oïde ou cis trans-oïde [2].

Les autres matériaux et leurs dérivés présentent des chaînes polyaromatiques (PPP et PPV) et polyhétérocycliques (PT, PPy). La polyaniline contient en plus un pont hétéroatome.

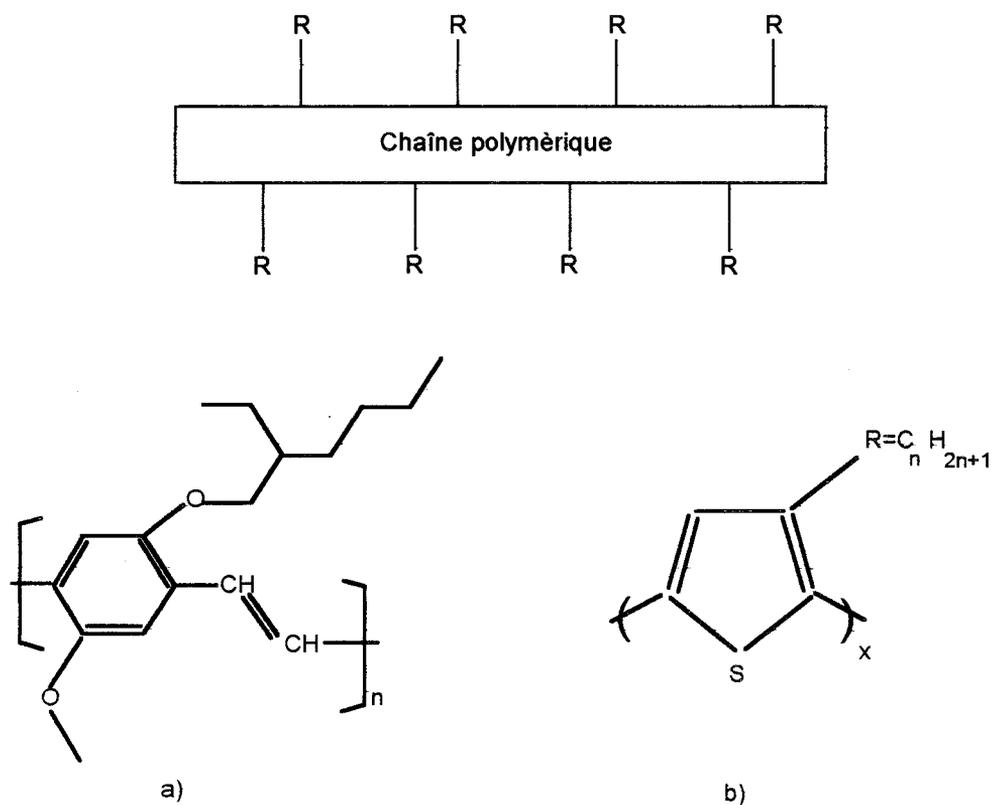


Figure I-2 : Substitution par un groupement fonctionnel cas du PPV (a) et du polythiophène (b)

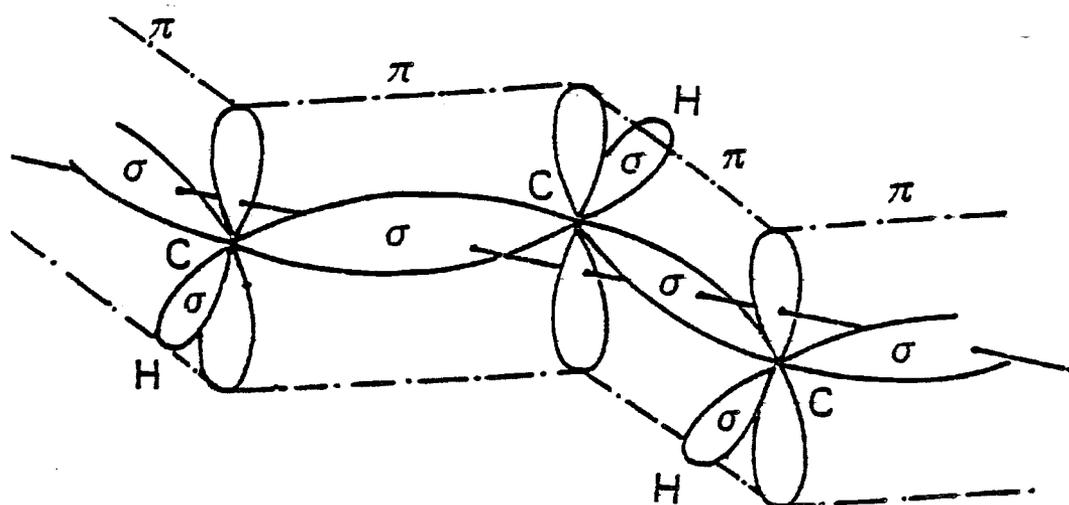


Figure I-3 : Structure de la chaîne du polyacétylène.

De nombreuses méthodes de synthèse ont été développées pour la préparation des polymères conducteurs [3]. La voie électrochimique est particulièrement intéressante, elle permet le dépôt d'un film dopé ou non sur une électrode métallique [4].

Les chaînes polymériques des systèmes conjugués présentent une rigidité suffisante pour empêcher leur mise en solution dans les solvants organiques classiques. Ceci a été longtemps un obstacle pour leur caractérisation et leur mise en forme dans le cadre d'applications. Cette difficulté peut être surmontée par :

- la substitution de groupements fonctionnels (par exemple chaîne alkyl) ayant pour effet l'accroissement des interactions polymère-solvant (figure I-2).

- la synthèse de copolymères dont l'un des deux motifs au moins est conjugué et l'autre est soluble dans les solvants organiques [5].

L'addition de ces substituants modifie certaines propriétés électriques et permet leur ajustement pour de nouvelles applications [6].

I-1-2- Structure de bandes d'énergie des polymères conducteurs

A titre d'exemple, nous donnons figure I-3 la structure de la chaîne $(CH)_x$ du polyacétylène. Les atomes de carbone sont dans un état d'hybridation sp^2 caractérisé par trois orbitales sp^2 situées dans un même plan et faisant entre elles un angle de 120° et une orbitale p_z perpendiculaire au plan des orbitales sp^2 [7]. La structure des chaînes fait apparaître :

- des liaisons de type σ qui résultent soit du recouvrement des orbitales sp^2 de deux atomes de carbone voisins, soit de celui de l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène avec l'orbitale sp^2 restante de l'atome de carbone.

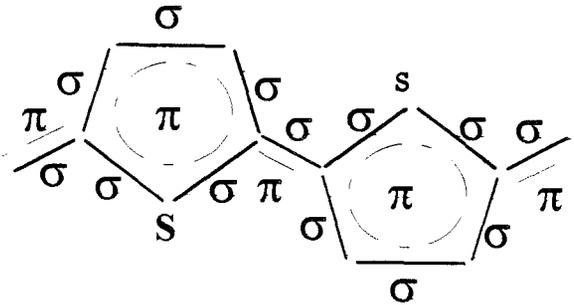


Figure I-4 : Liaisons σ et π dans le polythiophène

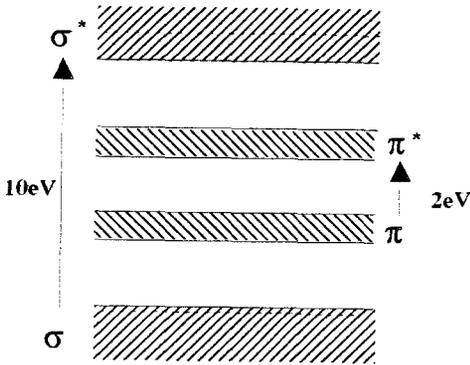


Figure I-5 : Structure de bandes d'énergie d'une chaîne de polymère conjugué

- un système d'orbitales π délocalisées qui provient du recouvrement le long de la chaîne des orbitales p_z des atomes de carbone.

Ces remarques restent valables dans le cas des composés aromatiques comme le montre la figure I-4 donnant la structure du polythiophène.

D'un point de vue énergétique, la formation de la chaîne de polymère (caractère unidimensionnel) se traduit par une démultiplication des niveaux d'énergie liant (σ , π) et antiliant (σ^* , π^*). La structure des bandes d'énergie est représentée figure I-5. Les énergies de transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ sont importantes ($\approx 10\text{eV}$) et responsables de la cohésion du squelette. Par contre, les énergies de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ sont plus faibles ($\approx 2\text{eV}$) et responsables des propriétés semi-conductrices particulières des polymères conducteurs. Les bandes d'énergie π et π^* sont appelées respectivement : bande de valence et bande de conduction.

I-1-3 Dopage des polymères conducteurs

Le dopage des polymères conducteurs relève d'un processus différent de celui des semiconducteurs classiques. En effet, les impuretés dopantes sont introduites à côté des chaînes et non insérées dans le réseau cristallin. Ces impuretés, en s'ionisant, font apparaître pour des raisons d'électro-neutralité des contre-ions sur la chaîne de polymère qui se trouve alors chargée. A titre d'exemple, nous donnons figure I-6 la réaction de dopage du polypyrrole. Cette dernière s'accompagne d'une augmentation de la conductivité et d'un changement de coloration du polymère.

Les valeurs des taux de dopage des polymères conducteurs peuvent être très élevées (jusqu'à une impureté dopante pour trois unités monomères). La conductivité peut alors augmenter de plusieurs ordres de grandeur. A titre comparatif, nous donnons figure I-7 les

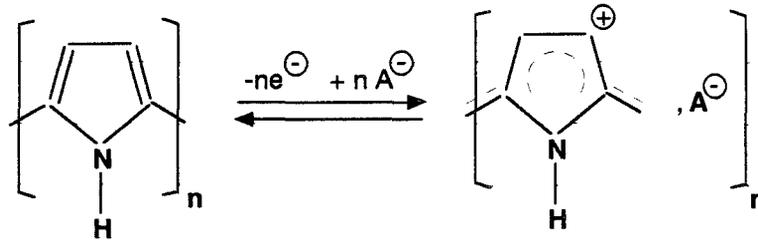


Figure I-6 : Réaction de dopage P (oxydation) du polypyrrole

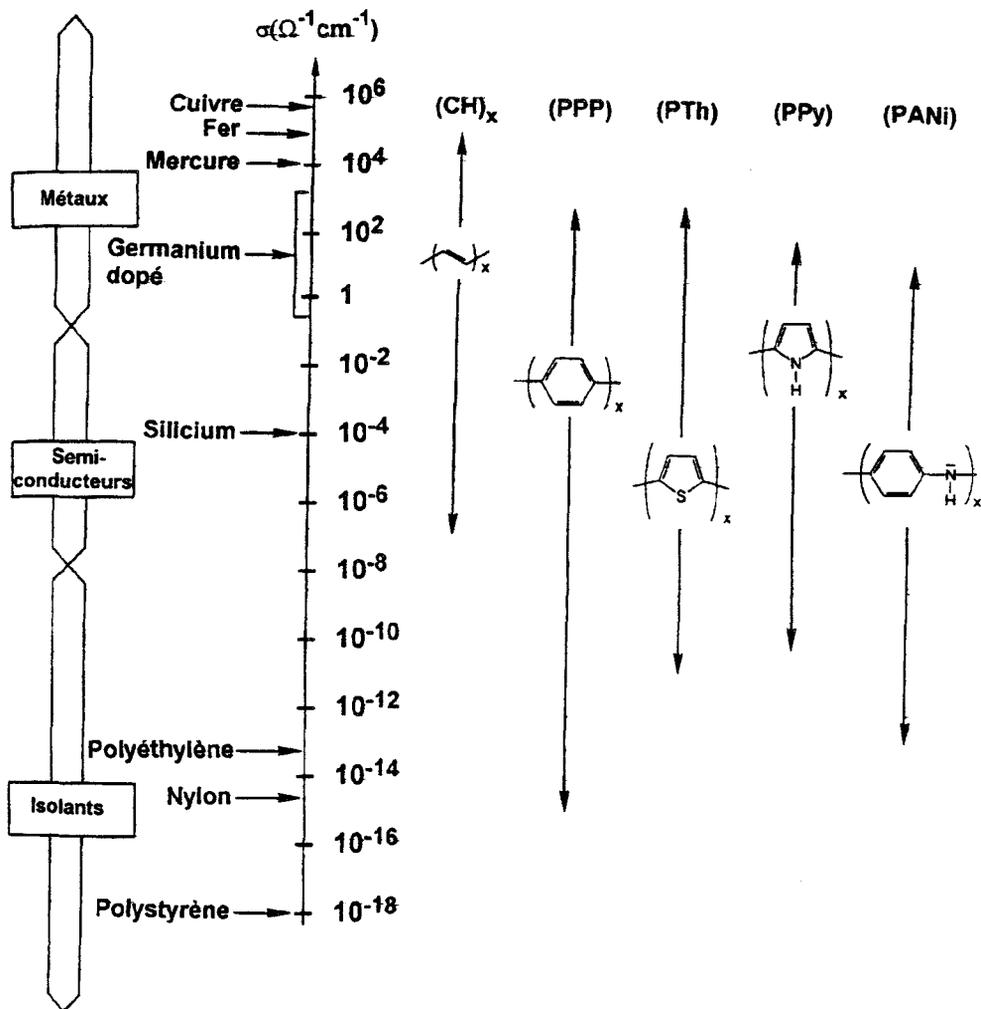


Figure I-7 : Plage de variation de la conductivité des principales familles des polymères conducteurs

Polyacétylène(CH)_x, Polyparaphénylène(PPP), Polythiophène(PTh), Polypyrrole(PPy), Polyaniline(PANI)

plages de variation de la conductivité des principaux polymères conducteurs et de certains matériaux usuels.

Les impuretés dopantes n'étant pas liées directement à la chaîne, le processus de dopage des polymères conducteurs est réversible. Ceci peut conduire à un dédopage du matériau et a des conséquences sur la stabilité dans le temps de la conductivité.

Suivant la nature de l'agent dopant, le dopage des polymères conducteurs peut être :

- soit de type N avec des donneurs d'électrons tels que les métaux alcalins, alcalino-terreux (en solution dans NH_3) ou des composés organo-alcalins. Les contre-ions sont alors du type Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ ,... Les polymères dopés N sont cependant très instables vis à vis des agents atmosphériques compte tenu de la réactivité des sites dopés.

- soit de type P grâce à des halogènes (I_2 , Br_2 ,...) ou des sels des métaux de transition (FeCl_3 , AsF_5 ,...). Les polymères dopés P s'avèrent plus stables à l'air.

Différentes techniques de dopage ont été développées pour les polymères conducteurs : le dopage chimique, le dopage électrochimique ou encore le dopage par implantation ionique.

I-1-3-1 Dopage chimique

Il s'effectue dans la plupart des cas en phase gazeuse. Les agents dopants (I_2 ,...) sont alors introduits avec le polymère dans une enceinte mise sous vide primaire. Ce type de dopage est facilité par la morphologie du polymère conducteur (organisation en fibrilles de grande surface spécifique). Il est néanmoins difficilement contrôlable.

Un dopage en phase liquide a été également utilisé au laboratoire. Il consiste en un simple mélange d'une solution de polymère conducteur et d'une solution de dopant. Le contrôle

des différentes concentrations et des proportions du mélange permet la modulation du dopage [8].

I-1-3-2 Dopage électrochimique

Dans ce cas, le matériau à doper est disposé sur une électrode métallique plongée dans une solution organique adéquate. L'application d'une tension convenable entre la première électrode et une électrode de référence (Li, Pt,...) entraîne, par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent son dopage. Lorsque la solution organique (sel) est chargée par le monomère, la synthèse du polymère peut s'effectuer en même temps que l'opération de dopage.

Cette méthode, quand elle est possible, donne des dopages plus homogènes que dans le cas du dopage chimique. Enfin, le dopage par électrochimie est facilement contrôlable à partir de la quantité de dopants dans la solution et du courant électrique appliqué (intensité et durée).

I-1-3-3 Dopage par implantation ionique

Il consiste à bombarder les films de polymères par des ions alcalins (Cs^+ , Na^+ ,...) afin de générer des défauts par rupture des liaisons chimiques. Ces défauts peuvent donner naissance à la formation de radicaux libres, de doubles liaisons et de porteurs de charge qui vont, par la suite, participer à la conduction. Cette technique bien que peu utilisée car destructive a permis de doper des films de polyparaphénylène [9-10]. L'énergie de l'accélérateur doit être relativement faible (1keV à 30keV) afin d'accroître les propriétés semi-conductrices des films et réduire le nombre d'endommagements générés dans le matériau d'autant plus qu'un recuit permettant la réorganisation de la structure comme dans le cas des semi-conducteurs n'est pas envisageable.

I-1-4 Origine de la conductivité dans les polymères conducteurs

La conductivité dans les polymères conducteurs résulte d'un transfert de charge entre la chaîne de polymère et les impuretés dopantes. La différence fondamentale entre ces matériaux et les semiconducteurs classiques est que l'apparition d'une charge sur la chaîne de polymère ne se traduit pas par l'adjonction d'un électron dans la bande de conduction (ou d'un trou dans la bande de valence) mais s'accompagne d'une déformation locale de la chaîne. Cette déformation est facilitée par le caractère unidimensionnel du système qui favorise le couplage entre les vibrations du réseau (phonons) et le mouvement des électrons. Une modification des longueurs de liaison ou une torsion de la chaîne est difficile à cause du caractère rigide des systèmes conjugués. Aussi, la déformation se fait plutôt par une permutation des simples et doubles liaisons (figures I-8 et I-10) moins coûteuse d'un point de vue énergétique.

La déformation locale fait apparaître dans la bande interdite des niveaux d'énergie dans lesquels les électrons ou les trous qui assurent la conduction vont se placer. Selon la configuration de la structure résultante, les défauts ainsi créés peuvent être des solitons, des polarons ou des bipolarons. Ces défauts (ou états localisés) s'étendent sur plusieurs motifs monomères.

Par la suite, nous décrivons ces différents défauts et leurs mécanismes de conduction.

I-1-4-1 Les solitons

Le soliton a été introduit par Su, Schrieffer et Heeger [11] pour l'interprétation des défauts dans le polyacétylène. Il représente la frontière séparant deux chaînes de $(CH)_x$ différentes par la phase d'alternance des simples et doubles liaisons (figure I-8). Le $(CH)_x$ est un système dégénéré : les deux demi-chaînes de part et d'autre de la déformation sont équivalentes d'un point de vue énergétique. De ce fait, le soliton peut se mouvoir facilement le long de la chaîne. Son état énergétique est situé au milieu de la bande interdite. Le soliton non chargé possède un spin moitié, il est de ce fait détectable par RPE (Résonance Paramagnétique Electrique). Après dopage, il est chargé positivement ou négativement. Dans ce cas, son spin

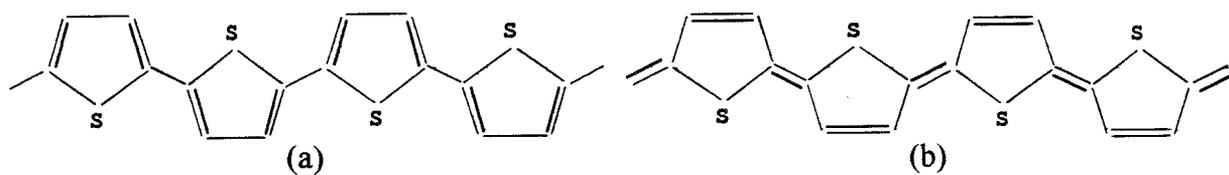


Figure I-10 : Formes aromatique (a) et quinonique (b) du polythiophène

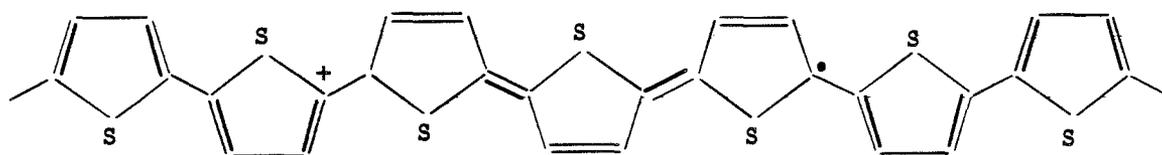


Figure I-11 : Représentation schématique d'un polaron

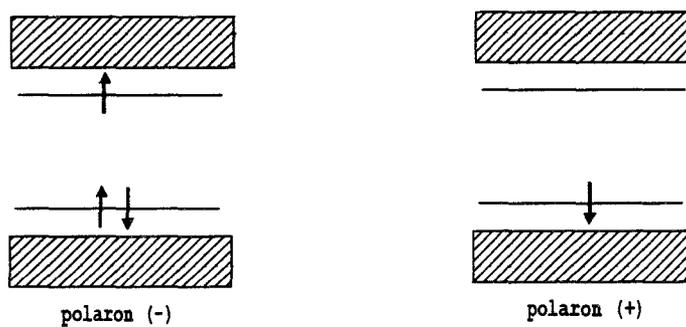


Figure I-12 : Structure énergétique des polarons

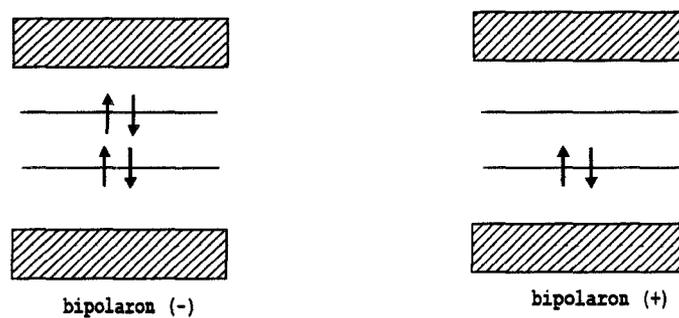


Figure I-13 : Structure énergétique des bipolarons

devient nul. La représentation énergétique des différentes configurations du soliton est donnée figure I-9. L'énergie de formation des solitons est donnée par la relation $E_s = E_g/\pi$ où E_g représente la bande interdite du polymère [12]. La création d'un soliton nécessite donc une énergie plus faible que celle d'une paire électron-trou. Ceci explique pourquoi les charges injectées se placent préférentiellement sur les états du soliton plutôt que dans les états de bande.

I-1-4-2 Les polarons et bipolarons

A l'exception du polyacétylène trans, tous les autres polymères conducteurs présentent une structure non dégénérée c'est à dire que les deux demi-chaînes obtenues par changement d'alternance des simples et doubles liaisons ne sont pas équivalentes énergétiquement (formes aromatique et quinonique) (figure I-10). Dans ce cas, le dopage fait apparaître un soliton neutre et un anti-soliton chargé. Ce défaut supplémentaire permet à la chaîne de polymère de retrouver sa première phase d'alternance (figure I-11). Cette situation est plus favorable énergétiquement qu'un changement d'alternance sur toute la demi-chaîne. L'ensemble de ces deux particules (soliton neutre et antisoliton chargé) forme un polaron de spin 1/2. Les états énergétiques correspondants se trouvent dans la bande interdite à quelques dixièmes d'eV de la bande de conduction et de valence. La charge des polarons peut être positive ou négative (figure I-12). La formation de polarons positifs est particulièrement favorable d'un point de vue énergétique [13].

Par ailleurs, lorsque le taux de dopage augmente, les charges injectées peuvent se placer sur les défauts déjà créés et forment ainsi des bipolarons (association par paire de polarons de même charge). La charge des bipolarons peut donc être positive ou négative mais les bipolarons ne possèdent pas de spin. Les différentes configurations des bipolarons sont données figure I-13. D'un point de vue énergétique, la formation de bipolarons est plus favorable que celle de deux polarons mais les répulsions coulombiennes [14] peuvent favoriser

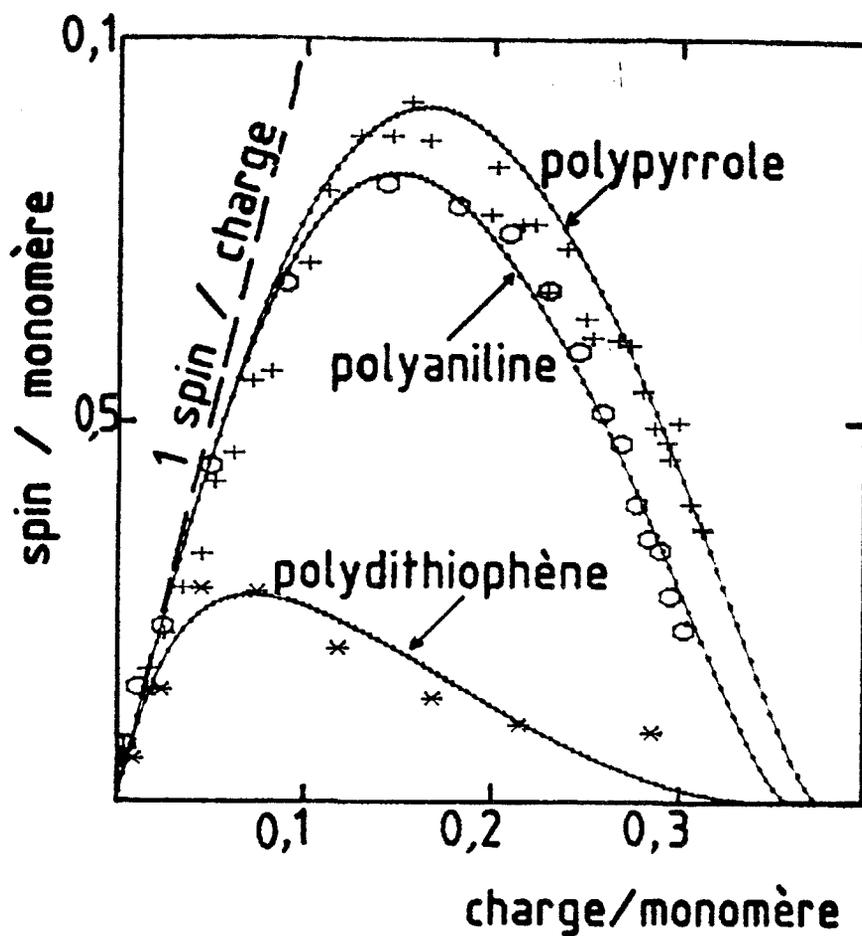
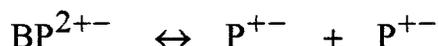


Figure I-14 : Evolution de la densité de spin en fonction de la charge injectée dans le polypyrrole, la polyaniline et le polythiophène [15]

la création de polarons à partir de la dissociation d'un bipolaron selon la réaction réversible suivante :



Les deux phénomènes sont en compétition et il est difficile de prédire la configuration la plus stable. La formation de polarons ou de bipolarons a pu être suivie sur des échantillons de polyaniline, de polythiophène et de polypyrrole en fonction du taux de dopage à partir de mesures de RPE (figure I-14). Pour les faibles dopages (environ 0.1 charge/monomère), un spin apparaît pour chaque charge : on crée ainsi des polarons. Pour des taux de dopage plus élevés, le nombre de spin décroît montrant l'apparition de bipolarons [15].

I-1-5 Phénomènes de transport dans les polymères conducteurs

L'étude des phénomènes de transport dans les matériaux amorphes et en particulier dans les polymères conducteurs est toujours d'actualité. En effet, les théories proposées à ce jour ne rendent pas compte de manière suffisamment précise de la conduction dans ces matériaux. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les polymères conducteurs diffèrent des matériaux semiconducteurs classiques par la nature des porteurs de charge, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés dans les bandes du semiconducteur mais des défauts chargés localisés (soliton, polarons, bipolarons). Cette particularité a une conséquence directe sur les mécanismes de transport : la conduction procède par sauts de porteurs de charge d'un état localisé à un autre plutôt que par propagation cohérente des électrons ou des trous dans le réseau cristallin (figure I-15).

Par ailleurs, on distingue dans les polymères conducteurs deux types de conduction : la conduction intra-chaîne (le long d'une même chaîne) et la conduction inter-chaîne (entre les différentes chaînes de polymère). Des études réalisées sur des films de polymère orientés par étirement [16] ont mis en évidence ces deux contributions. Nous donnons figure I-16 les évolutions en fonction de la température des conductivités mesurées dans des directions

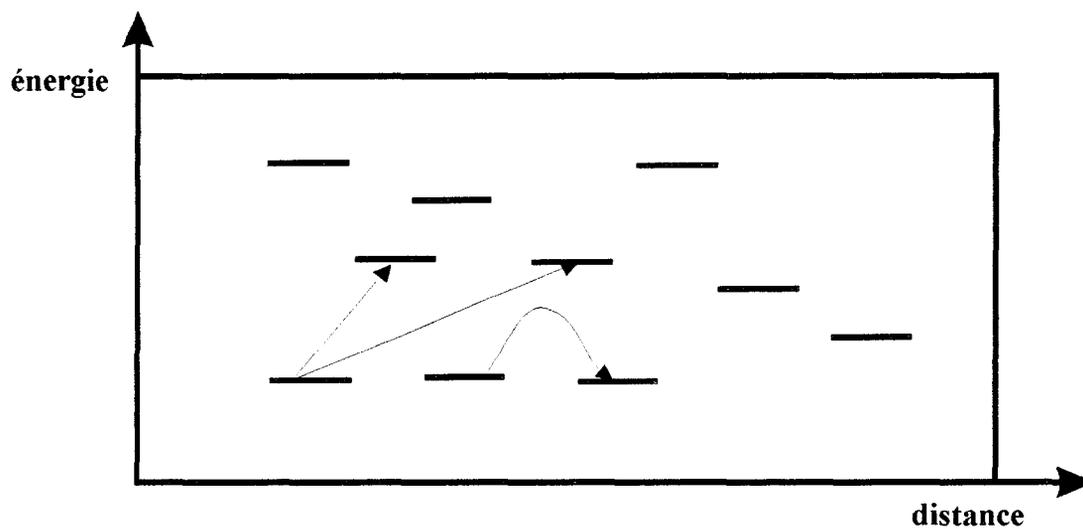


Figure I-15 : Représentation schématique du mécanisme de sauts à distance variable des porteurs de charge

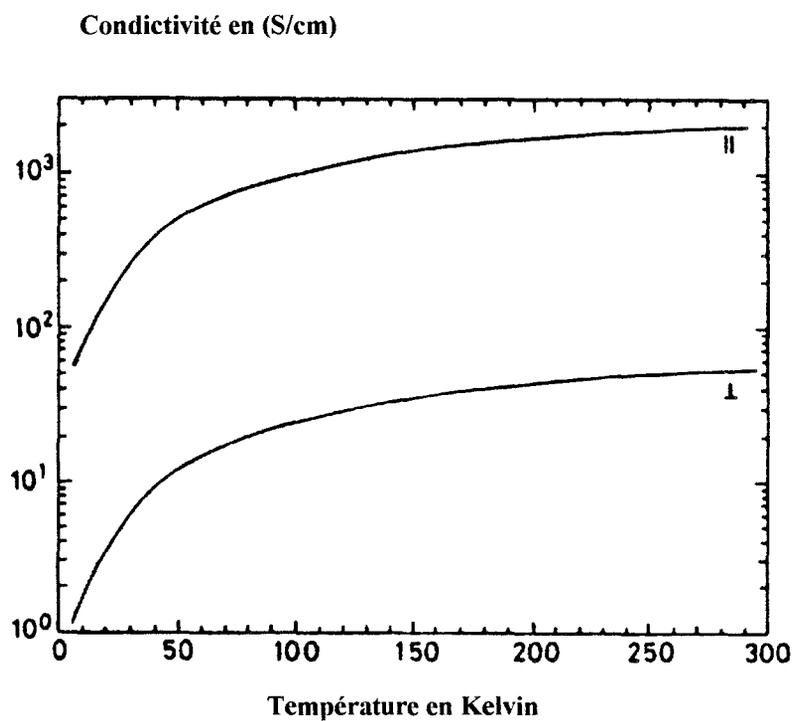


Figure I-16 : Evolution des conductivités parallèle et perpendiculaire en fonction de la température dans un film de polyacétylène [16]

parallèle et perpendiculaire à celle de l'étirement en fonction de la température. La conductivité parallèle est plus élevée de plusieurs ordres de grandeur.

Le comportement de la conductivité des polymères conducteurs est intermédiaire entre celui des semiconducteurs et celui des métaux :

- le nombre des porteurs de charge est indépendant de la température, comme dans le cas d'un métal et à l'opposé de celui des semiconducteurs où la création de porteurs peut avoir lieu par activation thermique.

- la conductivité diminue avec la température à l'opposé de celle des métaux mais cette diminution est moins rapide que pour un semiconducteur. Elle s'exprime par :

$$\sigma \propto \exp \left[- \left\{ \frac{T_0}{T} \right\}^\alpha \right]$$

avec $\alpha=1$ pour un semiconducteur et $\alpha= 0.25$ à 0.3 pour un polymère conducteur.

Plusieurs modèles sont proposés pour expliquer l'évolution des conductivités statique et dynamique des polymères conducteurs. A titre d'exemple, on peut citer : le modèle de Kivelson [17], le modèle de sauts à distances variables [18], le modèle des mélanges [19],... Des travaux effectués au laboratoire ont permis de discuter la validité de ces différents modèles [20]. Ces travaux concernent des études en température et en fréquence de la conduction dans le matériau en volume ("bulk") en supposant des contacts de type ohmique.

Pour notre part, nous allons nous intéresser à la conduction dans le cas de films minces et à l'influence de la nature des contacts métalliques.

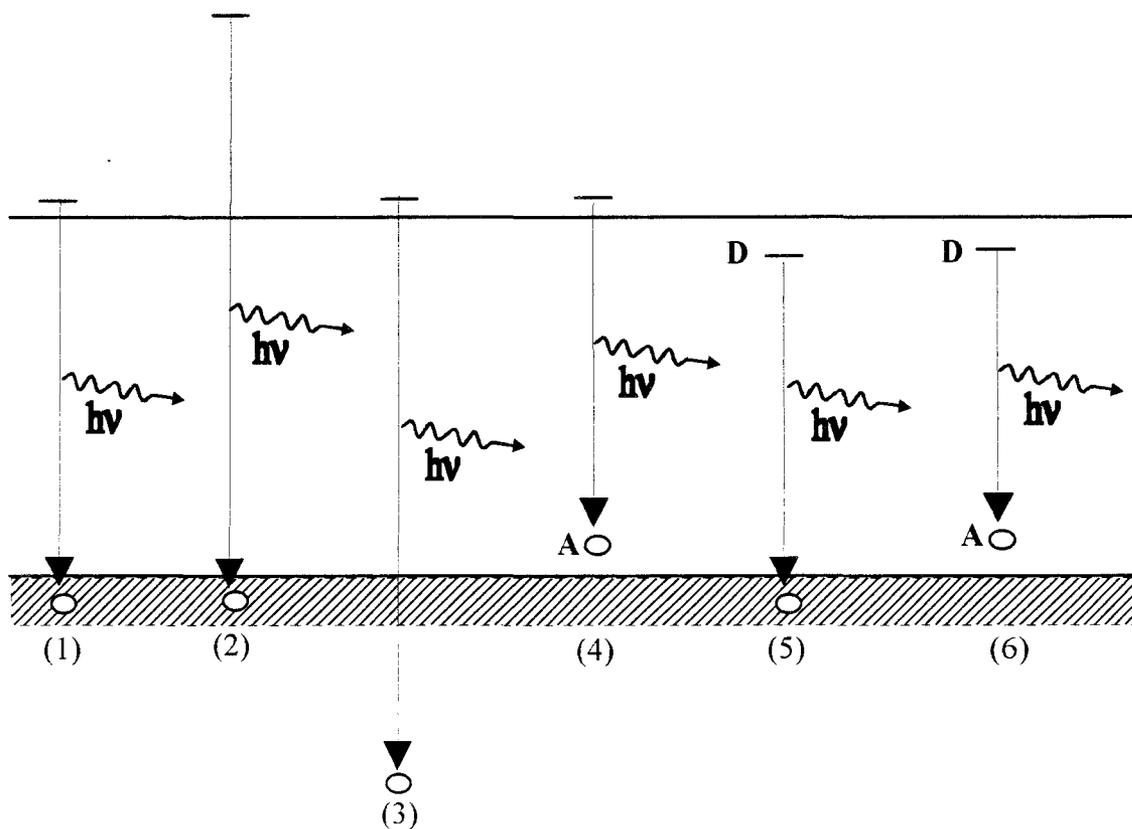


Figure I-17 : Transitions possibles dans un semiconducteur

I-2- GENERALITES SUR LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES

I-2-1 Les diodes électroluminescentes inorganiques

I-2-1-1 L'électroluminescence

L'électroluminescence est le phénomène lié à l'émission de lumière suite à l'excitation électrique d'un matériau. Elle résulte de la transformation de l'énergie de recombinaison des porteurs de charges en énergie lumineuse (recombinaisons radiatives). L'énergie $h\nu$ des photons émis dans une recombinaison radiative est donnée par la différence des niveaux d'énergie de l'électron avant (E_2) et après (E_1) transition :

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Sur la figure I-17, nous schématisons les différentes transitions possibles dans un semiconducteur. Les transitions radiatives sont de deux types : transitions inter-bandes ou transitions faisant intervenir des niveaux extrinsèques associés à des centres luminescents. Les transitions inter-bandes font intervenir :

- un électron du bas de la bande de conduction et un trou du sommet de la bande de valence (1),
- un électron chaud de la bande de conduction et un trou de la bande de valence (2),
- un électron de la bande de conduction et un trou chaud de la bande de valence (3).

Les autres transitions s'effectuent entre :

- bande de conduction et centre accepteur (4)
- centre donneur et bande de valence (5)
- donneur et accepteur en situation de proches voisins (6).

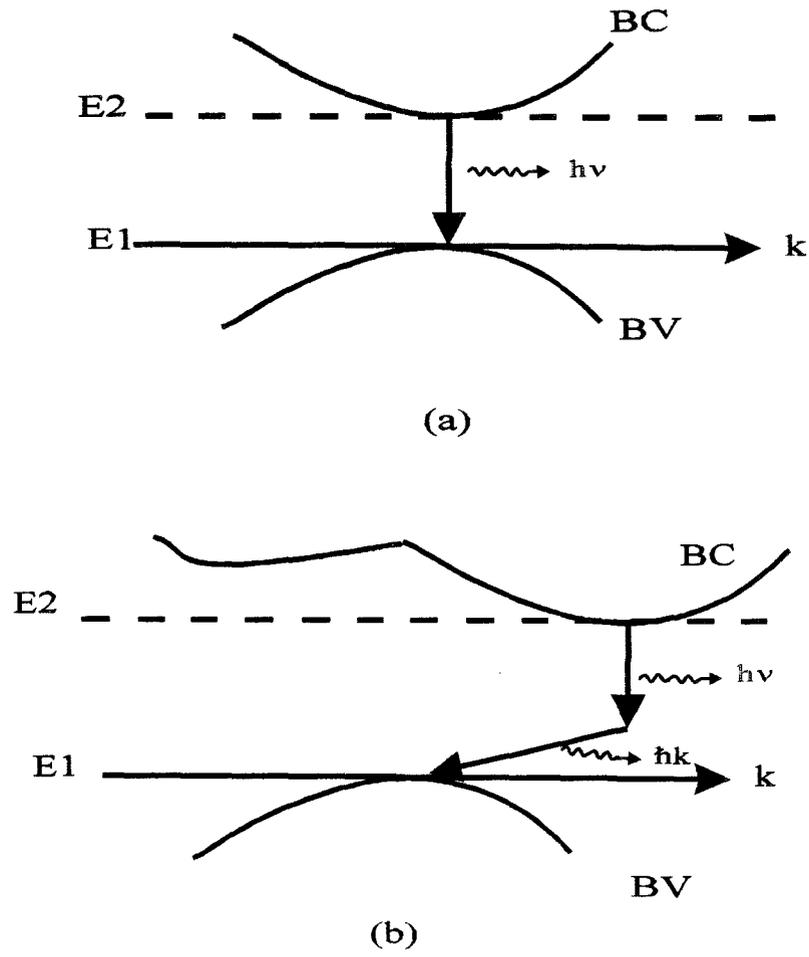


Figure I-18 : Structure de bande des semiconducteurs à bande interdite directe (a) et indirecte (b).

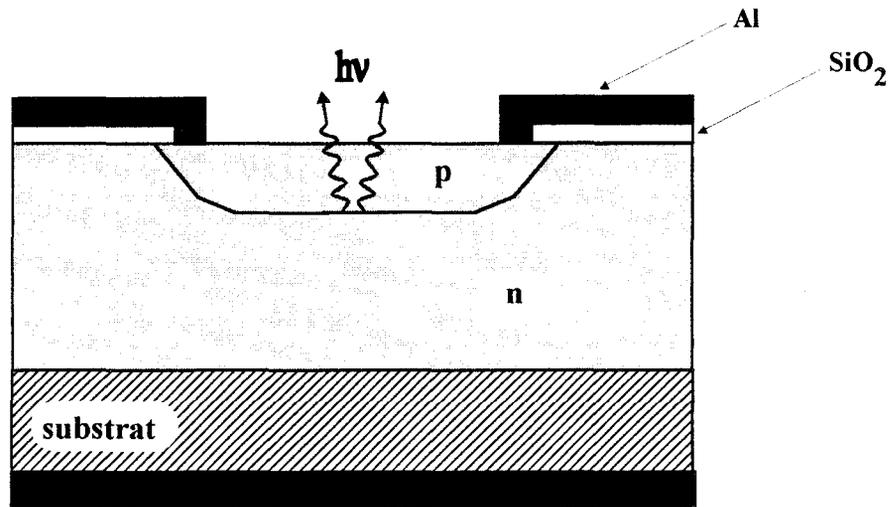
Les recombinaisons non radiatives sont de type Auger ou par pièges (multiphonons) [21]. Pour les premières, l'énergie de la recombinaison électron-trou excite un électron (ou trou) vers un niveau supérieur de la bande de conduction (de valence). Ce mécanisme n'est généralement important qu'à grande densité d'excitation [22]. Pour les deuxièmes, l'énergie est transformée en transitions multiphonons. En effet, les vibrations du réseau initialement localisés se propagent à la suite du piégeage d'un porteur libre.

Notons que dans les diodes électroluminescentes (D.E.L) classiques, seule la transition (1) est observée, les transitions (2) et (3) n'apparaissent que lorsque la jonction est polarisée en inverse dans la région d'avalanche [23].

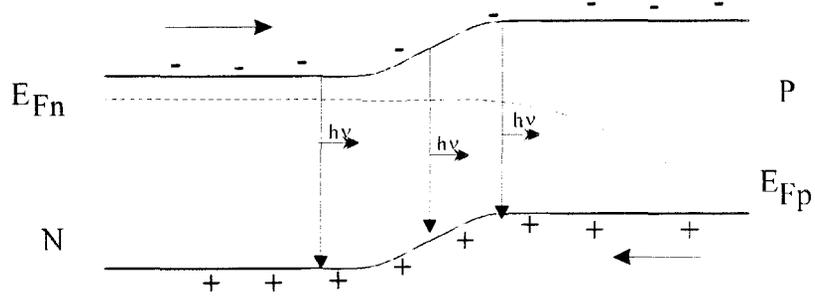
Les rendements de luminescence sont nettement plus élevés dans un semiconducteur à bande interdite directe que dans un semiconducteur à bande interdite indirecte. En effet, dans les premiers, les transitions entre les extrêmes des bandes de valence et les minimas des bandes de conduction s'effectuent avec conservation du vecteur d'onde. Dans les seconds, la recombinaison nécessite en plus, le changement du vecteur d'onde et donc la création d'un phonon (figure I-18).

1-2-1-2 Structures et matériaux

Les matériaux semi-conducteurs susceptibles d'être utilisés dans les diodes émettant dans le visible doivent avoir des énergies de bande interdite supérieures à 1.8eV. Ces derniers sont regroupés dans le tableau I-1.



(a)



(b)

Figure I-19 : Structure (a) et principe de fonctionnement (b) d'une diode électroluminescente

Matériaux	Energie de bande interdite en (eV)	Matériaux	Energie de bande interdite en (eV)
CdS ₂	1.5	GaS	2.5
ZnSiP ₂	1.85	In ₂ O ₃	2.7
GaSe	2.1	ZnSe	2.7
GaP	2.25	Ga ₂ S ₃	2.8
ZnTe	2.3	αSiC	3.1
CdS	2.45	ZnO	3.2
AlP	2.45	ZnS	3.6

Tableau I-1 : Matériaux semiconducteurs susceptibles d'émettre dans le visible [24]

Les matériaux les plus utilisés sont les composés ternaires du type GaAs_{1-x}P_x où x représente une fraction molaire. Les valeurs des bandes interdites varient entre 1.424eV pour x=0 à 1.977eV pour x=0.45. Pour des valeur de x supérieures à 0.45, la bande interdite du composé n'est plus directe et des centres de recombinaisons sont incorporés dans le matériau afin d'augmenter le processus radiatif. Des impuretés comme l'azote, le phosphore ou la paire oxygène-zinc sont utilisés. L'addition de telles impuretés déplace les longueurs d'onde des pics d'émission [25]. Des composés II-VI sont également utilisés dans la littérature pour la réalisation de diodes émettant à des longueurs d'onde plus faibles (vert et bleu) [26-27]. Des résultats intéressants sont obtenus mais à base de structures complexes : des doubles hétérostructures [28].

Pour obtenir des dispositifs électroluminescents, il faut favoriser la recombinaison de porteurs donnant lieu à l'émission de photons. La structure la plus utilisée dans le cas des matériaux minéraux est la jonction PN polarisée en direct (figure I-19). Les substrats utilisés sont soit du type GaAs pour l'épitaxie de matériaux à bande interdite directe (émission

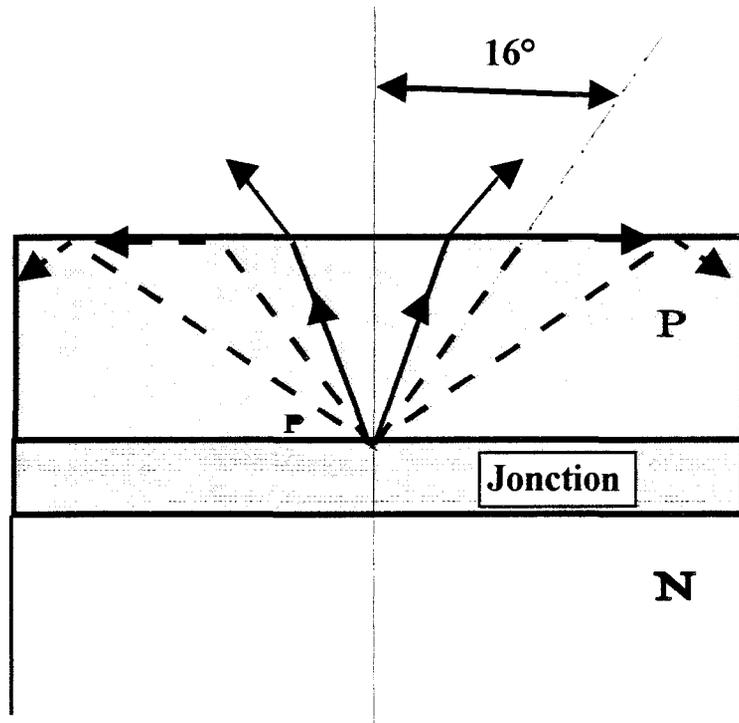


Figure I-20 : Mise en évidence des phénomènes d'absorption et de réflexion dans les diodes électroluminescentes

dans le rouge), soit du type GaP et GaN pour les matériaux à bande interdite indirecte (émission dans l'orange, le vert ou le jaune).

I-2-1-3 Efficacité et rendements de luminescence

Les dispositifs électroluminescents se caractérisent par le rendement quantique externe η_e défini par le nombre de photons émis par la diode à l'extérieur en pourcentage du nombre des électrons injectés. A titre d'exemple, le rendement des diodes à base de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ varie entre quelques dixièmes de pour-cent pour l'émission dans le vert à quelques pour-cent pour l'émission dans le rouge. Le rendement quantique externe est le produit de trois autres rendements :

$$\eta_e = \eta_q \eta_t \eta_i$$

- le rendement interne η_q qui représente le nombre de photons émis au niveau de la jonction en pourcentage du nombre d'électrons injectés. Typiquement, ce rendement est de quelques pour-cent dans les matériaux à transitions indirectes et atteint pratiquement 100% dans les matériaux à transitions directes [25].

- le rendement de transmission η_t qui prend en compte les photons absorbés dans le matériau.

- le rendement d'interface η_i qui donne le pourcentage de photons effectivement émis par la diode. En effet, pour sortir de la diode, le faisceau lumineux émis doit passer d'un milieu d'indice de réfraction n élevé (≈ 3.6 dans le cas du $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$) à un milieu d'indice $n=1$ (air). Pour cela, son angle d'incidence doit être inférieur à l'angle limite ($\approx 16^\circ$), dans le cas contraire, il est totalement réfléchi par la surface et absorbé dans le semiconducteur (figure I-20). Les rendements d'interface sont de l'ordre de 2%.

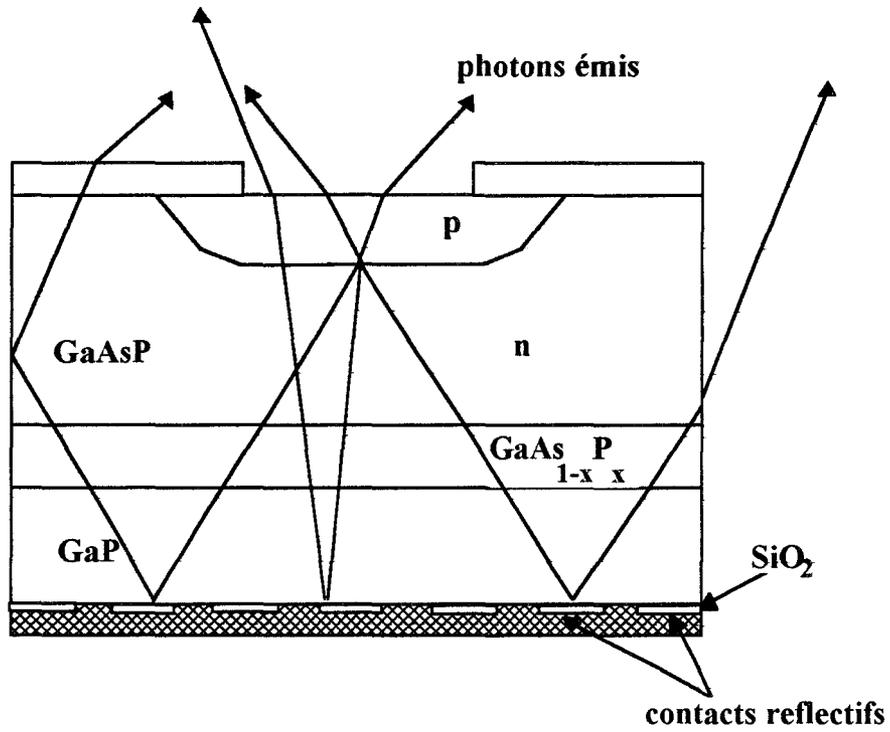


Figure I-21 : Mise en évidence des effets des réflecteurs dans les diodes électroluminescentes

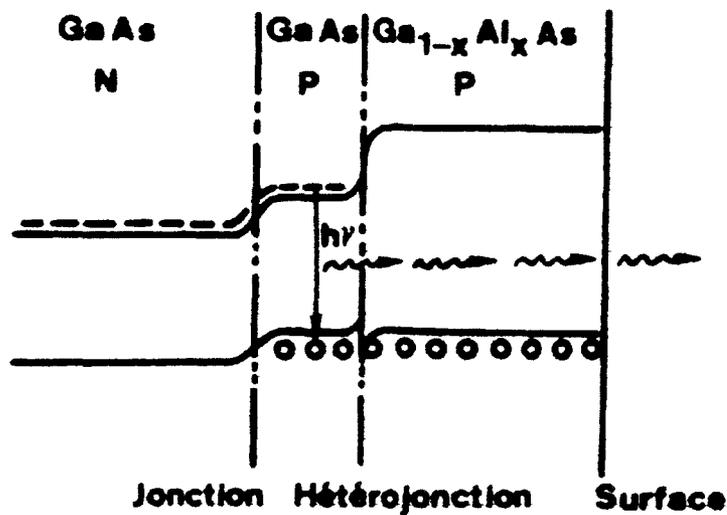


Figure I-22 : Mise en évidence de l'effet de la couche à large bande interdite

Afin de pallier ces différentes pertes et donc améliorer les rendements, de nombreuses solutions sont proposées :

- amincissement du matériau pour rapprocher le plan de la jonction à la surface de la diode.
- usinage de la surface du dispositif pour limiter les réflexions totales ou utilisation de réflecteurs (figure I-21).
- disposition d'un matériau à large bande interdite entre le plan de la jonction et la surface du dispositif afin de limiter l'absorption des photons émis (figure I-22).

Dans le cas des diodes électroluminescentes émettant dans le visible, il faut prendre en considération la réponse spectrale relative de l'oeil r_e . En effet, ce dernier possède un maximum de sensibilité lumineuse dans le vert (555nm) qui décroît de part et d'autre de cette longueur d'onde. De ce fait, une diode électroluminescente émettant dans le vert peut donner une sensation physiologique identique à celle d'une diode émettant dans le rouge bien que son rendement quantique interne soit nettement plus faible. Pour cela, on définit alors le rendement lumineux η_l appelé également rendement énergétique et exprimé en lumen/Watt comme le produit du rendement quantique externe par la réponse relative de l'oeil r_e :

$$\eta_l = \eta_e r_e$$

Un autre paramètre important est la luminance L exprimée en candela/m². Elle représente le flux lumineux émis par unité d'angle solide et par unité de surface de la diode pour un niveau de polarisation donné.

Les notions données dans cette partie sont loin d'être exhaustives, il ne s'agit en effet que de définir quelques paramètres importants que nous utilisons dans la suite de ce travail. Par la suite, nous présentons, dans un premier temps, les structures des diodes électroluminescentes à base de molécules à faible masse ou de polymères conducteurs, leur principe de fonctionnement et quelques exemples de résultats. Nous précisons, dans un second temps, les

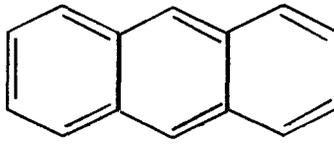
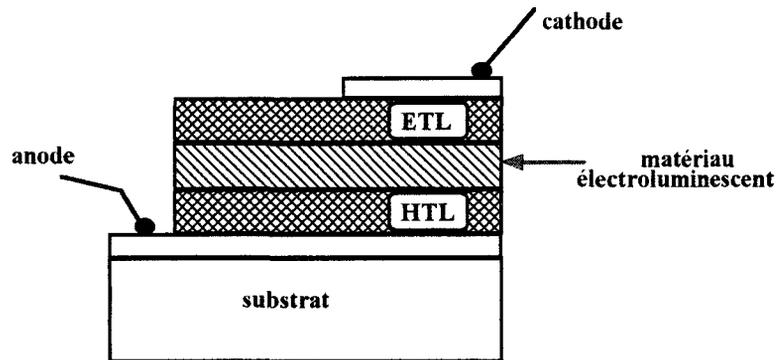


Figure I-23 : Structure chimique de la molécule d'anthracène



ETL electron transport layer
couche de transport d'électrons

HTL hole transport layer
couche de transport de trous

Figure I-24 : Structure des diodes électroluminescentes multicouches

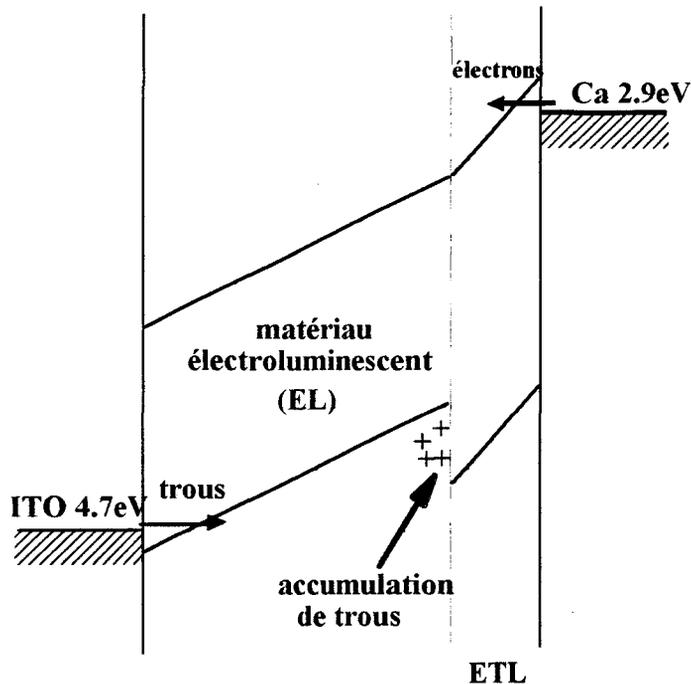


Figure I-25 : Mise en évidence du rôle de la couche de transport d'électrons (ETL) dans les diodes multicouches

avantages et les inconvénients de ces matériaux, leur application dans les dispositifs d'affichage et les problèmes qui restent à résoudre.

I-2-2-Les diodes électroluminescentes organiques

I-2-2-1 Cas des matériaux organiques à faible masse

L'étude de l'électroluminescence des matériaux organiques a commencé au milieu des années 60. Les premières structures réalisées (simple couche) étaient constituées d'un film d'anthracène (figure I-23) [29] déposé par évaporation sous vide et inséré entre deux électrodes métalliques (anode Se-Te, cathode Na). Ces diodes émettaient à des longueurs d'onde d'environ 430nm avec des rendements quantiques de 1 à 10% et sous des tensions de polarisation élevées (100V). Ces travaux n'ont pas conduit à la réalisation de dispositifs commercialisables; ils ont néanmoins permis l'identification de la plupart des processus mis en jeu dans l'électroluminescence des matériaux organiques à savoir : la double injection des porteurs, le transport des électrons et des trous ainsi que la recombinaison et l'émission, le matériau électroluminescent remplissant la quasi totalité de ces fonctions.

Aucun progrès significatif n'a été observé jusqu'aux années 80 où Tang et Vanslyke [30] ont montré l'intérêt d'utiliser pour chacune des fonctions de transport et d'émission des matériaux différents et ont mesuré le gain de rendement résultant. La structure de la diode est alors plus complexe puisque des couches de transport d'électrons (ETL electron transport layer) et de trous (HTL hole transport layer) sont ajoutées de part et d'autre de la couche d'émission (figure I-24). La couche de transport d'électrons facilite le transit des électrons et empêche le passage des trous souvent majoritaires dans les composants organiques. Il en résulte une accumulation des trous à l'interface ETL-couche d'émission qui favorise les recombinaisons radiatives avec les électrons injectés. Sur la figure I-25, nous mettons en évidence le rôle de cette couche de transport d'électrons dans une diode électroluminescente (ITO-EL-ETL-Ca). La couche de transport de trous remplit une fonction similaire.

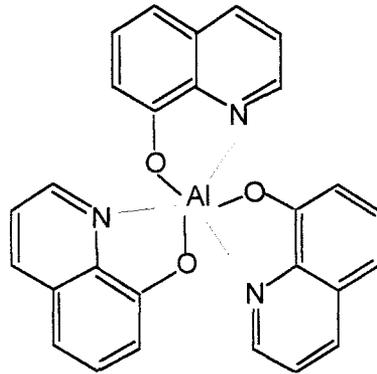


Figure I-26 : Structure chimique du complexe métallique Alq₃

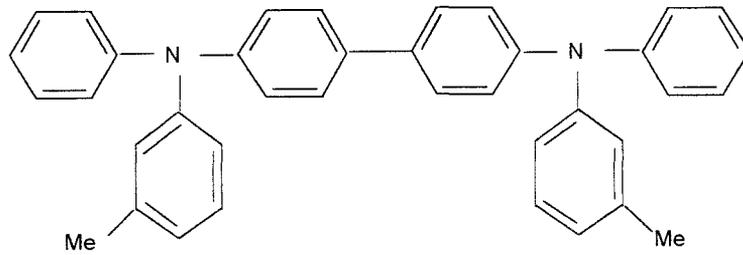


Figure I-27 : Structure chimique de la molécule de TPD

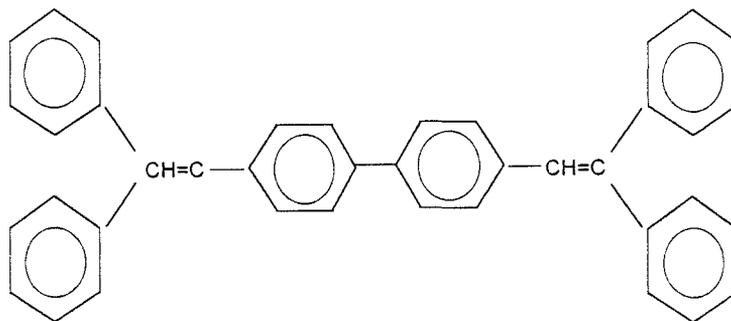


Figure I-28 : Structure chimique du DPVBi

L'augmentation du rendement quantique obtenue avec les diodes multicouches est d'environ un ordre de grandeur [31].

Les matériaux à faible masse sont dans la majorité des cas déposés sous vide. Les études les plus avancées concernent le 8 tris hydroxy quinoline aluminium (Alq3) un complexe métallique dont la structure chimique est donnée figure I-26. L'Alq3 est généralement utilisé comme couche d'émission [32]. Sa bande interdite est de 2.6eV ce qui conduit à une émission dans le vert. Il est également utilisé dans les diodes électroluminescentes organiques comme couche de transport d'électrons [33-34], l'émission est alors assurée par des composés organiques tels que le (N,N'-diphenyl-N-N'-bis(3-methyl phenyl)-1,1'biphényl-4-4'-diamine (TPD) (figure I-27) ou le (DPVBi) un dérivé de dystyrylarylène figure (I-28). La densité des courants dans ces diodes est de l'ordre de 1mA/mm² pour des tensions de polarisation de 10 à 20 volts.

Le problème majeur des composants utilisant des matériaux organiques à faible masse est lié à la limitation de leur durée de vie. Cette limitation est dûe aux phénomènes de recristallisation des films qui conduisent à une dégradation dans le temps des caractéristiques optiques du composant [35]. D'autres facteurs limitent la durée de vie des diodes électroluminescentes à base de molécules organiques :

- réactions entre les matériaux et les électrodes,
- influence de l'oxygène et de l'eau de l'atmosphère ambiante,
- dégradation des électrodes, souvent de nature très réactives (Mg, Ca) et qui, malgré des couches de protection d'aluminium et de résines organiques, restent instables.

Afin d'éviter ces différents phénomènes, des méthodes d'encapsulation sont proposées [36], elles permettent une augmentation significative de la durée de vie (jusqu'à 10000h en régime de fonctionnement).

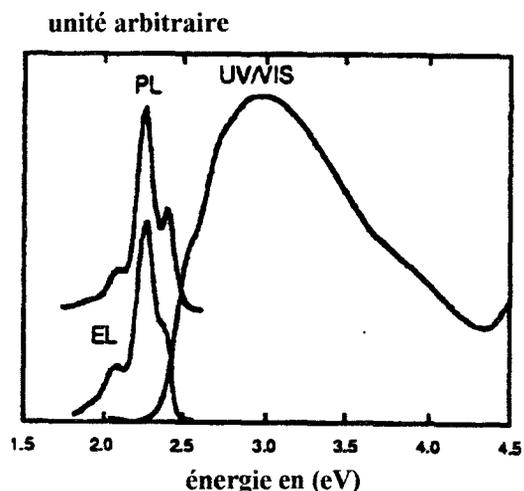


Figure I-29 : Spectres d'absorption UV-visible, de photoluminescence et d'électroluminescence du PPV

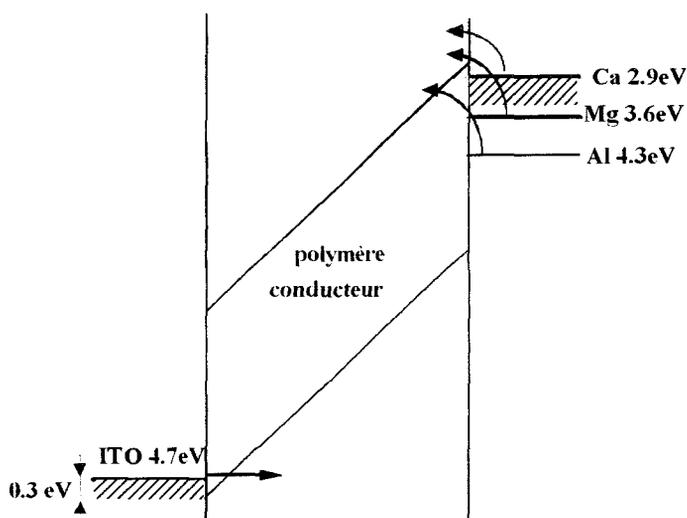


Figure I-30 : Influence du travail de sortie des métaux sur l'injection des électrons dans les polymères conducteurs

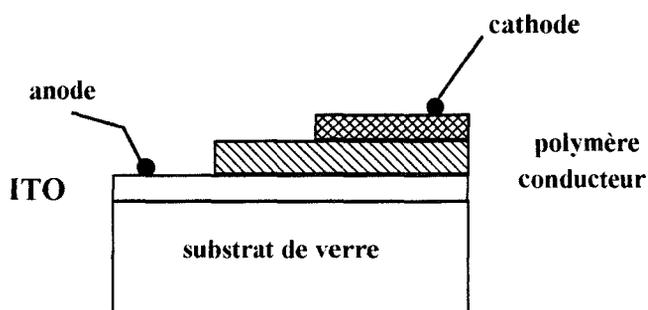


Figure I-31 : Structure des diodes électroluminescentes à couche active polymère conducteur

I-2-2-2 Cas des polymères conducteurs

En 1990, Burroughes a réalisé à l'Université de Cambridge les premières diodes électroluminescentes émettant dans le visible (couleur vert-jaune) à base d'un polymère conducteur conjugué : le poly (phénylène-vinylène) (PPV) (figure I-1). Nous présentons figure I-29 un exemple de résultat obtenu à l'aide de ce matériau [37].

La structure des diodes électroluminescentes à base de polymères conducteurs consiste à placer le polymère entre deux électrodes métalliques : l'une pour l'injection des électrons, l'autre pour l'injection des trous. A cause de leur potentiel d'ionisation élevé, les polymères conducteurs nécessitent pour l'injection des trous des métaux à grande énergie d'extraction (Or, Pt, ITO...). L'injection des électrons se fait par des métaux à faible travail de sortie (Mg ou Ca) (figure I-30). Les diodes sont généralement réalisées sur un substrat de verre recouvert d'une couche conductrice et transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), ceci afin de visualiser l'électroluminescence (figure I-31). D'autres substrats peuvent également être utilisés tels que les substrats semiconducteurs [38] (possibilité d'intégration) ou les substrats souples [39] (composants flexibles).

Sous polarisation directe (tension positive sur le métal à forte énergie d'extraction) et pour des champs électriques d'environ 10^5 V/cm, des électrons et des trous sont injectés respectivement dans les niveaux LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du polymère. On génère ainsi des polarons positifs et négatifs qui se déplacent dans le polymère conducteur sous l'effet du champ électrique. L'électroluminescence résulte de la recombinaison radiative de ces polarons qui donne naissance à des excitons singulets. La désactivation de ces derniers génère une radiation lumineuse (figure I-32). La formation des excitons singulets est toutefois en compétition avec celle des excitons triplets non radiatifs. Ceci limite le rendement quantique théorique à des

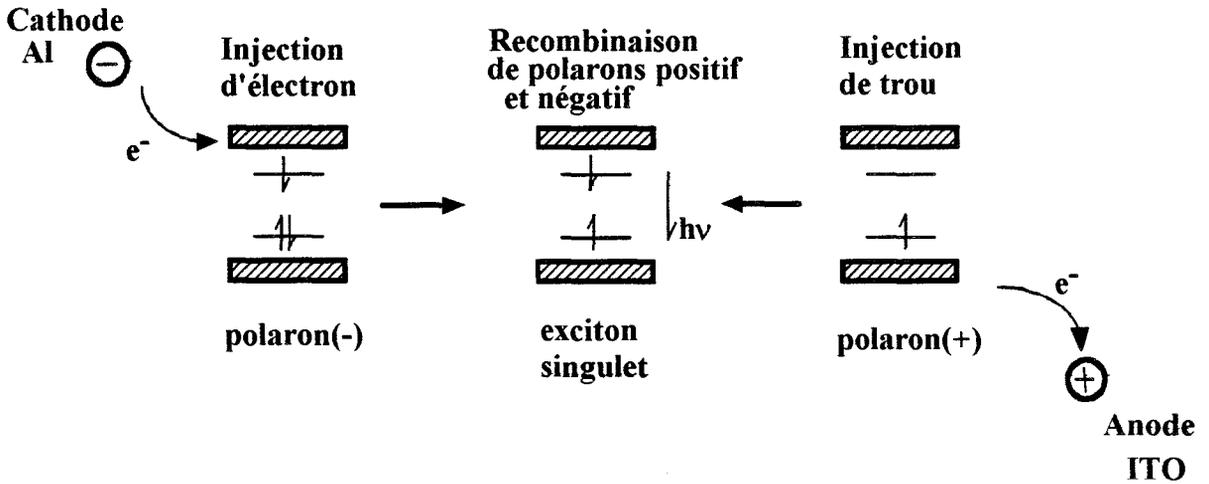


Figure I-32 : Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes à couche active polymère conducteur

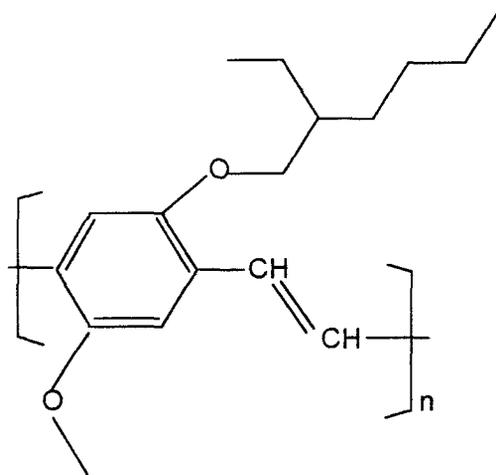


Figure I-33 : Structure chimique du MeH PPV

valeurs inférieures à 25% (1 singulet pour 3 triplets). En pratique, les meilleurs rendements quantiques cités sont de l'ordre de quelques pourcent pour des diodes optimisées [40-41]. L'optimisation nécessite l'utilisation de couches de confinement (ETL et HTL) et de métaux de faible énergie d'extraction (Ca, Mg) pour l'électrode injectant les électrons.

Les polymères conducteurs présentent l'avantage de pouvoir être déposés sous forme de films sur de grandes surfaces par une technologie simple et peu coûteuse : le dépôt en solution à la tournette. Cette méthode s'applique aux polymères à précurseurs solubles : c'est le cas du PPV obtenu par chauffage sous vide à 250°C de son précurseur (un sel de sulfonium) déposé à la tournette. Elle s'applique également aux polymères solubles. Dans ce cas, des dérivés de polymères conducteurs doivent être synthétisés. Nous donnons figure I-33 la structure chimique d'un dérivé soluble du PPV : le poly(méthoxy-éthyl-hexoxy phénylène-vinylène) (MEH-PPV) utilisé dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant dans le visible [42]. Des polymères conducteurs de faible masse moléculaire "oligomères" sont également utilisés pour la réalisation de diodes électroluminescentes multicouches [43-44]. Ils sont déposés en film mince par la technique d'évaporation sous vide.

Les causes possibles de dégradation des composants à base de polymères conducteurs restent les mêmes que celles citées dans le cas des matériaux à faible masse à savoir : la réactivité des électrodes, les réactions aux interfaces et l'influence de l'atmosphère ambiante. Cependant, les films polymères présentent l'avantage de ne pas recristalliser au cours du temps.

Bibliographie du chapitre I

- [1] J.C. DUBOIS et P. MICHEL "Polymères conducteurs"; *Techniques de l'Ingénieur*, Vol 6-E1860 (1993), 1-12.
- [2] M. EL KADIRI, Thèse es Sciences Physiques, Université de Lille 1984.
- [3] Handbook of Conducting Polymers, Vol 1, Edition T. A. SKOTHEM, New York, (1996).
- [4] N. EMBALE, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, "Poly(N-alkyl 3,6 carbazolyène)s : Electrosynthèse, caractérisation et propriétés à l'état neutre et à l'état dopé.", Université Paris-Nord (1992).
- [5] B. CESAR, B. FRANCOIS, "Synthèse et caractérisation de copolymères à blocs poly(styrène)-b-poly(3-hexylthiophène)", *J. Chim. Phys*, Vol 195 (1992), 791-794.
- [6] J. RONCALI, H. BRISSET, C. THOBIE-GAUTIER, M. JUBAULT, et A. GORGUES, "Polymères conjugués à faible bande interdite dérivés de bithiophènes rigidifiés", *J. Chem. Phys*, Vol 92 (1995), 771-774.
- [7] C. MOREAU, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, "Caractérisations thermoélectriques et optiques de polymères dopés par implantation ionique", Université de Limoge 1994.
- [8] K. LMIMOUNI, D.E.A d'Electronique, Université de Lille 1992.
- [9] C. LE HÛE, C. MOREAU, A. MOLITON, B. GUILLE et G. FROYER, "Conductivity kinetics and conductivity levels of ion implanted poly(paraphenylene) pellets", *Synth. Met*, Vol 55-57 (1993), 4906-4911.

- [10] A. MOLITON, B. LUCAS, C. MOREAU, R. H. FRIEND et B. FRANCOIS, "Ion implantation in conjugated polymers : mechanisms for generation of charge carriers", *Phyl. Mag B*, Vol **69** (1994), 1155-1171.
- [11] W. P. SU, J. R. SCHRIEFFER, et A. J. HEEGER. "Soliton excitations in polyacetylene", *Phys. Rev. B*. vol **22** (4) (1980), 2099-2111.
- [12] D. BLOOR, B. Sc, PH. D, et B. MOVAGHAR. "Conducting polymers", *IEE Proceedings*, vol **130** (5) (1983), 225-232.
- [13] A. LAGHDIR, Thèse de 3^{ème} cycle, "Etude énergétique des polarons et bipolarons dans le polythiophène. Importance des effets coulombiens", Université de Langudoc (1990).
- [14] D. BERTHO, A. LAGHDIR and C. JOUANIN, "Energetic study of polarons and bipolarons in polythiophene : Importance of Coulomb effects", *Phys. Rev B*, Vol **38-17** (1988), 12531-12539.
- [15] Groupe dynamique de spin, CEA Grenoble (1989)
- [16] S. ROTH, H. BLEIER and W. PUKACKI, "Charge transport in Conducting Polymers", *Chem. Soc.*, Vol **88** (1989), 223-233.
- [17] S. KIVELSON, "Electron hopping in a soliton band : Conduction in lightly doped (CH)_x" *Phys. Rev B*, Vol **25-6** (1982), 3798-3812.
- [18] R. ZALLEN, *The Physics of Amourphous Solids*, New York, Wiley, 1983.

- [19] E. K. SICHEL, M. F. RUBNER, M. A. DRUY, J. I. GITTELMAN and S. BOZWSKI, *Phys. Rev. B*, Vol **29**-12 (1984), 6716.
- [20] O. BRIHAYE, "Réalisation d'un pont T.B.F pour la mesure de la permittivité complexe. Caractérisation de polymères électroactifs en vue de l'étude de faisabilité de transistors MISFET", Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université de Lille 1992.
- [21] A. EL HICHOU, " Etude par photoluminescence des mécanismes de dégradation de la luminescence dans les hétérostructure GaAs-GaAlAs", Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université de Lille 1993.
- [22] U. STRAUSS, W. W. RÜHLE and KÖHLER "Auger recombination in intrinsic GaAs", *Appl. Phys. Lett*, Vol **62**-55 (1993).
- [23] H. MATHIEUX, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", 3^{ème} édition, MASSON, Paris 1996.
- [24] SZE, "Physics of semiconductors devices", 2^{ème} édition, J. WILEY.
- [25] F. LEVY, "Physique et Technologie des semiconducteurs", éd Presses Polytechniques et Universitaires, Lausanne 1995.
- [26] G. CANTWELL, W. C. HARSCH, H. C. COTAL, B. G. MARKEY, S. W. S. MCKEEVER and J. E. THOMAS, *J. Appl. Phys*, Vol **71** (1992), 2931.
- [27] H. C. COTAL, B. G. MARKEY, S. W. S. MCKEEVER, G. CANTWELL and W. C. HARSCH, *Physica. B*, Vol **185** (1993), 103.

-
- [28] D. B. EASON, Z. YU, W. C. HUGHES, W. H. ROLAND, C. BONEY, J. W. COOK, JR. and J. F. SCHETZINA, "High-brightness blue and green light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*; Vol **66** (2) (1995), 115-117.
- [29] J. DRESNER. "Double injection and electroluminescence in anthracene", *RCA Review*, (1969), 322-334.
- [30] C. W. TANG et S. A. VANSLYKE. "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.* **51** (12),(1987), 913-915.
- [31] A. R. BROWN, D. D. C. BRADLEY, J. H. BURROUGHS, R. H. FRIEND and N. N. C. GREENHAM. "Poly (p-phenylenevinylene) light-emitting diodes : Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement", *Appl. Phys. Lett.* **61** (23),(1992), 2793-2794.
- [32] T. FUJII, M. FUJITA, Y. HAMADA, K. SHIBATA, Y. TSUJINO et K. KUROKI. "Organic EL device with polyvinylcarbazole as a hole transport layer", *Journal of Photopolymer Science and Technology*. vol **4** (1), (1991), 135-137.
- [33] J. KIDO, C. OHTAKI, K. HONGAWA, K. OKUYAMA et K. NAGAI. "1,2,4-Triazole derivative as an electron transport layer in organic electroluminescent devices", *Jpn. J. Appl. Phys.* vol.**32** (1993), 917-920.
- [34] C. HOSOKAWA, H. HIGASHI, H. NAKAMURA and T. KUSUMOTO "Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant", *Appl. Phys. Lett.*, Vol **67**(26) (1995), 3853-3855.
- [35] OPTOELECTRONIQUE MOLECULAIRE, édition ARAGO 1993.

[36] P. E. BURROWS, V. BULOVIC, S. R. FORREST, L. S. SAPOCHAK, D. M. McCARTY and M. E. THOMPSON, "Reliability and degradation of organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol **65** (1994), 2922-2924.

[37] J. H. BURROUGHES, D. D. C. BRADLEY, A. R. BROWN, R. N. MARKS, R. H. FRIEND, P. L. BURN and A. B. HOLMES, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers"; *Nature*, Vol **347** (1990), 539-541.

[38] I.D. PARKER and H. H. KIM "Fabrication of polymer light-emitting diodes using doped silicon electrodes", *Appl. Phys. Lett.* Vol **64** (14), (1994), 1774-1776.

[39] G. GUSTAFSSON, Y. CAO, G. M. TREACY, F. KLAVETTER, N. COLANERI et A. J. HEEGER. "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", *Nature*, Vol **357** (1992), 477-479.

[40] Y. YANG, Q. PEI et A. J. HEEGER. "Efficient blue polymer light-emitting diodes from a series of soluble poly(paraphenylene)s", *J. Appl. Phys.* **79** (2), (1996), 934-939.

[41] J. STAMPFL, S. TASCH, G. LEISING et U. SCHERF. "Quantum efficiencies of electroluminescent poly(para-phenylenes)", *Synth. Met.* **71** (1995), 2125-2128.

[42] I. D. PARKER, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* Vol **75**-3 (1994), 1656-1666.

[43] G. HOROWITZ et coll, "Two-layer light-emitting diodes based on sexithiophene and derivatives", *Adv. Mater.*, Vol **6** (1994), 752-755.

[44] K. UCHIYAMA, H. AKIMICHI, S. HOTTA, H. NOGE and H. SAKAKI, "Electroluminescence from thin deposited in ultrahigh vacuum", *Synth. Metal*, Vol **63** (1993), 57-59.

CHAPITRE II

Chapitre II

Matériaux étudiés - Réalisation de diodes - Caractérisation des films de polymère.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les matériaux étudiés, leurs principales caractéristiques ainsi que leurs méthodes de synthèse.

Nous décrivons ensuite les étapes technologiques et les géométries choisies pour la réalisation de structures métal/polymère/métal.

Enfin, nous présentons quelques caractérisations, en particulier, électrique et optique des films polymères. Ces dernières nous permettent d'évaluer des paramètres importants de ces matériaux en vue de leur application comme couche active de diodes électroluminescentes.

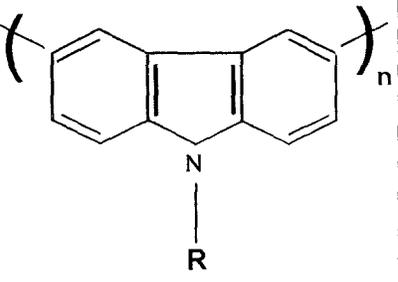
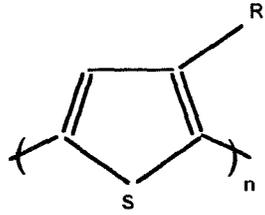
<u>Matériaux étudiés</u>	<u>Structure chimique</u>	<u>Origine</u>	<u>Chaîne latérale</u>	<u>Longueur des chaînes</u>	<u>Température de fusion en (°C)</u>	<u>Eg en (eV)</u>	<u>Affinité électronique en (eV)</u>	<u>Conductivité en (S/cm)</u>
Di-éthylcarbazole (DEC) Poly (N-butylcarbazole) (PBUc) Poly(N-octylcarbazole) (POC)		LRPME Cergy Pontoise	$R=C_2H_5$ $R=C_4H_9$ $R=C_8H_{17}$	$n=2$ $n \approx 10$ $n \approx 10$	300	3.3	1.7	10^{-11}
Poly(3-octylthiophène) (P3OT)		AC&T Grenoble	$R=C_8H_{17}$	$n \approx 100$	156	2.1	2.8	10^{-6}

Tableau II-1 Structure chimique et caractéristiques principales des matériaux étudiés

II-1-LES MATERIAUX ETUDIES

Pour la réalisation de la couche active des diodes électroluminescentes, nous avons utilisé des polymères conjugués appartenant à deux familles différentes : les poly(N-alkylcarbazoles) (PACZ) et les poly(N-octylthiophènes) (POT). Dans les paragraphes suivants, nous décrivons ces matériaux en présentant les raisons pour lesquelles ils ont été choisis et en rappelant leurs méthodes de synthèse.

II-1-1 Les poly(N-alkylcarbazoles)

Les polymères à groupe carbazole tels que le polyvinylcarbazole (PVK) figure II-1 ou encore ceux possédant dans la chaîne principale des unités carbazoliques ont fait l'objet de nombreuses études [1]. Le principal intérêt de ces matériaux réside dans leurs propriétés photoconductrices liées à leur capacité à former des complexes à transfert de charge (CTC) [2]. En contre partie, peu d'études ont été consacrées aux polymères conjugués de type poly(N-alkylcarbazole) (PACZ) et en particulier à leur application comme couche active de composants électroniques. Dans ce travail, nous étudions trois dérivés de ces matériaux : le diéthylcarbazole (DEC), le poly(N-butylcarbazole) (PBUc) et le poly(N-octylcarbazole) (POC). Les structures chimiques et les principales caractéristiques de ces matériaux sont regroupées dans le tableau I-1. Ils ont été choisis pour les raisons suivantes :

- ils possèdent tous une chaîne latérale alkyl qui les rend solubles dans les solvants organiques classiques. Le degré de solubilité augmente avec la longueur de la chaîne alkyl. Ceci permet d'envisager leur dépôt sous forme de films par centrifugation et évaporation d'une solution (spin coating). De plus, des études antérieures déjà effectuées au laboratoire [3] ont montré que les oligomères de PACZ (matériaux à chaîne courte) pouvaient également être déposés par évaporation sous vide.

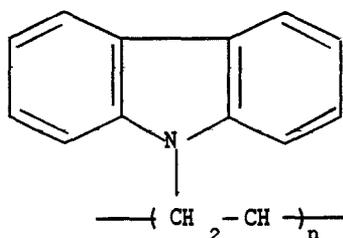


Figure II-1 : Le Poly (N-vinylcarbazole) (PVK)

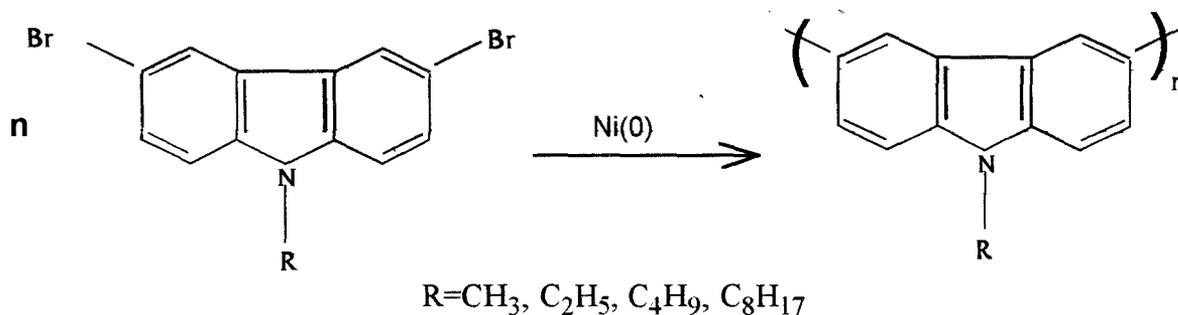
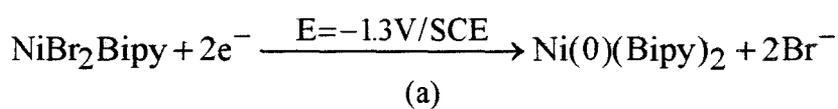


Figure II-2: Processus réactionnel de la synthèse des PACZ
(a) Réduction du Nickel (b) Réaction de couplage

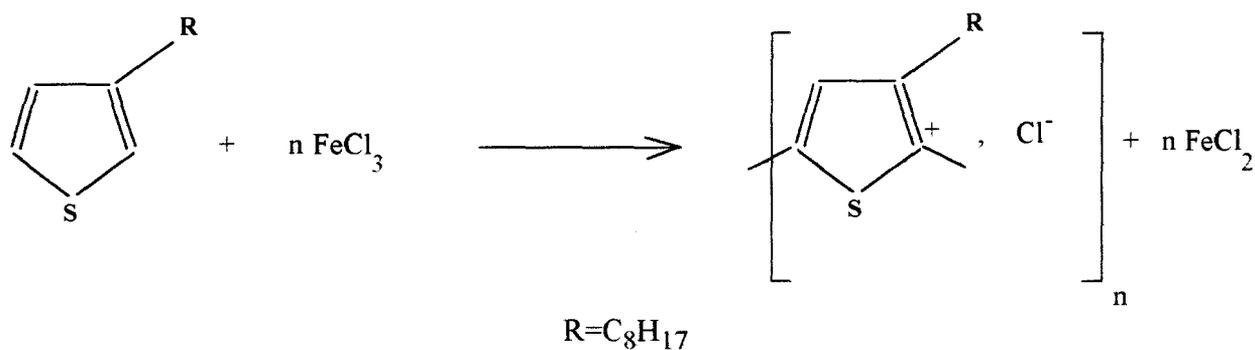


Figure II-3 : Réaction de synthèse du P3OT

- les largeurs de bandes interdites de ces matériaux sont élevés (3.1 à 3.4eV) ce qui laisse envisager leur application pour des diodes émettant dans le bleu ou pour des capteurs UV.

- enfin, l'étude des trois dérivés de PACZ doit permettre de préciser les influences de la longueur des chaînes polymères (PBuC-DEC) et de celle des chaînes latérales (PBuC-POC).

Les dérivés du carbazole sont synthétisés [4] au Laboratoire de Recherche sur les Polymères et Matériaux Electroactifs (L.R.P.M.E) de Cergy Pontoise dirigé par le Professeur C. Chevrot. Le PBuC et le POC sont obtenus par synthèse électrochimique par voie réductive en présence de Ni(0). Le processus réactionnel est décrit figure II-2. Le couplage entre les différents motifs monomères de 3,6 dibromo (N-alkylcarbazole) s'effectue après réduction du Ni(2) en Ni(0) et insertion de ce dernier dans la liaison carbone-brome de l'hétérocycle aromatique. Le degré moyen de polymérisation est voisin de 7 et les masses molaires les plus importantes correspondent à des densités de masses moyennes d'environ 15 motifs. Les conductivités obtenues après synthèse sont faibles (de l'ordre de 10^{-11} S/cm).

Le DEC est synthétisé par voie chimique en présence du FeCl₃. Suite à cette réaction, le matériau est obtenu à l'état dopé. Il est ramené à l'état neutre par purification dans l'ammoniac [5].

La synthèse par voie chimique a également été développée dans le cas des polymères (PBuC et POC) [6]. Dans ce cas, les matériaux obtenus sont essentiellement constitués d'oligomères de faible masse (2 à 3 motifs) et présentent pour certains des structures irrégulières.

II-1-2 Le poly(3-octylthiophène)

Le poly(3-octylthiophène) est d'origine commerciale (société AC&T). Sa structure chimique et ses principales caractéristiques sont données dans le tableau II-1. Plusieurs dérivés

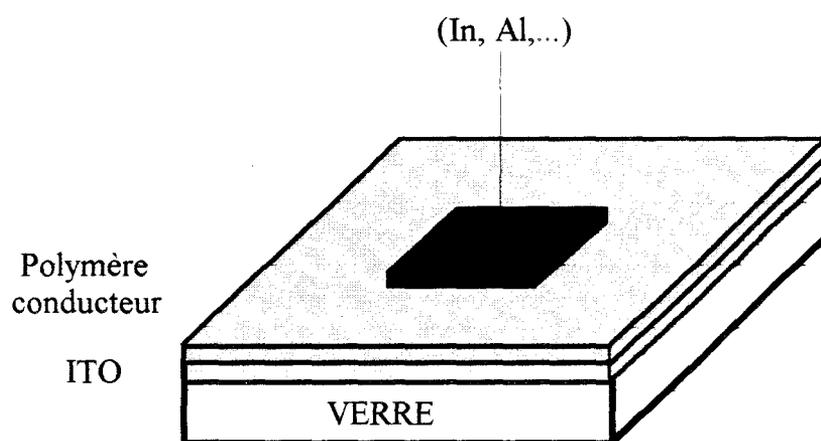


Figure II-4 : Structure de la diode étudiée

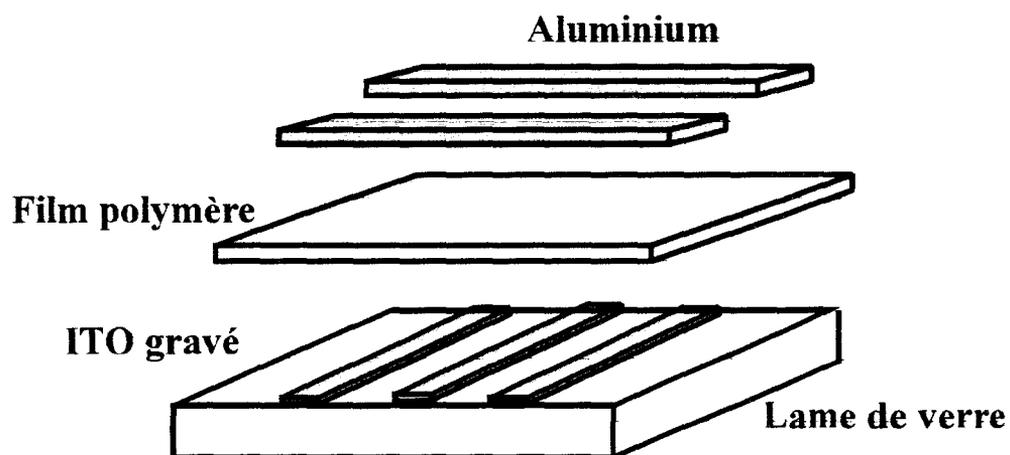


Figure II-5 : Structure croisée

de poly(N-alkylthiophène) sont utilisés dans la littérature [7-8] : le P3OT sera le matériau de "référence". A l'opposé du PBuC et du POC, le P3OT est synthétisé par voie oxydative en présence de FeCl_3 selon la réaction décrite figure II-3. La longueur des chaînes de polymère est plus importante (environ 100 motifs) et la largeur de bande interdite est plus faible (2.1eV). Le P3OT doit permettre la réalisation de diodes électroluminescentes émettant dans l'orangé. Sa conductivité est plus élevée que celle du PBuC (environ 10^{-6} S/cm) : ceci est dû à la méthode de synthèse qui, malgré de nombreuses étapes de dédopage, laisse un dopage résiduel [9].

II-2- REALISATION DES DIODES METAL-POLYMERE-METAL

II-2-1-Structures des diodes

La structure des diodes électroluminescentes est donnée figure II-4. Celles-ci sont réalisées à partir d'un substrat de verre recouvert d'une couche conductrice et transparente d'ITO afin de visualiser l'électroluminescence. Les étapes technologiques de réalisation sont les suivantes :

- préparation du substrat
- dépôt du film de polymère
- métallisation de l'électrode.

Afin d'éviter les problèmes de court-circuit lors de la prise du contact électrique sur la métallisation, nous étudions également une structure dite "croisée" (figure II-5). Cette dernière nécessite une étape technologique supplémentaire qui consiste à graver la couche d'ITO.

II-2-2 Préparation des substrats

Les substrats utilisés sont des lames de verre recouvertes sur l'une des faces d'une couche conductrice et transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) d'environ 300nm d'épaisseur. Les caractéristiques de ces lames (commercialisées par la société Balzers) sont les suivantes : épaisseur 1mm et $R_{\square} = 5\Omega$.

Le film polymère est déposé côté ITO. L'interface ITO-polymère constitue donc le premier contact métal-polymère des diodes. Comme il a été montré par ailleurs [10], le nettoyage des plaquettes s'est révélée d'une extrême importance pour la qualité des diodes. Il se déroule de la manière suivante :

- nettoyage aux ultrasons dans un détergent pendant 20mn.
- rinçage à l'eau désionisée.
- nettoyage à l'acétone et séchage à l'azote.
- nettoyage à l'alcool isopropylique et séchage à l'azote.

Dans le cas des structures croisées, la couche d'ITO est gravée en pistes de 35mm de longueur et de 1 à 3 mm de largeur. La gravure se déroule de la manière suivante :

- dépôt à la tournette d'une résine photosensible (origine SHIPLEY, série 1427, épaisseur $\approx 1.5\mu\text{m}$, vitesse de tournette 3000tr/mn, accélération 4000tr/mn/s)
- séchage à 90°C pendant 40mn
- insolation à travers un masque approprié pendant 30s
- révélation pendant 10s et séchage à 90°C pendant 45mn
- attaque à l'eau régale (mélange 1/3 acide chlorhydrique - 2/3 acide nitrique) pendant 10mn à la température de 50°C
- rinçage à l'eau désionisée et séchage à l'azote.

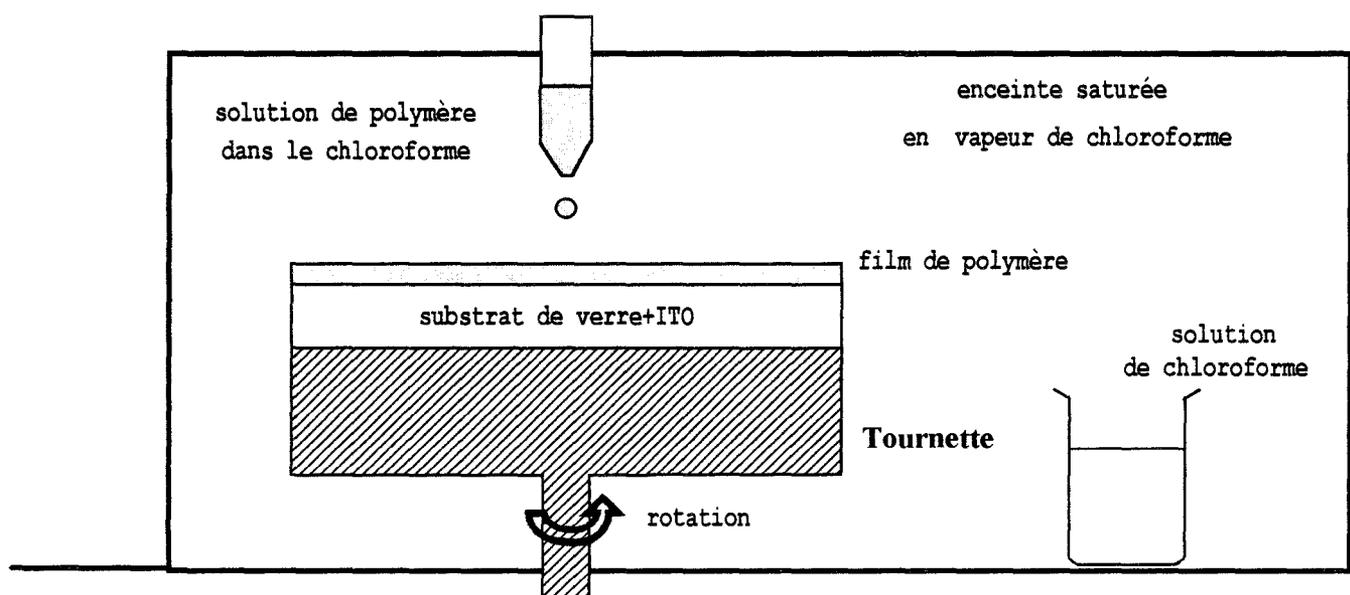


Figure II-6 : Dispositif de dépôt à la tournette

II-2-3 Elaboration des films

Deux techniques de dépôt des films sont utilisées : le dépôt à la tournette par évaporation d'une solution (spin coating) et le dépôt par évaporation sous vide. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas utilisé le dépôt par électrochimie envisageable avec les substrats de verre recouverts d'une couche d'ITO [11].

II-2-3-1 Dépôt à la tournette

Le dépôt par centrifugation et évaporation d'une solution concerne indifféremment les matériaux de fort poids moléculaire (P3OT, PBUc, POC) et ceux de faible poids moléculaire (DEC). Ces matériaux possèdent des chaînes latérales alkyl qui leur procurent une bonne solubilité dans les solvants polaires.

Nous avons effectué des essais à l'aide de différents solvants (tableau II-2) et notre choix s'est arrêté sur le chloroforme. Ce dernier permet, en effet, d'atteindre des concentrations de polymère relativement élevées (15mg/ml) et donne une solution limpide après une très courte agitation même dans le cas de polymères dopés. Il est néanmoins très volatile. Ceci nous a contraint à travailler en vapeur saturée de chloroforme grâce au dispositif de la figure II-6.

Solvant	Solubilité du polymère	Température d'évaporation
Dichlorométhane	++++	40°C
Chloroforme	+++	60°C
Tétrahydrofurane	++	66°C
Toluène	+	100°C
Xylène	-	138°C

(++++ instantanée, +++bonne, ++moyenne, +partielle, -insoluble)

Tableau II-2 : Solvants organiques étudiés

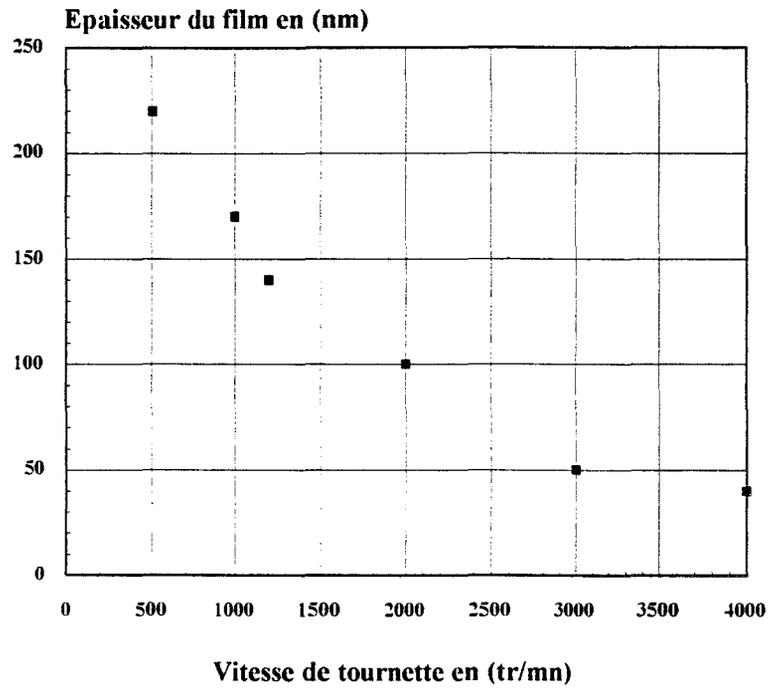


Figure II-7 : Epaisseur des films polymères en fonction de la vitesse de tournette

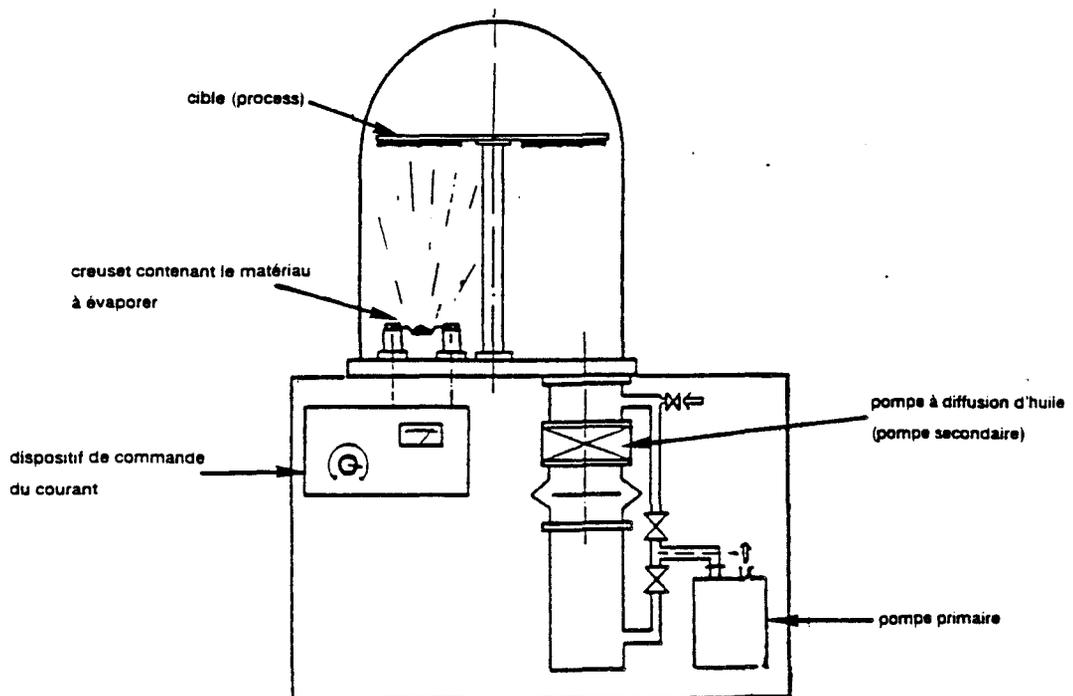


Figure II-8 : Bâti d'évaporation utilisé (Balzer BA 510)

Le réglage des différents paramètres de la tournette (vitesse et accélération) et la valeur de la concentration des solutions permet de contrôler les épaisseurs des films déposés. Un séchage de 20mn dans une étuve à 60°C et la mise sous vide (10^{-6} Torr) avant métallisation permettent d'éliminer le solvant résiduel. A titre d'exemple, nous présentons (figures II-7) les épaisseurs des films obtenus en fonction de la vitesse de tournette à partir d'une solution de P3OT de 5mg/ml, l'accélération étant fixée à 2000tr/mn/s.

La qualité des films dépend de la longueur des chaînes du polymère. Elle est meilleure avec le P3OT (100 motifs) par rapport au PBuC (10 motifs). Elle dépend également de la qualité des substrats, en effet, l'homogénéité des films dans le cas des structures croisées est difficile à obtenir à cause du caractère non uniforme de la surface des lames gravées (épaisseur des pistes d'ITO \approx 300nm).

II-2-3-2 Dépôt par évaporation sous vide

Le dépôt par évaporation sous vide concerne les matériaux à chaîne courte, notamment le dimère du carbazole (DEC). Il est effectué par chauffage par effet Joule du matériau placé dans un creuset dans un bâti de type Balzer BA510 à des pressions d'environ 10^{-6} Torr (figure II-8). Les températures d'évaporation des matériaux organiques étant relativement faibles (voir tableau II-1), les densités de courant nécessaires à l'évaporation ne doivent pas être trop élevées au risque d'endommager le matériau. Cette technique possède plusieurs avantages :

- les films déposés sont de très bonne qualité.
- l'opération ne nécessite aucun traitement ultérieur (recuit).
- l'épaisseur est contrôlée grâce à une balance en quartz étalonnée. Elle varie entre 50 et 300nm.

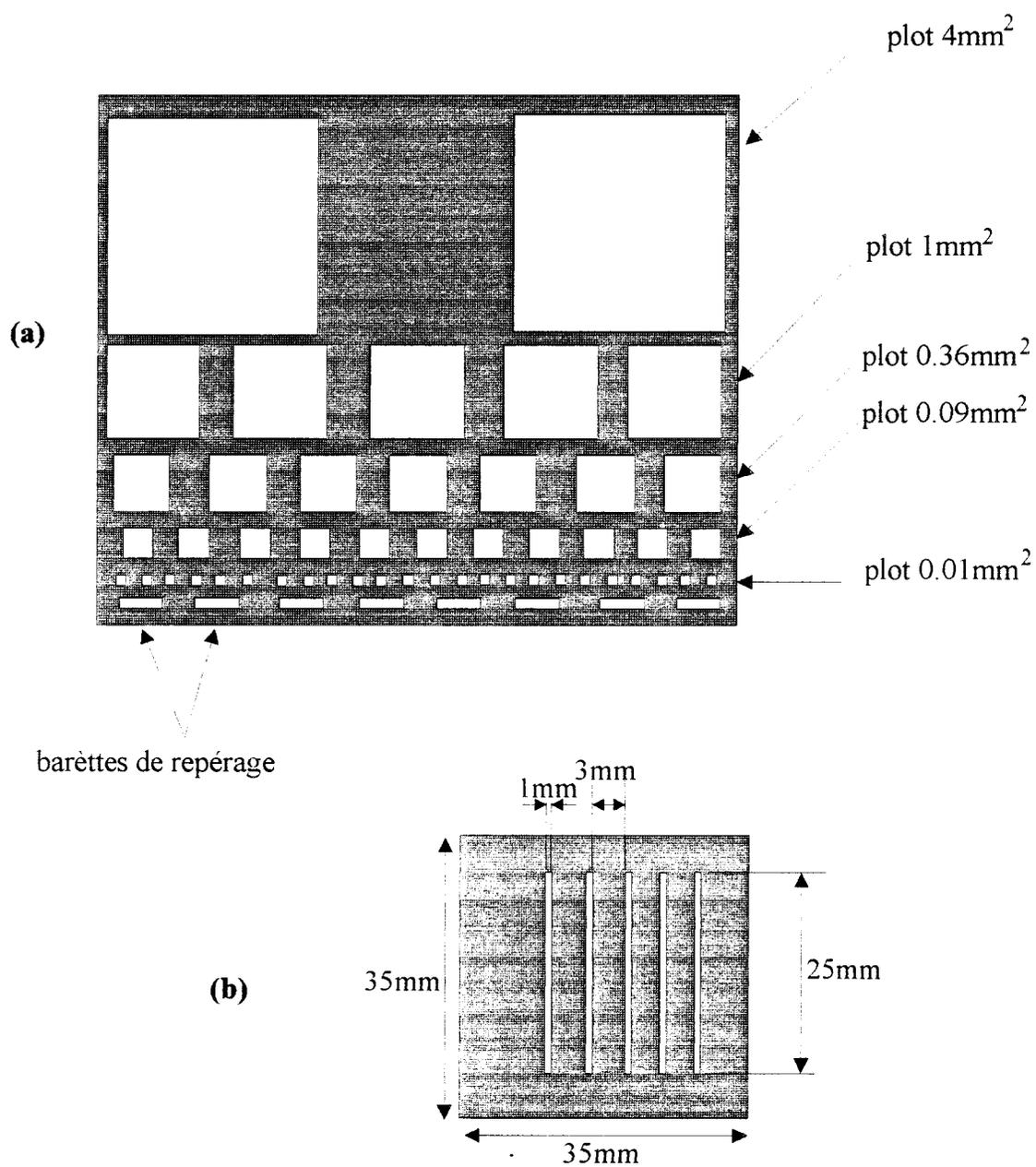


Figure II-9 : Schéma des masques mécaniques utilisés pour les évaporations sous vide dans le cas des structures simple (a) et croisée (b)

Elle a cependant quelques inconvénients liés à la manipulation :

- consommation de grande quantité de produit.
- impossibilité d'évaporation des polymères à chaîne longues.

Des auteurs ont montré par ailleurs, l'influence de la température des substrats sur la qualité des films déposés dans le cadre de réalisation de transistors MISFET à base d'oligomères [12].

Des essais d'évaporation sous vide de matériaux à chaîne longue (P3OT) ont été réalisés. Ils n'ont pas donné de résultats satisfaisants ; en effet, les films obtenus présentaient un aspect noirâtre qui montre leur dégradation.

II-2-4 Métallisation

II-2-4-1 Dépôt de l'électrode métallique

La dernière étape technologique pour la réalisation des diodes est le dépôt d'une électrode métallique (électrode d'injection des électrons). Ce contact est effectué à travers un masque mécanique en nickel. Deux types de masques sont utilisés :

- le premier concerne les diodes réalisées avec les lames de verre recouvertes d'ITO non gravé. Les surfaces des plots dans ce cas varie entre 10^{-2} et 4 mm^2 .
- le second est utilisé pour la structure croisée. Il permet le dépôt de pistes métalliques perpendiculaires à celles de l'ITO.

Un schéma des deux masques mécaniques utilisés (Storck Veco France) est présenté sur la figure II-9. L'épaisseur du métal déposé dans les deux cas varie entre 50 et 500nm.

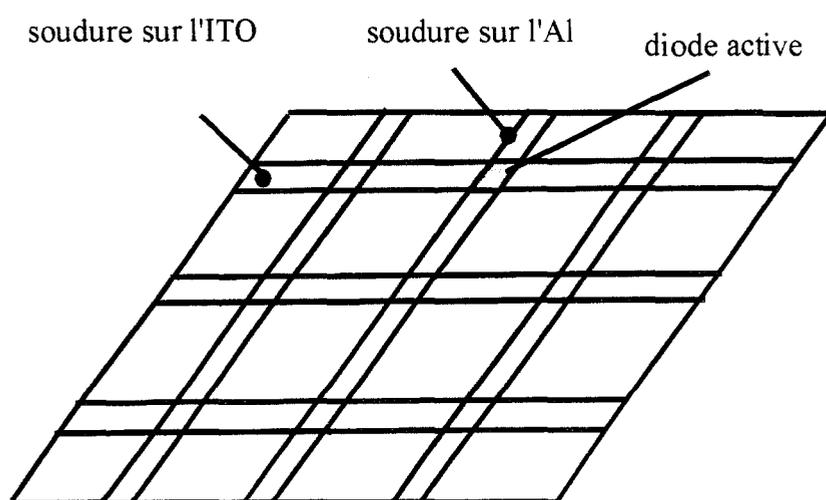


Figure II-10 : Opération de soudure sur les pistes d'Al et d'ITO

Au cours de notre étude, nous avons utilisé les deux structures (simple et croisée). La première permet l'obtention sur la même plaquette d'un grand nombre de diodes de différentes surfaces ce qui permet une large comparaison entre les caractéristiques électriques des diodes. Cependant, cette caractérisation ne peut se faire que sous pointes. La mise en boîtier qui nécessite des soudures sur les plots métalliques n'est pas aisée et conduit parfois à des courts-circuits. La structure croisée quant à elle, permet de s'affranchir de cette difficulté. En effet, les soudures peuvent être effectuées aisément sur les pistes d'ITO et d'aluminium aux extrémités de la plaquette (figure II-10).

II-2-4-2 Métaux utilisés

Pour la réalisation de l'électrode, différents métaux ont été utilisés (tableau II-3).

Métal	Travail de sortie en (eV)
Or	5.2
Al	4.3
In	4.2
Mg	3.2

Tableau II-3 : Travaux de sortie des métaux utilisés.

Ces différents métaux permettent d'une part, de préciser l'influence du métal dans les mécanismes d'injection et d'autre part d'améliorer l'injection des électrons dans le film polymère (métaux à faible travail de sortie).

Les évaporations d'aluminium et d'indium n'ont posé aucun problème, par contre celle du magnésium a nécessité de grandes précautions à cause de la réactivité de ce métal. Les

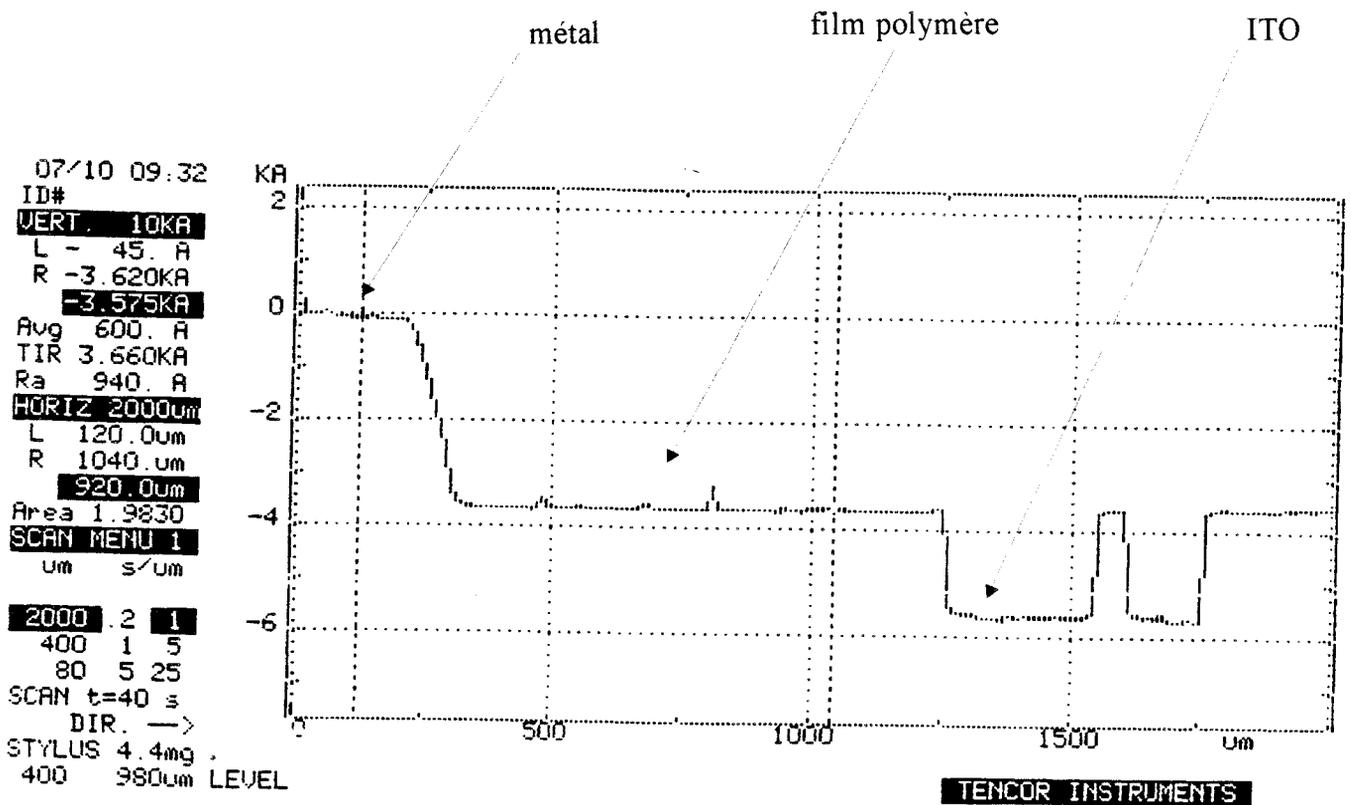


Figure II-11 : Mesure de l'épaisseur d'un film de polymère conducteur dans une structure ITO-polymère conducteur-Al

évaporations d'or sur les films de polymères ont donné dans certains cas, des courts-circuits suite à la diffusion du métal dans le film polymère.

Enfin, signalons que des essais de dépôt par pulvérisation cathodique d'aluminium et d'or ont été effectués dans un bâti Alcatel. Cette technique n'a pas donné de résultats satisfaisants ; en effet, elle s'est révélée destructive pour les films de polymères.

II-3- CARACTERISATION DES FILMS POLYMERES

II-3-1 Epaisseur des films

La mesure de l'épaisseur des films de polymère a été effectuée dans la centrale de technologie à l'aide d'un système à pointe (α -step TENCOR Instruments). Ce dernier a une force d'appui limitée à quelques mgf et par conséquent il est bien adapté à la caractérisation de films de polymère. Un exemple de profil d'épaisseur d'un film de PBUc déposée à la tournette est donné figure II-11. L'épaisseur du film polymère déposé est de 200nm et les variations d'épaisseur ne dépassent pas quelques dizaines de nanomètres pour un déplacement de la pointe d'environ 2mm.

II-3-2 Texture des films

Afin d'observer la texture des films polymères réalisés et de déterminer leur rugosité, nous utilisons deux techniques de microscopie : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Microscopie à Force Atomique (AFM).

Dans la microscopie électronique, les images sont obtenues à partir de la mesure de l'intensité du courant créé à la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Dans notre

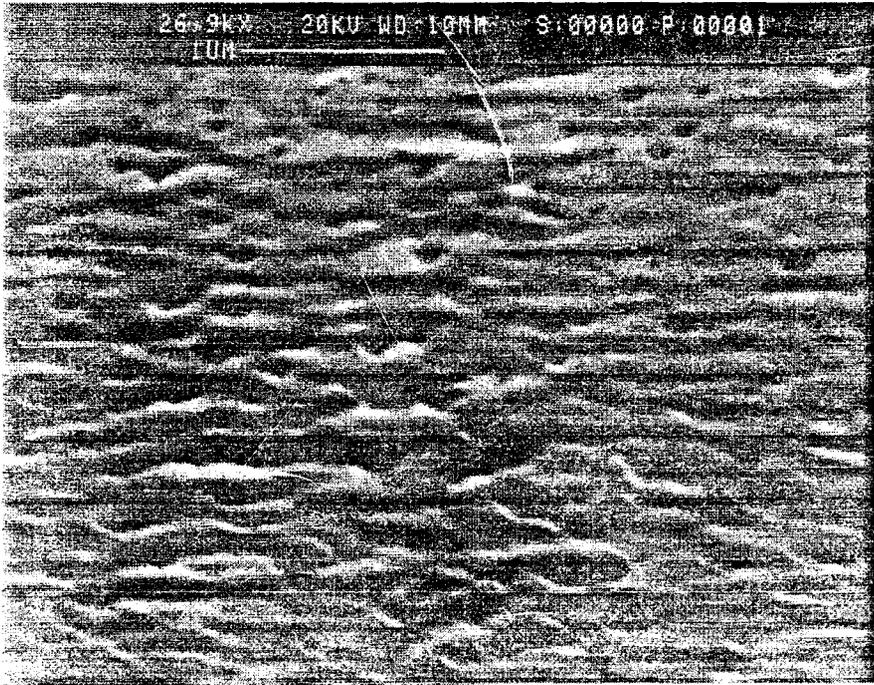


Figure II-12 : Observation d'un film de P3OT au Microscope Electronique à balayage

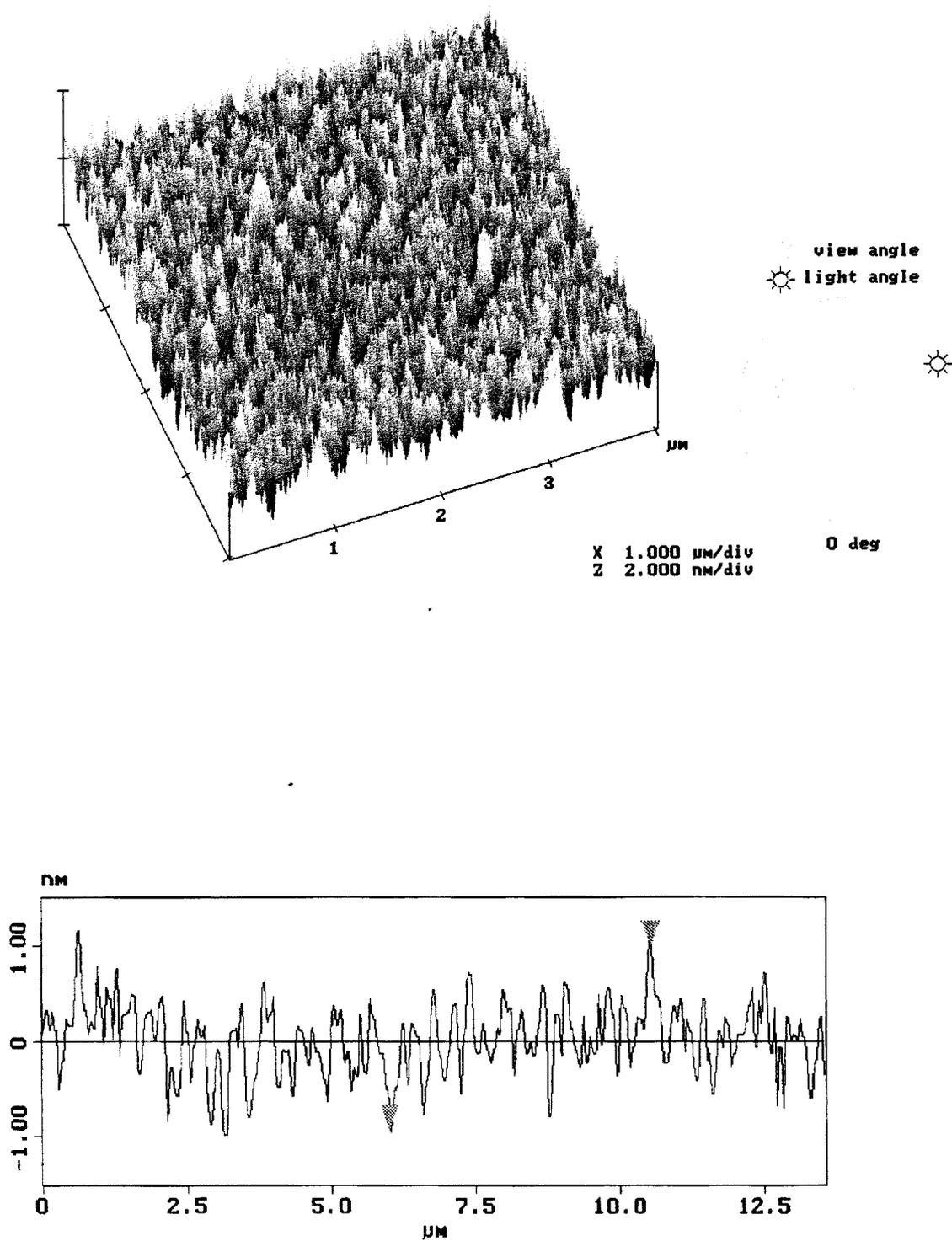


Figure II-13 : Etat de surface d'un film de DEC observé en AFM

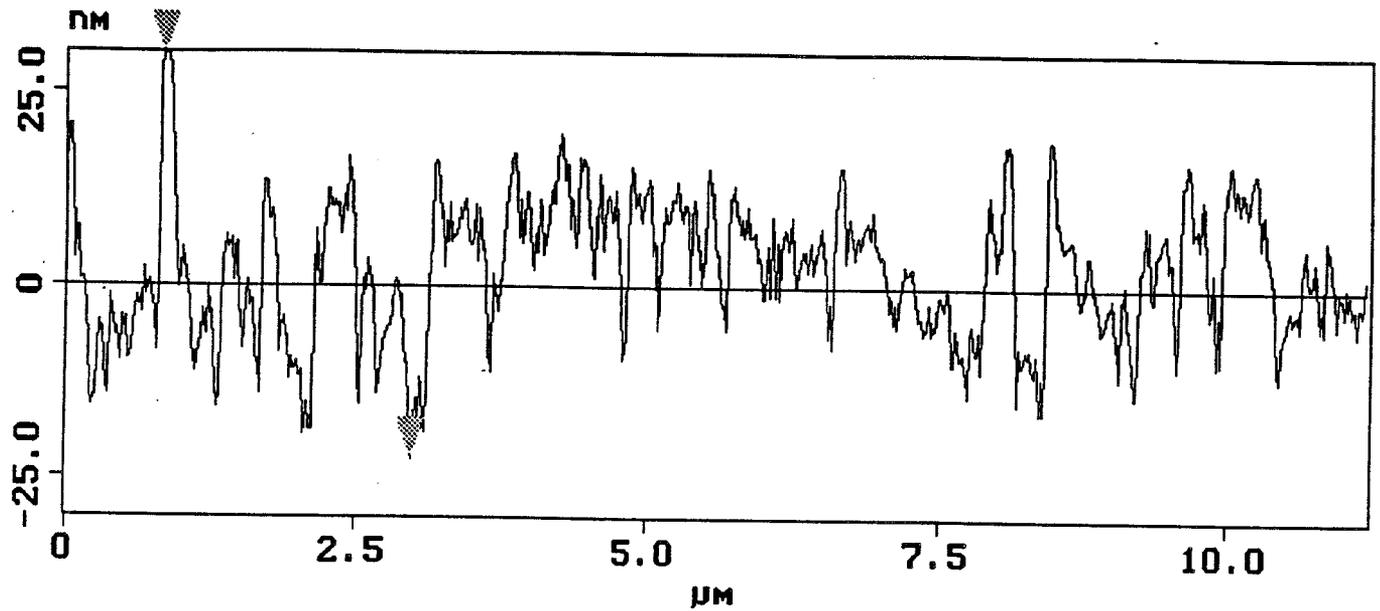


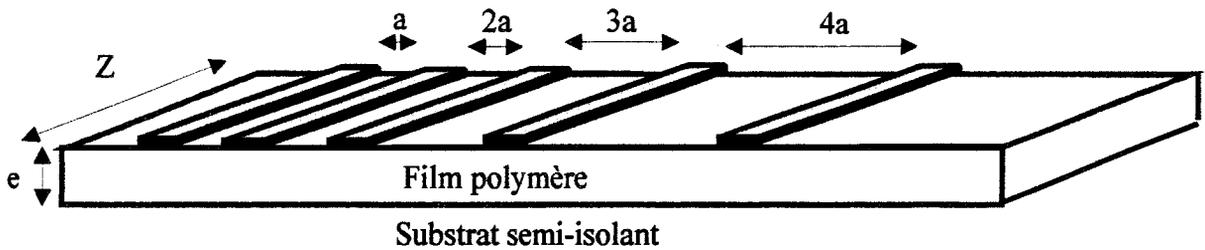
Figure II-14 : Profil de surface d'un film de DEC déposé à la tournette à partir d'une solution

cas, les films à caractériser sont rendus conducteurs par dépôt d'une fine couche d'or ($\approx 10\text{nm}$). Sous une tension d'accélération des électrons d'environ 30keV , la résolution peut atteindre une centaine d'angströms. Nous présentons sur la figure II-12 une observation au MEB d'un film de P3OT déposé à la tournette sur un substrat de verre recouvert d'ITO. Nous pouvons constater sur celle-ci que le film polymère bien qu'il soit dense et compact, présente certaines irrégularités. Il n'est cependant pas possible de chiffrer sa rugosité.

L'étude au Microscope à Force Atomique (AFM) (annexe I) permet quant à elle de déterminer le profil de surface du film polymère et donc d'estimer sa rugosité. Elle implique toutefois certaines contraintes quant à la taille des échantillons étudiés. Nous présentons figure II-13 un exemple de résultat obtenu avec un film de DEC de 120nm d'épaisseur évaporé sous vide sur un substrat silicium oxydé. L'état de surface du film ainsi réalisé présente une rugosité inférieure à 2nm sur un parcourt d'environ 12micromètres . Le film de DEC est donc de très bonne qualité. Nous donnons également (figure II-14), le même profil de surface pour un film de DEC déposé à la tournette à partir d'une solution du DEC dans le chloroforme. La rugosité est plus importante (environ 25nm) ce qui indique bien que les films réalisés par la technique du dépôt sous vide restent de qualité supérieure. L'observation en AFM de films de PBuC déposés à la tournette sur les mêmes types de substrats donne des rugosités de même ordre de grandeur.

II-3-3- Conductivité des films de polymères

Nous adoptons pour la mesure de la conductivité des films polymères la technique des échelles de résistances. La méthode (figure II-15) consiste à déposer le film polymère sur un substrat isolant comportant des plots métalliques espacés de différentes longueurs. La résistance mesurée entre les plots est fonction de l'épaisseur et de la conductivité du film polymère et de la résistance des contacts. Le tracé de la droite $R=f(d)$ permet de déterminer la résistance de contact R_C par extrapolation à l'origine et la conductivité σ à partir de la pente.



La résistance entre les deux plots s'écrit :

$$R = 2R_C + \frac{d}{\sigma e Z}$$

avec : d distance inter-électrode, R_C résistance de contact, e épaisseur du film polymère et σ conductivité du film polymère

Figure II-15 : Mesure de la conductivité par la méthode des échelles de résistances

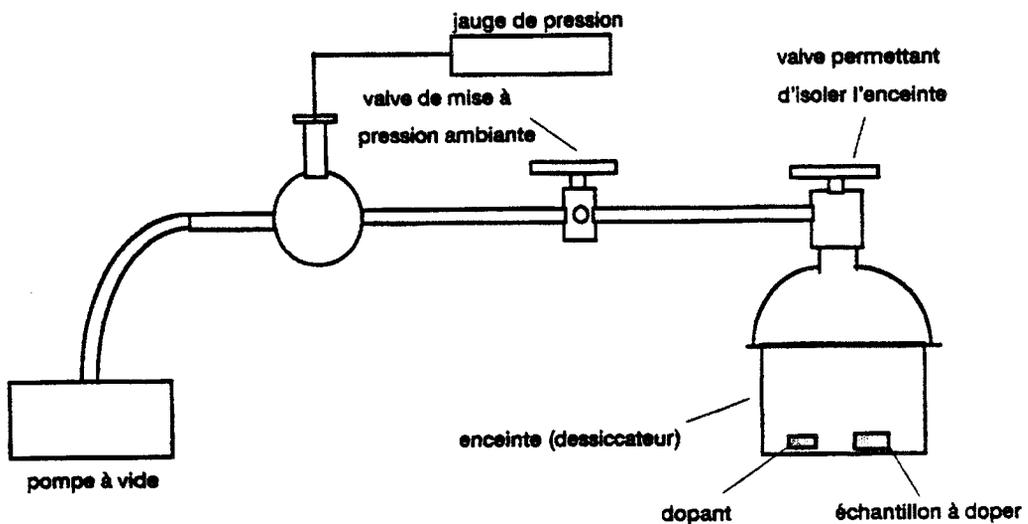


Figure II-16 : Dispositif utilisé pour le dopage en phase vapeur des PACZ

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons un substrat silicium recouvert d'une couche d'oxyde de 250nm sur laquelle des électrodes métalliques ont été réalisées par les techniques classiques de masquage et de gravure "lift-off". Ces contacts métalliques sont en or (épaisseur de 50nm) et sont distantes de 4, 10, 22 et 40 μm ou 5, 10, 20 et 50 μm . Le film polymère est déposé sur la plaquette par les techniques de dépôts décrites précédemment.

II-3-3-1 Les PACZ

A l'état neutre, la famille des PACZ présente une conductivité très faible (10^{-11}S/cm). Ces valeurs sont en accord avec celles déjà mesurées au laboratoire avec les mêmes matériaux conditionnés sous forme de pastilles.

Nous avons également mesuré la conductivité du PBuC dopé. Deux techniques de dopage ont été utilisées :

- le dopage en phase vapeur qui consiste à exposer la poudre de polymère sous vide primaire (10^{-2}Torr) à des vapeurs d'iode. Le montage expérimental utilisé est décrit dans la figure II-16. Le changement de la couleur de la poudre du polymère (du blanc au vert) est caractéristique du dopage ; il est obtenu après quelques heures d'exposition. Le matériau dopé est ensuite mis en solution dans le chloroforme et déposé en film par évaporation. Malgré une augmentation de la conductivité de près de 5 ordres de grandeur (10^{-11} à 10^{-6}S/cm), le dopage s'est révélé instable certainement à cause de la sublimation de l'iode.

- le dopage en phase liquide dans lequel le polymère et le dopant (l'iode) sont mis en solution dans le chloroforme. La solution obtenue est alors plus ou moins verdâtre selon les concentrations utilisées. Cette technique simple permet la modulation du dopage en modifiant les concentrations. Là encore, la conductivité des films réalisés à partir de ces solutions s'est révélée instable dans le temps. Une chute de la conductivité de près de la moitié a été observée après quelques jours d'exposition à l'atmosphère ambiante. Nous avons alors utilisé un autre

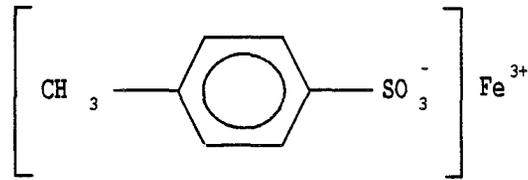


Figure II-17 : Structure chimique du Paratoluène sulfonate de fer (PTS)

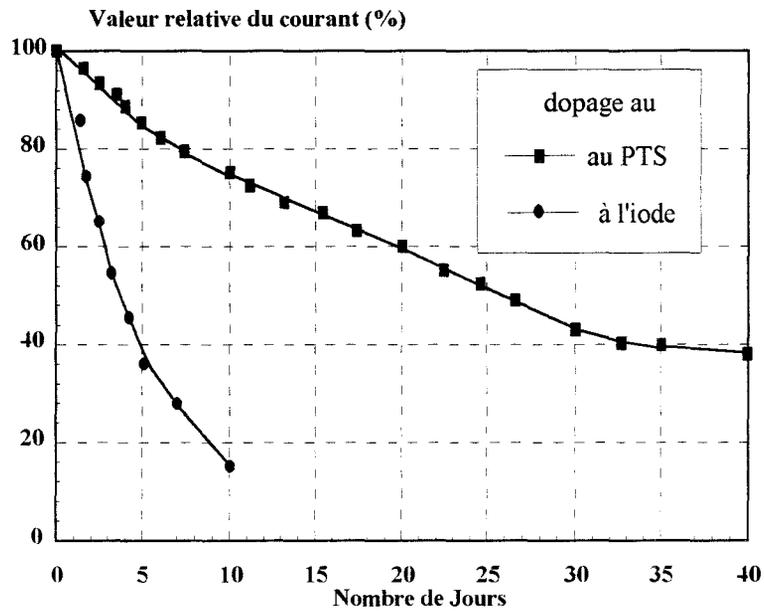


Figure III-18 : Stabilité en fonction du temps de la conductivité des films de PBuC dopés au PTS et à l'iode

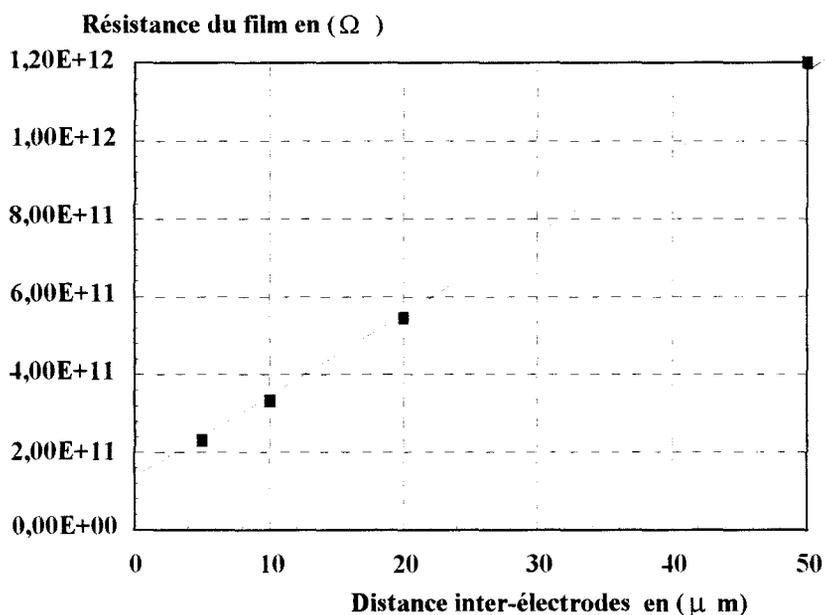


Figure III-19 : Evolution de la résistance d'un film de P3OT en fonction de la distance inter-électrodes

dopant : le paratoluène sulfonate de fer ((PTS)₃Fe) associé au 5(CH₃CN) (figure II-17) [13]. Ce dopant d'une masse de 774g/mol a permis d'obtenir de meilleurs résultats (figure II-18) : les conductivités sont plus faibles que celles obtenues avec l'iode mais la stabilité est améliorée (diminution de la conductivité après 10 jours d'exposition à l'air de seulement 20% contre 85% par rapport à celle des films dopés à l'iode). L'amélioration de la stabilité du dopage est attribuée au caractère volumineux du PTS qui conduit à une meilleure insertion de l'ion dopant dans le film polymère.

Etant donné le manque de stabilité des films de PACZ dopés, nous n'avons pas, dans le cadre de ce travail, utilisé ces matériaux pour la réalisation de diodes électroluminescentes. Néanmoins, des études complémentaires sur le dopage des PACZ ont été effectuées au sein de l'équipe [14].

II-3-3-2 Le poly (N-octylthiophène)

Nous présentons figure II-19 l'évolution de la résistance entre plots en fonction de la distance inter-électrode (5, 10, 20 et 50µm). Le calcul de la pente de la droite obtenue indique pour une épaisseur du film de P3OT de 30nm, une conductivité de l'ordre de 10⁻⁶S/cm. La résistance du contact réalisé est élevée (environ 60 GΩ).

II-3-4 Mesures d'absorption

Les mesures d'absorption effectuées sur les films de polymères conducteurs ont pour but de :

- déterminer la bande d'absorption de ces matériaux. Les pics d'absorption seront mis à profit dans l'excitation en photoluminescence (voir paragraphe suivant).

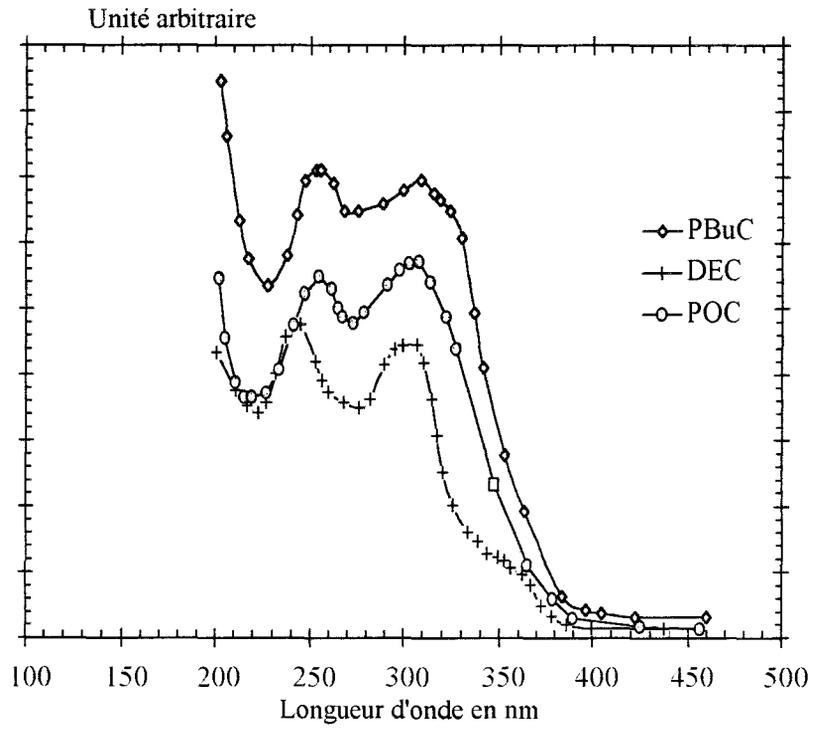


Figure II-20 : Spectre d'absorption des films de PACZ

- de vérifier par prolongement de la pente d'absorption les valeurs des énergies de bandes interdites (transitions π - π^*).

II-3-4-1 Dispositif expérimental

Les mesures sont effectuées avec un spectrophotomètre UV-visible "915 GBC". Le dispositif est destiné à la mesure des produits en solution. Il est équipé de deux emplacements l'un pour l'échantillon de référence en général une cuve en silice contenant le solvant, l'autre pour l'échantillon à mesurer : une cuve en quartz contenant la solution à étudier. La mesure consiste à faire passer dans les deux échantillons un faisceau lumineux (lampe Tungstène) dont la longueur d'onde est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur, et à mesurer les intensités transmises.

Pour notre part, nous avons fait les mesures uniquement sur les polymères conducteurs en film, les mesures d'absorption en solution ayant déjà été effectuées au LRPME [11]. Pour cela, nous avons déposé à la tournette des films de PBUc, DEC, POC et P3OT sur des substrats en silice que nous avons mis dans l'emplacement des cuves. Un substrat de silice ne contenant pas de film polymère est utilisé comme échantillon de référence.

II-3-4-2 Résultats obtenus

Nous présentons sur la figure II-20 les spectres d'absorption de la famille des PACZ. L'ensemble de ces matériaux absorbe fortement dans l'UV entre 220 et 310nm et les spectres présentent deux pics d'absorption : le premier à environ 250nm, l'autre à 350nm. Ces pics d'absorption sont présents dans l'ensemble des matériaux et sont indépendants de la longueur de la chaîne alkyl (ethyl-butyl ou octyl) ce qui laisse supposer une grande influence des unités carbazoliques dans l'absorption de ces matériaux. Le domaine d'absorption semble toutefois plus large dans le cas des polymères (PBUc-POC) que dans le cas du dimère DEC. Ceci peut provenir à notre avis de l'influence de la conjugaison π . Cette influence serait prépondérante pour des matériaux de plus grande longueur de conjugaison. Les énergies de bande interdite

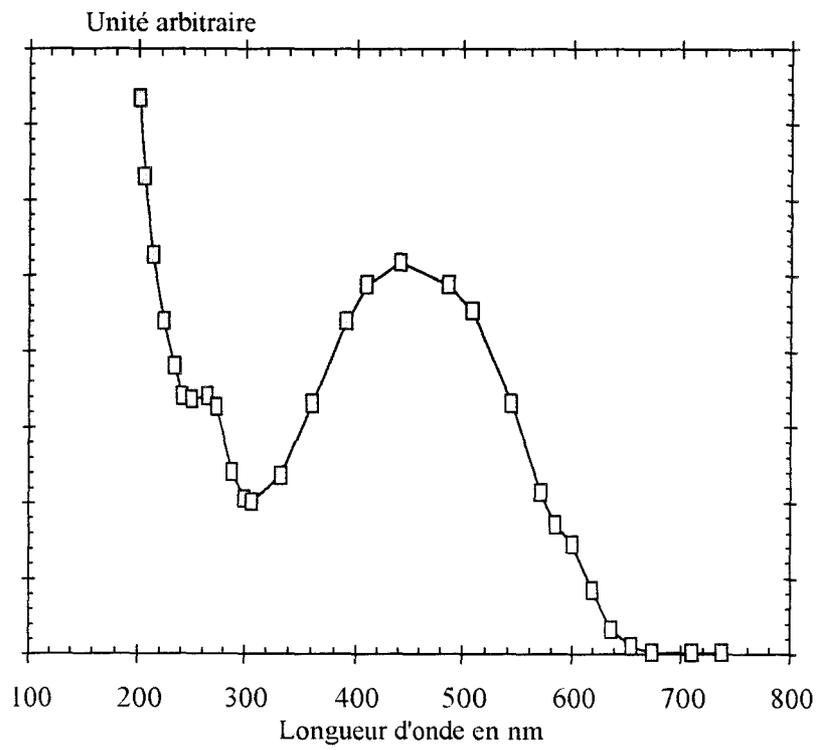


Figure II-21 : Spectre d'absorption d'un film de P3OT

déterminées par prolongement des spectres d'absorption sont élevées (entre 3.1 et 3.4 eV). Par ailleurs, Chevrot et coll [11] ont montré que l'absorption des films de PBuC ne dépend pas de la méthode de dépôt du film polymère. En effet le même spectre d'absorption est relevé pour des films de PBuC déposés par évaporation du solvant ou réalisés par synthèse électrochimique.

Sur la figure II-21, nous donnons le spectre d'absorption du P3OT. La bande d'absorption de ce matériau est plus large que pour les PACZ et comprise entre 300 et 600nm. Le spectre ne présente qu'un seul pic à 450nm correspondant à une énergie de 2.75eV. L'énergie de la bande interdite de ce matériau déduite du spectre d'absorption est d'environ 2eV.

II-3-5-Mesure de photoluminescence

La photoluminescence est l'émission de lumière d'un matériau soumis à une excitation optique (faisceau de photons). L'avantage essentiel de cette technique réside dans son caractère non destructif. De plus, elle ne nécessite aucun traitement préalable ni préparation des échantillons. L'analyse par photoluminescence reste toutefois qualitative. En effet, l'intensité des pics associés à des défauts ou des impuretés dépend non seulement de la densité des centres correspondant mais également de toutes les autres transitions qu'elles soient radiatives ou non.

Pour notre part, nous utilisons la photoluminescence pour évaluer les énergies des transitions radiatives des matériaux étudiés afin de prédire la longueur d'onde d'émission en électroluminescence. La photoluminescence sera également utilisée dans l'annexe II pour l'étude des mélanges de polymères.

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées sur les matériaux en solution dans le chloroforme et en films minces déposés sur des substrats de silice.

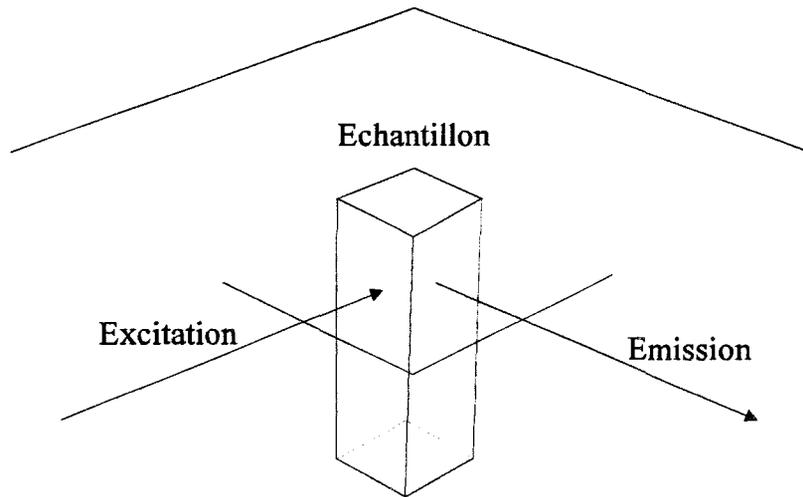


Figure II-22 : Mesure de la photoluminescence dans le cas des polymères en solution

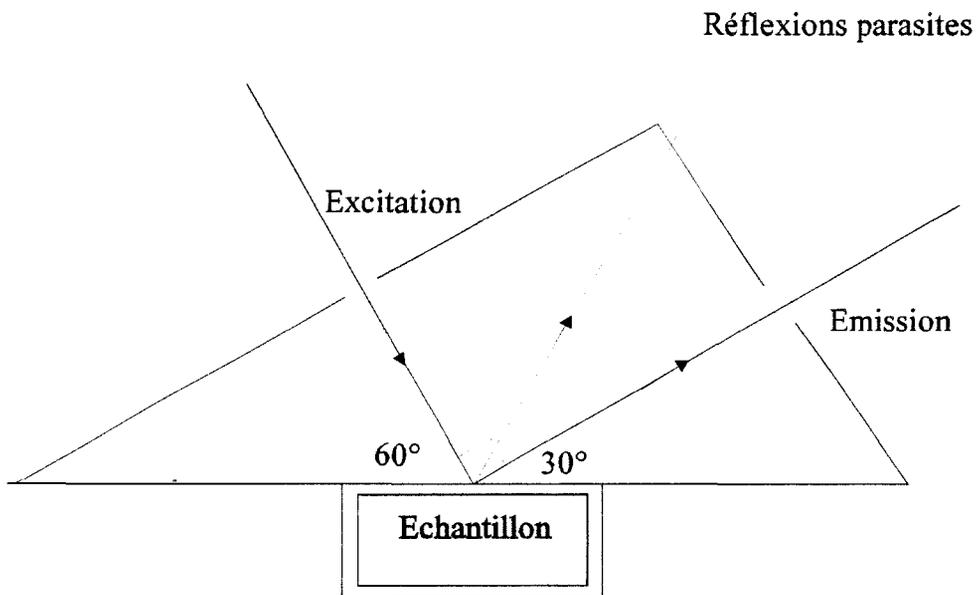


Figure II-23 : Mesure de la photoluminescence dans le cas des polymères en films

II-3-5-1 Dispositif expérimental.

L'appareillage de photoluminescence est constitué d'un spectrofluorimètre Perkin Elmer LS5 piloté par un ordinateur. La mesure se décompose en trois parties : positionnement de l'échantillon, excitation optique, détection et analyse de la luminescence.

- l'excitation optique est assurée par une lampe Xénon en mode pulsé placée devant un monochromateur. Elle envoie un continuum d'énergie pouvant couvrir la gamme UV-visible. La famille des carbazoles est excitée à 330nm (dans la bande d'absorption). Le P3OT quant à lui reçoit une énergie correspondant à une longueur d'onde de 500 nm. Les produits sont mis en solution dans le chloroforme et placés dans une cuve en silice. La concentration des solutions doit être très faible afin d'éviter la saturation du dispositif et rester dans la zone linéaire d'émission. Dans le cas des mesures de photoluminescence sur les films de polymères, les matériaux sont déposés à la tournette sur un substrat de silice et placés sur un porte-échantillon adapté.

- la détection de luminescence est effectuée dans le cas des mesures en solution suivant un axe perpendiculaire au plan de l'excitation (figure II-22). Dans le cas des mesures sur les films, la détection consiste à analyser le faisceau réfléchi par le substrat et le porte échantillon (figure II-23) et l'utilisation d'atténuateurs est alors nécessaire pour s'affranchir des réflexions correspondant à la longueur d'onde d'excitation. Pour une meilleure sensibilité de détection, l'appareil est équipé également d'un compteur de photons constitué :

- d'un photomultiplicateur PM type R928 sensible dans la gamme 250 à 650nm,
- un amplificateur
- un discriminateur qui permet d'extraire le signal d'émission du niveau de bruit.

Enfin, le traitement des mesures est effectué grâce à un logiciel Perkin FLDM installé sur un ordinateur de type PC.

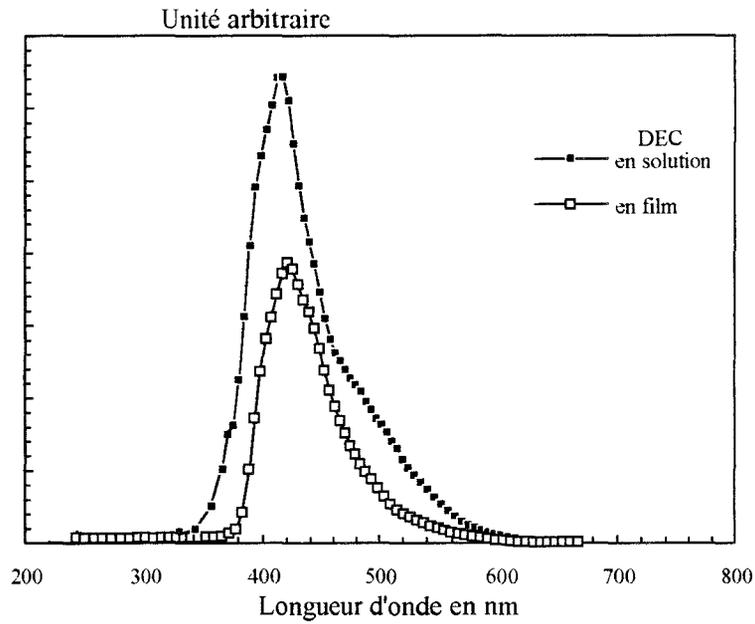


Figure II-24-a : Spectre de photoluminescence d'un film et d'une solution de DEC

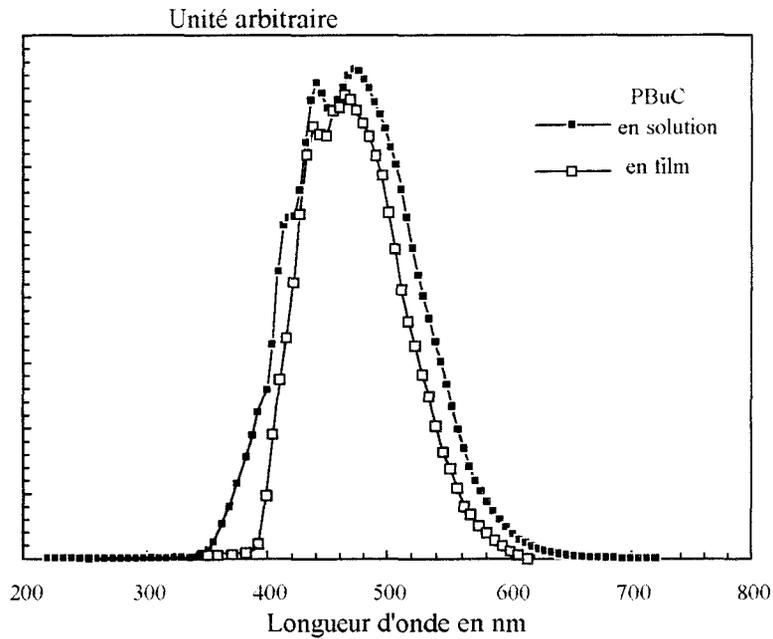


Figure II-24-b : Spectre de photoluminescence d'un film et d'une solution de PBuC

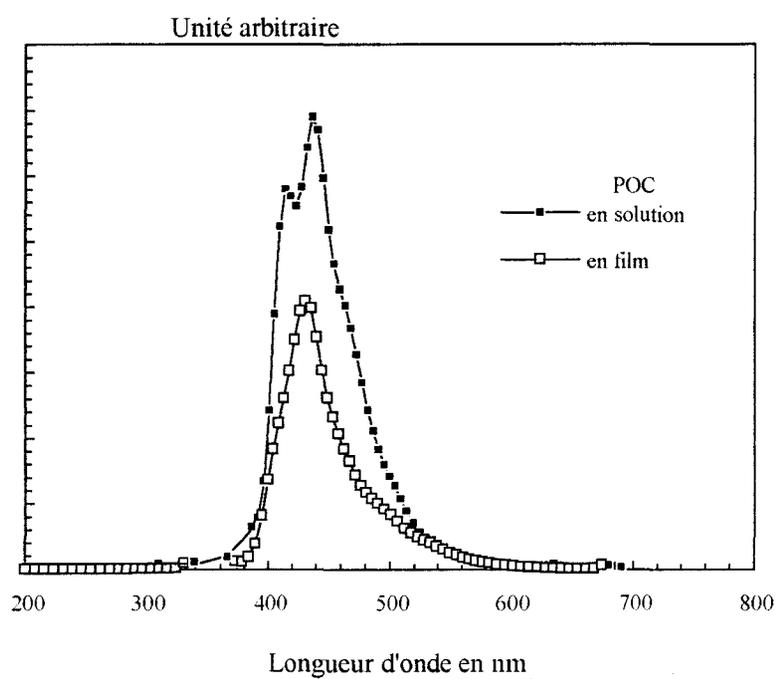


Figure II-24-c : Spectre de photoluminescence d'un film et d'une solution de POC

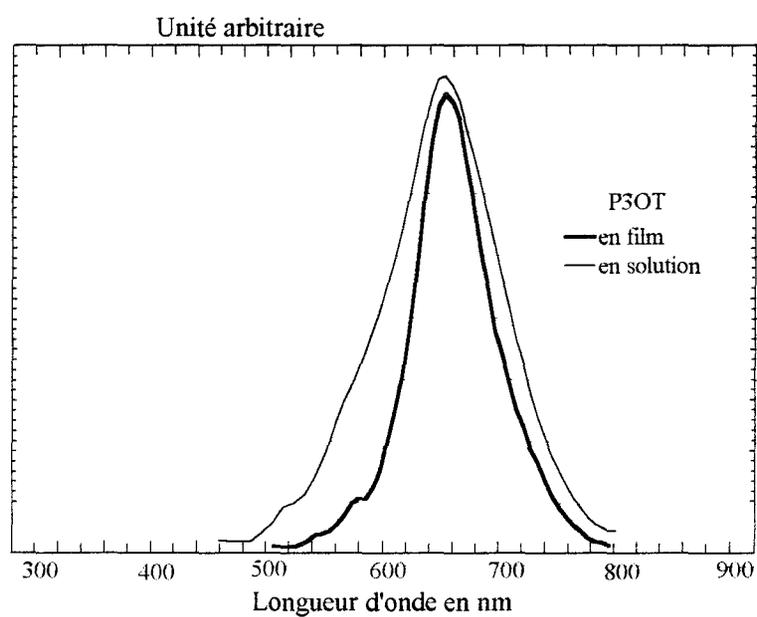


Figure II-25 : Spectre de photoluminescence d'un film et d'une solution de P3OT

II-3-5-2 Résultats obtenus

Nous présentons sur la figure II-24 les spectres d'émission des PACZ en solution et en films. Les spectres d'émission présentent tous un pic à 410nm caractéristique du groupe carbazole [15] auquel s'ajoute des pics à des longueurs d'ondes plus élevées 430nm pour le POC et 460nm pour le PBuC certainement du à une longueur de chaîne de carbazole plus longue. Les énergies correspondant à ces longueurs d'onde sont plus faibles que les bandes interdites de ces matériaux déduites des spectres d'absorption de quelques dixièmes d'eV. Ces écarts laissent supposer l'existence de niveaux "actifs" dans la bande interdite.

La largeur du spectre de photoluminescence est plus importante dans le cas des films au PBuC que dans ceux du POC. Ceci indique que la longueur de conjugaison dans le PBuC est plus importante. Elle se traduit en effet, par une distribution plus importante des niveaux des états d'énergie dans la bande interdite. Par ailleurs, les faibles écarts au niveau des résultats de photoluminescence entre les matériaux en solution et en films minces proviennent essentiellement de l'interaction intramoléculaire plus prépondérante dans le cas de la structure en film mince [16].

Nous donnons figure II-25, le spectre de photoluminescence du P3OT en solution et en film mince. Les deux spectres présentent un pic d'émission à environ 650nm correspondant à une énergie de transition de 1.9eV. Cette valeur est très proche de celle déduite des valeurs indiquées par les mesures d'absorption. Elle corrobore également des valeurs citées dans la littérature [17].

Bibliographie du chapitre II

- [1] M. IKEDA, "Formation of ion pairs and carrier transport in undoped and dye-doped poly(N-vinylcarbazole) films"; *J. Physical Society of Japan*, Vol **60-6** (1991), 2031-2039.
- [2] P. J. MELZ "Photogeneration in trinitrofluorenone-poly(N-vinylcarbazole)"; *J. Chem. Phys.*, Vol **57-4** (1972), 1694-1699.
- [3] O. BRIHAYE, "Réalisation d'un pont T.B.F pour la mesure de la permittivité complexe. Caractérisation de polymères électroactifs en vue de l'étude de faisabilité de transistors MISFET", Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université de Lille 1992.
- [4] E. NGBILO, D. ADES, C. CHEVROT and A. SIOVE, *Polym. Bull*, Vol **24** (1990), 17-22.
- [5] K. KHAM, S. SADKI, C. CHEVROT, "Comparaison des propriétés de conduction du 9,9' diéthyle 3,3' dicarbazyle et de poly (3,6-N alkylcarbazolediyl). Synthèses et propriétés du dimère", *J. Chem. Phys.*, Vol **92** (1995), 823-826.
- [6] S. A. JENEKHE, Z. DENG and S. T. WELLINGHOFF, *Synth. Met.*, Vol **10**, (1985), 281 .
- [7] H. TOMOZAWA, D. BRAUN, S. PHILLIPS, and AJ. HEEGER. "Metal-polymer Schottky barriers on cast films of soluble poly(3-alkylthiophene)", *Synth. Met.*, Vol **22**, (1987), 63-69.
- [8] Y. OHMORI, M. UCHIDA, K. MURO and K. YOSHINO, "Visible-light electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophene)", *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. **30** (1991), 1938-1940.

[9] K. YOSHINO, S. HAYACHI and R. SUGIMOTO, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol **23** (1984), 899.

[10] Y. HAMADA, C. ADACHI, T. TSUTSUI and S. SAITO, "Organic electroluminescent devices with bright blue emission", *Optoelectronics- Devices and Technologies*, Vol **7-1** (1992), 83-93.

[11] N. EMBALE, Thèse de doctorat de 3ème cycle, "Poly(N-alkyl 3,6 carbazolyène)s : Électrosynthèse, caractérisation et propriétés à l'état neutre et à l'état dopé.", Université Paris-Nord (1992).

[12] B. SERVET, G. HOROWITZ, S. RIES, O. LAGORSSE, P. ALNOT, A. YASSAR, F. DELOFFRE, P. SRIVASTAVA, R. HALJAOU, P. LANG and F. GARNIER, "Polymorphism and charge transport in vacuum-evaporated sexithiophene films", *Chem. Mater.* Vol **6-10** (1994), 1809-1815.

[13] N. FRADON, Rapport de stage de licence, Université Paris XIII 1993.

[14] P. BOUREL, "Etude de faisabilité de diodes organiques électroluminescentes à contact métal-polybutylcarbazole", DEA d'Electronique, Université de Lille 1994.

[15] D. B. ROMERO, M. SCHAEER, M. LECLERC, D. ADES, A. SIOVE and L. Zuppiroli, "The role of carbazole in organic light-emitting devices", *Synth. Metal*, à paraître.

[16] J. STAMPFL, S. TASCH, G. LEISING et U. SCHERF. "Quantum efficiencies of electroluminescent poly(para-phenylenes)", *Synth. Met.* **71** (1995), 2125-2128.

[17] G. WANG and coll, " Influence of doped poly(N-vinylcarbazole) on poly(3-octylthiophene)", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol **34** (1995), 182-184.

CHAPITRE III

Chapitre III

Caractérisations électriques et optiques des diodes électroluminescentes

Ce chapitre concerne les caractérisations électriques et optiques des diodes électroluminescentes que nous avons réalisées.

Dans la première partie, nous décrivons les bancs de mesure des caractéristiques électriques en montrant l'influence des conditions de mesure et de préparation des composants. Nous étudions ensuite les diodes à base de poly(N-butylcarbazole) et poly(N-octylthiophène) en fonction d'un certain nombre de paramètres : épaisseur, température, ...

Dans la deuxième partie, nous présentons le dispositif de mesure des propriétés optiques des diodes (spectre d'émission, rendement, luminance) et nous comparons les résultats obtenus à ceux de la littérature pour des structures similaires. Enfin, nous discutons des améliorations à apporter.

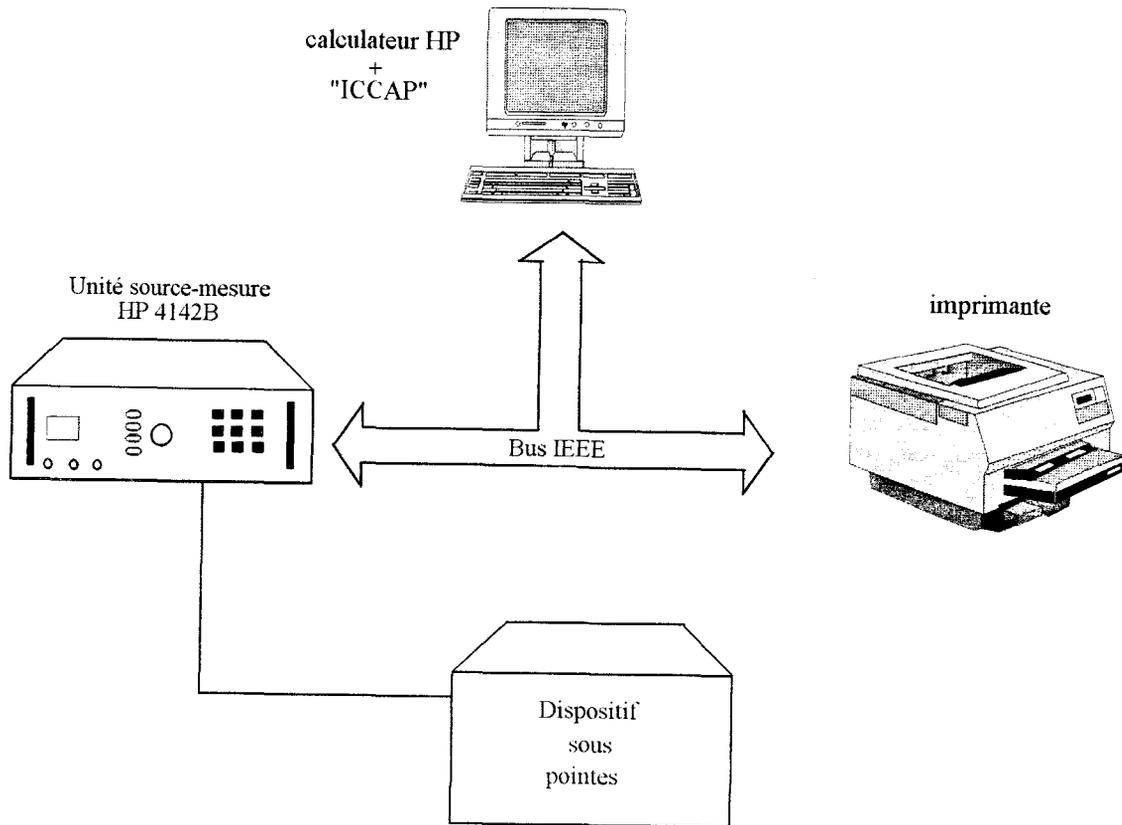


Figure III-1 : Schéma du dispositif de mesure des caractéristiques électriques des diodes

III-1 CARACTERISATION ELECTRIQUE

III-1-1 Dispositifs de mesure

III-1-1-1 Mesure des caractéristiques J(V)

La mesure des caractéristiques courant - tension des diodes électroluminescentes est effectuée en centrale de caractérisation sur un banc comprenant :

- une unité de polarisation et de mesure HP4142B
- un dispositif sous pointes pour une prise directe des contacts sur le process technologique. Les pointes (diamètre de 5 micromètres) sont positionnées sous binoculaire à l'aide de micromanipulateurs.
- une station de travail qui permet l'automatisation de la mesure ainsi que la visualisation et le stockage des résultats expérimentaux à l'aide du logiciel "ICCAP".

Un schéma du dispositif ainsi décrit est donné figure III-1.

Pour les relevés des caractéristiques J-V en température, nous utilisons en plus un cryogénérateur à cycle fermé d'hélium gazeux permettant des mesures de la température ambiante jusqu'à une température proche de celle de l'hélium liquide ($\approx 10\text{K}$). Dans ce cas, le dispositif sous pointes n'est plus utilisable pour la prise des contacts. Le substrat est collé à l'aide d'une colle cryogénique sur le porte-échantillon (figure III-2). La diode est ensuite câblée grâce à des soudures à la laque d'argent de petits fils en cuivre sur les pistes d'ITO et d'aluminium. Le porte-échantillon est maintenu sur la tête froide du cryogénérateur par serrage mécanique. Les fils en cuivre sont reliés l'un, au plan du porte-échantillon et donc à la tête froide pour servir de plan de masse et assurer le contact thermique, l'autre au conducteur central d'un connecteur SMA 2.9 placé sur le porte-échantillon. Ce connecteur est lié à une transition coaxiale coudée du même type qui sort de l'enceinte à travers des accès étanches. Un schéma descriptif de l'emplacement de la diode dans l'enceinte du cryogénérateur est donné figure III-3. L'enceinte est ensuite fermée et mise sous vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} Torr) avant

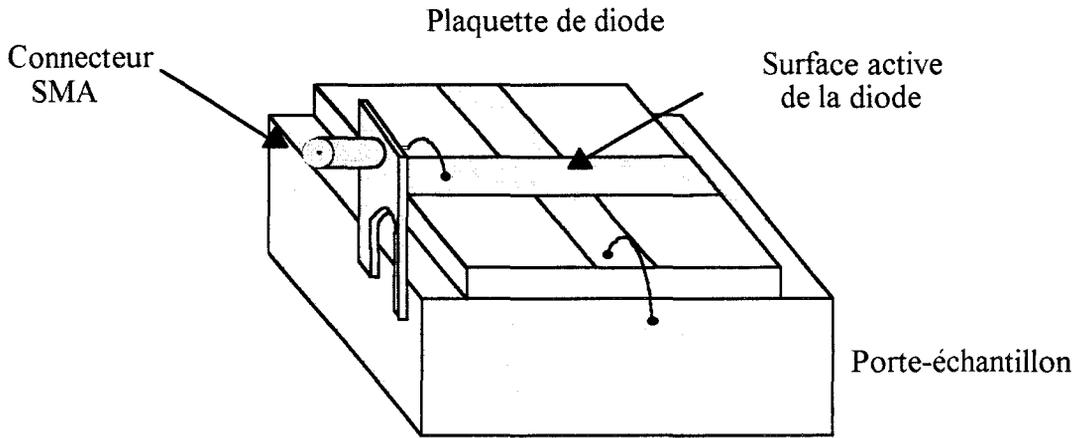


Figure III-2- Cellule de mesure du dispositif cryogénique

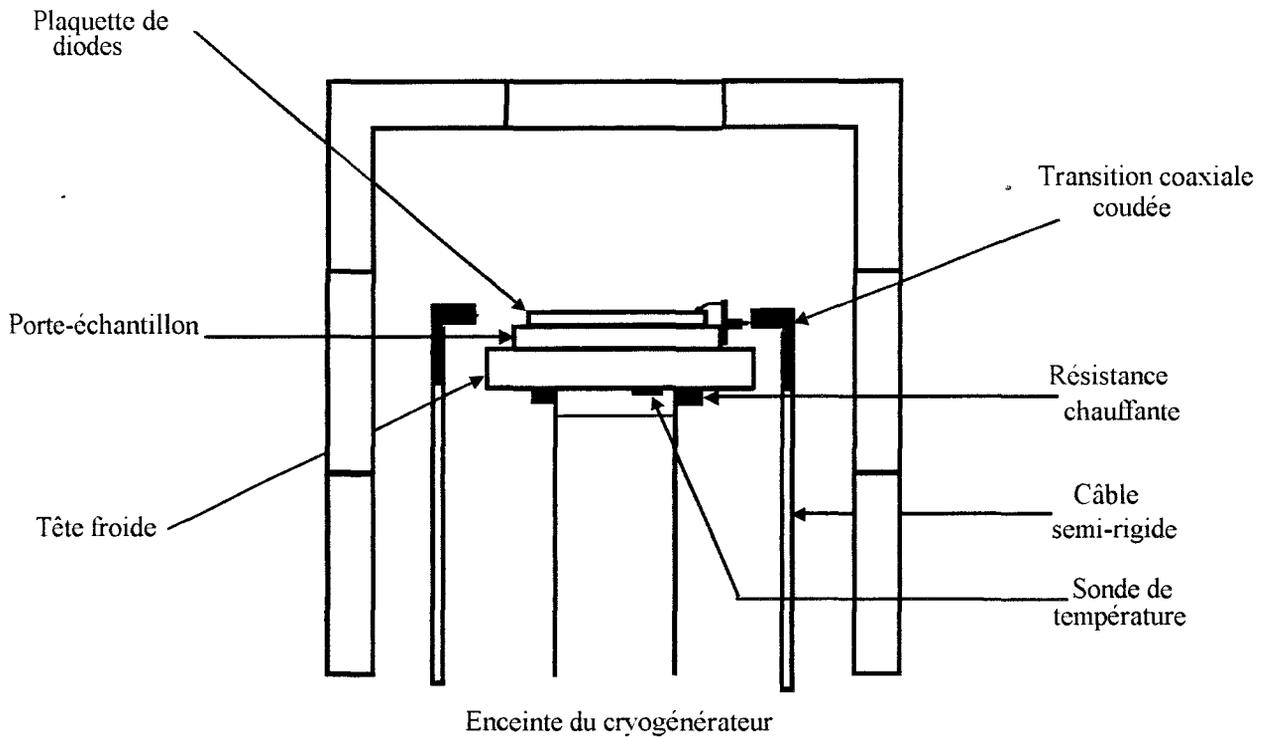


Figure III-3 : Schéma descriptif de l'enceinte du cryogénérateur

la descente en froid. La régulation de température est assurée par un régulateur thermique (LakeShore 330 autotuning). Les mesures J-V sont effectuées pendant la montée en température après stabilisation de celle-ci. L'opération dure environ 30 minutes entre chaque point de mesure.

III-1-1-2 Mesures d'impédances

Les mesures d'impédances sont effectuées en centrale de caractérisation de l'IEMN sur le dispositif représenté figure III-4 qui comprend les éléments suivants :

- deux analyseurs d'impédances commerciaux HP4192A et HP4191A qui couvrent respectivement les gammes de fréquences 5Hz-13MHz et 1MHz-1GHz.
- un ordinateur qui permet l'automatisation de l'ensemble ainsi que la visualisation et le stockage des résultats expérimentaux.

La diode est placée sur le porte-échantillon décrit dans le paragraphe précédent (figure III-2). La connexion aux analyseurs d'impédances s'effectue à l'aide du connecteur SMA. Le plan de mesure est défini par une procédure de calibration. Celle-ci consiste à caractériser trois dipôles étalons placés dans ce plan : un court-circuit, un circuit ouvert et une charge adaptée (50Ω) [1].

III-1-2 Conditions de mesure

Les résultats que nous présentons dans ce chapitre ont été obtenus dans les conditions de mesures suivantes :

- à l'exception des mesures en froid où l'échantillon est placé sous vide, les caractérisations sont effectuées sous atmosphère ambiante contrairement à certaines études

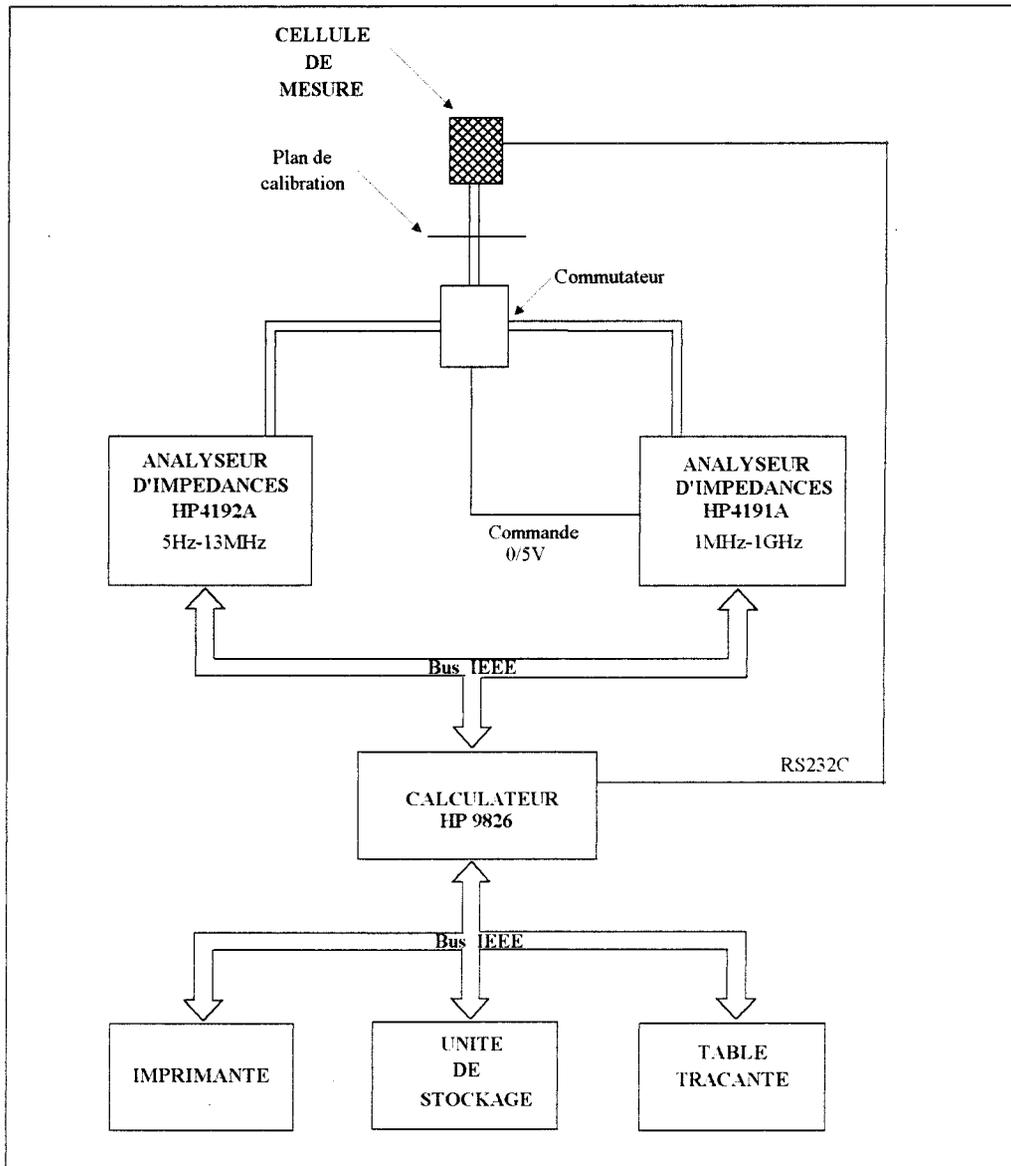


Figure III-4 : Dispositif automatique de mesure en fréquence (5Hz-1GHz)

présentées dans la littérature pour lesquelles les composants sont maintenus sous atmosphère inerte [2-3].

- des porteurs de charge peuvent être générés par éclairage dans les polymères conducteurs. Des cellules photovoltaïques à base de polythiophène ont d'ailleurs été réalisées [4]. Pour une bonne reproductibilité des mesures, les relevés des caractéristiques ont été effectués dans l'obscurité.

- nous avons étudié la dispersion des caractéristiques des composants de chaque plaquette réalisée. De plus, dans le cas des structures simples, nous avons comparé les densités de courants pour des diodes de surfaces différentes. Pour les résultats présentés dans ce chapitre, nous n'avons retenu que les plaquettes présentant une faible dispersion des caractéristiques des composants (10 à 15%).

- à faible polarisation, les diodes peuvent se comporter comme des court-circuits. Après le passage d'un courant de quelques milliampères, le court-circuit disparaît et la caractéristique "normale" de la diode est obtenue. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature pour des matériaux organiques à faible masse [5]. Il pourrait être attribué à l'existence de fils conducteurs microscopiques dans la couche polymère. Ces fils conducteurs proviennent de la diffusion du métal de la cathode après évaporation sous vide et sont détruits lors du passage d'un courant suffisamment important. Ces phénomènes ont été observés plusieurs fois pour certains composants. Le relevé des caractéristiques J-V n'a été effectué que sur des diodes ne présentant pas (ou plus) ce phénomène.

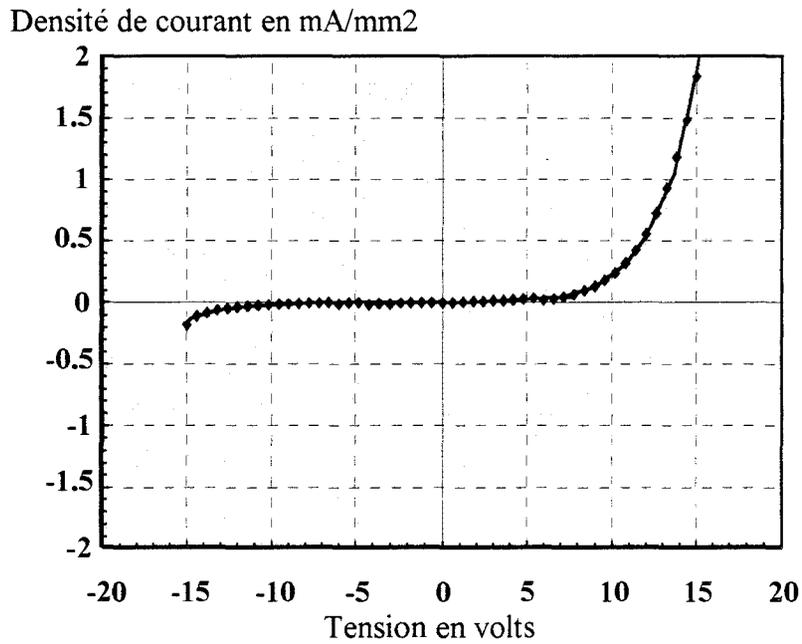


Figure III-5 Caractéristique J - V de la diode ITO-PBuC-Al à température ambiante

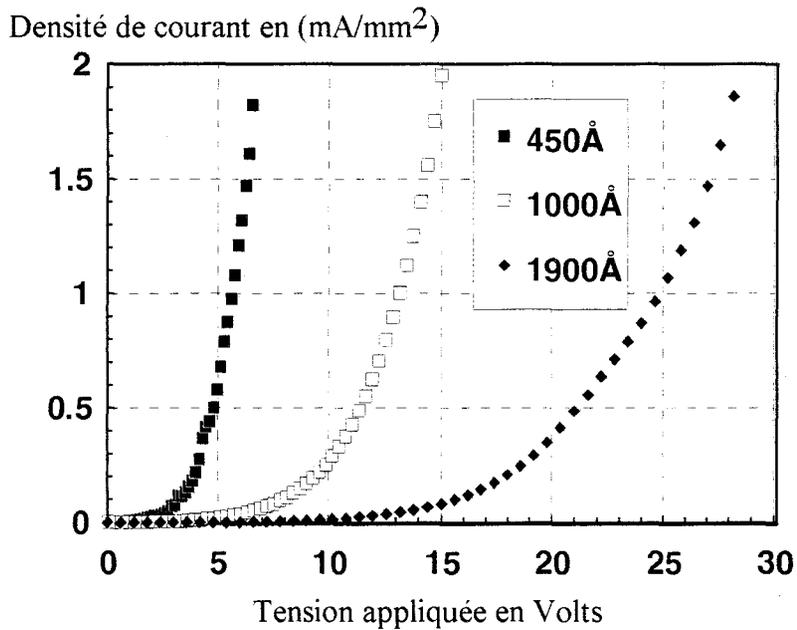


Figure III-6 : Caractéristiques J - V directes des diodes à base de PBuC pour différentes épaisseurs

III-1-3 Résultats obtenus

III-1-3-1 Cas du poly(N-butylcarbazole)

Nous présentons figure III-5 la caractéristique $J(V)$ en polarisations directe et inverse d'une diode réalisée à partir d'une couche de PBuC d'environ 100nm d'épaisseur. La polarisation directe correspond à l'application d'un potentiel positif sur l'électrode d'ITO. Le film de PBuC est obtenu par dépôt à la tournette d'une solution de PBuC dans le chloroforme (10mg/ml) puis évaporation du solvant. La structure de la diode est du type croisé avec une surface active de 1mm^2 . Bien que la conductivité du PBuC soit très faible, des densités de courant de l'ordre de quelques mA/mm^2 sont obtenues pour des tensions de polarisation d'environ 15V. La tension de fonctionnement de la diode (tension à laquelle le courant augmente de manière significative) est d'environ 7volts. L'allure de la courbe $J(V)$ de la diode est asymétrique. Le courant inverse est beaucoup plus faible que le courant direct : un facteur de redressement de 20 est obtenu pour une tension de polarisation d'environ 13 volts. Ces ordres de grandeurs des densités de courants et des tensions de polarisation sont voisines de celles citées dans la littérature pour des diodes à base d'autres matériaux polymères conducteurs tels que, par exemple, le PPV [6].

III-1-3-1-1 Influence de l'épaisseur de la couche active

Nous avons réalisé des films de PBuC de différentes épaisseurs en faisant varier les paramètres de la tournette (vitesse et accélération) ainsi que la concentration des solutions (10 à 20mg/ml). Afin de garder les mêmes conditions expérimentales, le dépôt de l'électrode d'aluminium jouant le rôle de la cathode a été effectué au cours d'une même opération d'évaporation sous vide. Nous présentons figure III-6 l'évolution de la densité de courant en fonction de la tension de polarisation directe pour les différentes épaisseurs (45, 100 et 190nm). Les caractéristiques montrent l'influence de l'épaisseur du film polymère sur la tension de

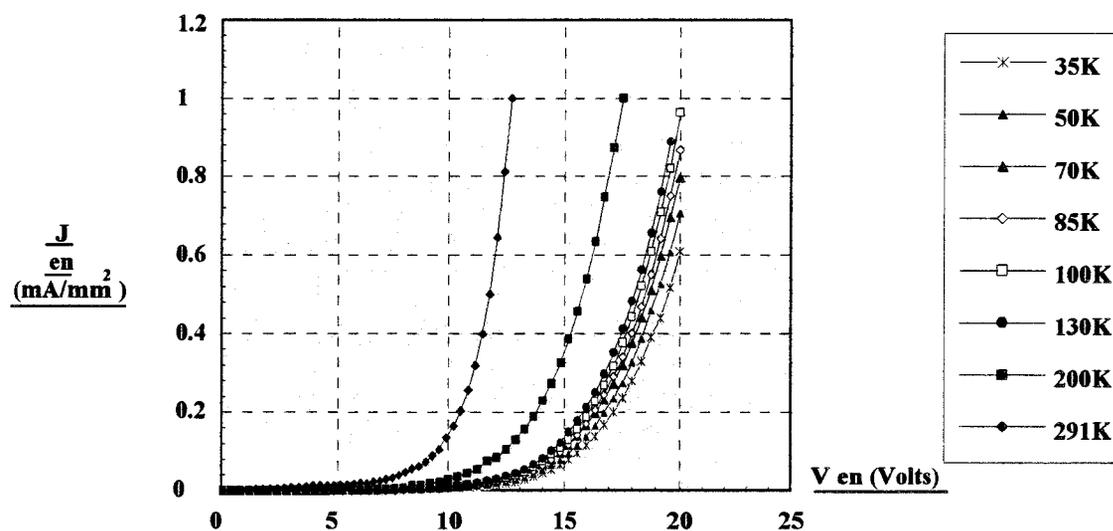


Figure III-7 : Caractéristiques J-V de la diode au PBuC en Température

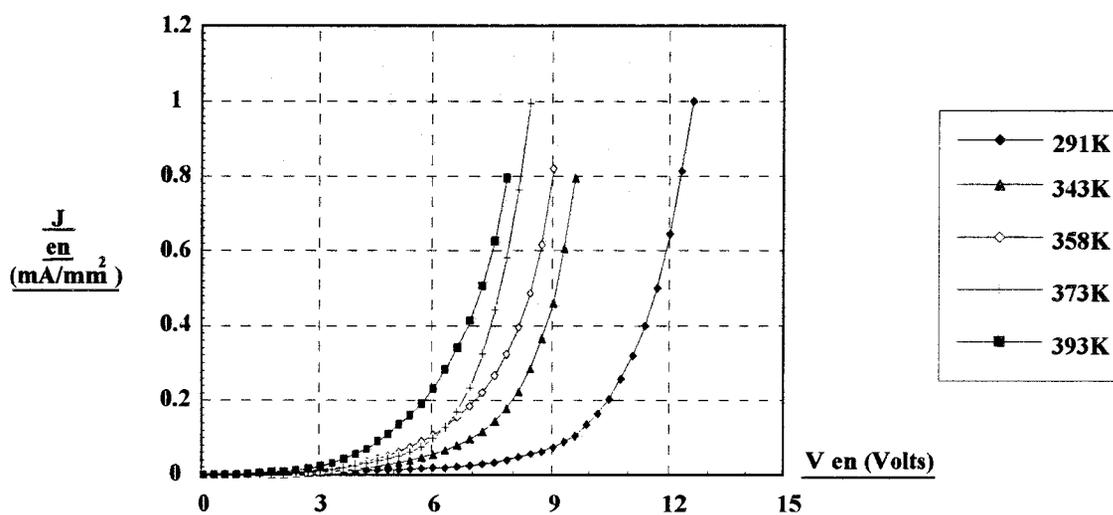


Figure III-8 : Caractéristiques J-V de la diode au PBuC en température

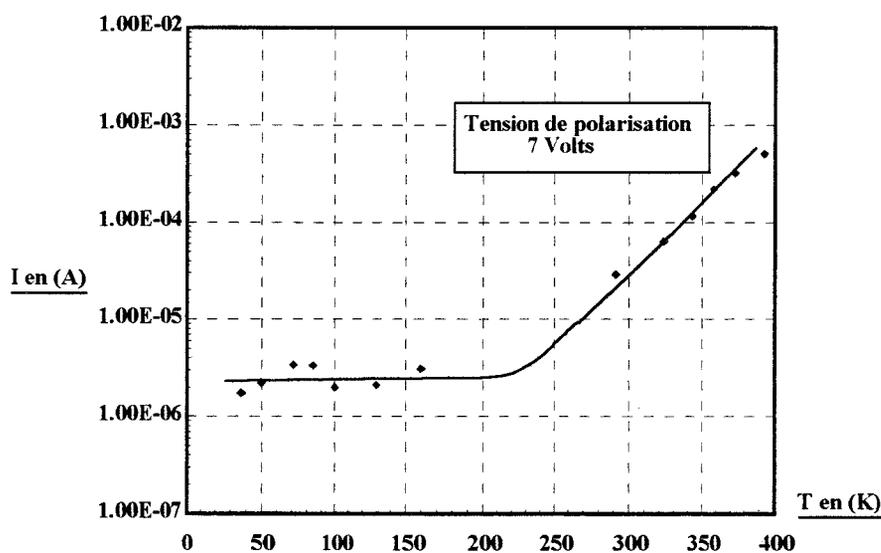


Figure III-9 : Evolution du courant dans la diode à large gamme de température

fonctionnement des diodes. En effet, celle-ci diminue avec l'épaisseur du film : elle passe de 16 Volts pour un film de 190nm à 3V pour un film de 45nm.

III-1-3-1-2 Influence de la température

Les mesures en température permettent en général de mettre en évidence les mécanismes de transport et d'injection des porteurs dans les matériaux semiconducteurs organiques ou minéraux. Sur les figures III-7 et III-8, nous donnons les caractéristiques J(V) d'une diode de PBuC d'épaisseur 100nm mesurée en polarisation directe dans les gammes de températures respectivement 30-200K et 291-393K. Comme nous pouvons le constater, les comportements sont différents pour des températures inférieures ou supérieures à la température ambiante. A basses températures, les caractéristiques J(V) de la diode varient peu (figure III-7) par contre une augmentation significative de la densité de courant et une diminution de la tension de fonctionnement de la diode sont observées dans la gamme de températures 291-393K (figure III-8). Ces comportements sont illustrés sur la figure III-9 donnant l'évolution du courant en fonction de la température pour une tension de polarisation de 7 Volts.

III-1-3-1-3 Influence de la longueur des chaînes

Nous présentons figure III-10 la caractéristique d'une diode réalisée à partir d'un film de DEC. Ce matériau à chaîne courte (2 motifs monomères) est déposé par évaporation sous vide (10^{-6} Torr) en film mince d'épaisseur 100nm. En polarisation directe, la densité de courant est inférieure à celle observée dans la diode au PBuC (rapport ≈ 2). En polarisation inverse, cet écart est nettement plus important (>50). Il en résulte un facteur de redressement (figure III-11) plus important dans le cas des diodes au DEC (500 au lieu de 20 pour une tension de polarisation de 13Volts). La densité de courant semble donc diminuer avec la longueur de la chaîne du polymère. Ceci pourrait s'expliquer par la contribution de la conduction intra-chaîne. Par ailleurs, nous avons observé dans le cas des diodes au DEC, un phénomène de

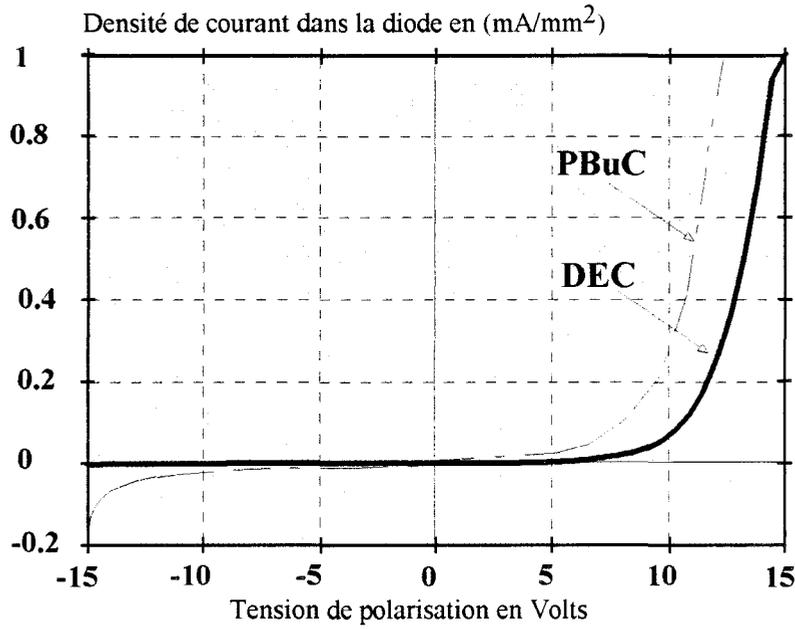


Figure III-10 : Caractéristique J - V des diodes aux PBuC et DEC

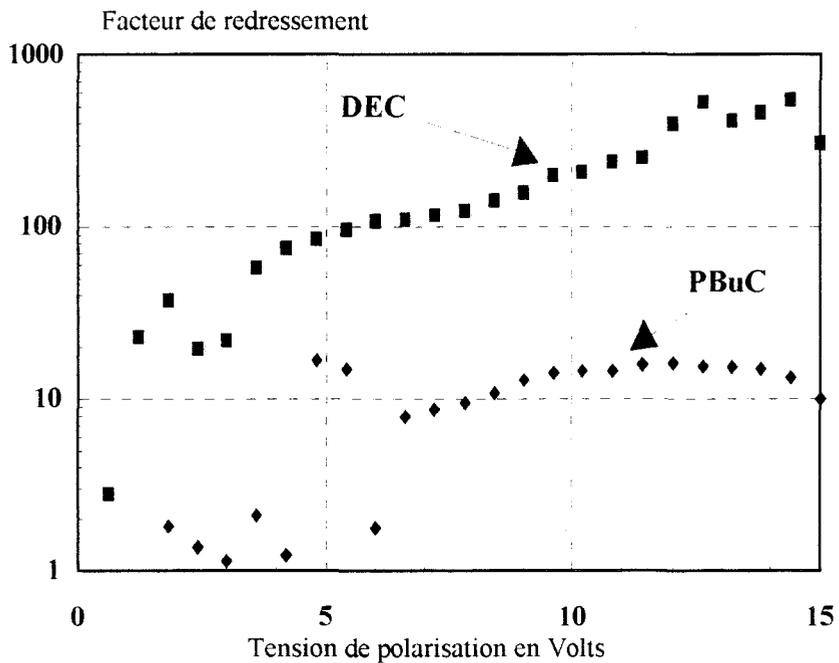


Figure III-11 : Evolution du facteur de redressement des diodes aux PBuC et DEC

recristallisation dans le temps. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature pour les molécules organiques de faibles masse [5]. Il s'accompagne dans les diodes au DEC d'une augmentation significative du courant direct (≈ 1 ordre de grandeur). Cette augmentation du courant est liée, à notre avis, à la mobilité plus importante des porteurs de charge dans la structure cristalline. Cette propriété a été mise à profit dans l'amélioration des caractéristiques des transistors à effet de champ organiques à base d'oligomères du thiophène [7-8] où la mobilité passe de $2 \cdot 10^{-3}$ à $7.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ lorsque la couche active est réalisée à partir de cristaux de l'hexamère du thiophène.



Sur la figure III-12, nous présentons la caractéristique d'une diode à base de POC présentant une chaîne alkyl de 8 carbones. La surface de la diode est d'environ 4 mm^2 et l'épaisseur du film polymère est d'environ 40 nm . Les densités de courant des diodes à base de POC sont nettement plus faibles que celles des diodes aux PBuC et DEC (rapport 2000). Toutefois, ne disposant que d'une faible quantité de produit, une étude systématique n'a pu être effectuée et ce résultat devrait être confirmé ultérieurement. Cette diminution de la densité de courant pourrait s'expliquer par une diminution de la mobilité suite à l'augmentation de l'encombrement stérique de la chaîne latérale dans le POC.

III-1-3-2 Cas du poly(N-octylthiophène)

Le poly(N-octylthiophène) ou plus généralement la famille des poly(N-alkylthiophène) est un matériau largement étudié dans la littérature. Nous l'utilisons donc comme matériau de référence et nous comparons les résultats obtenus avec ce matériau à ceux trouvés avec le poly(N-butylcarbazole). Nous complétons également les mesures statiques effectuées sur ce matériau par des mesures dynamiques afin de confirmer la nature de l'injection et du transport dans celui-ci. Dans l'annexe II, nous étudions des mélanges de polymères PBuC-P3OT dans le but d'améliorer l'électroluminescence des diodes et faire varier la longueur d'onde d'émission.

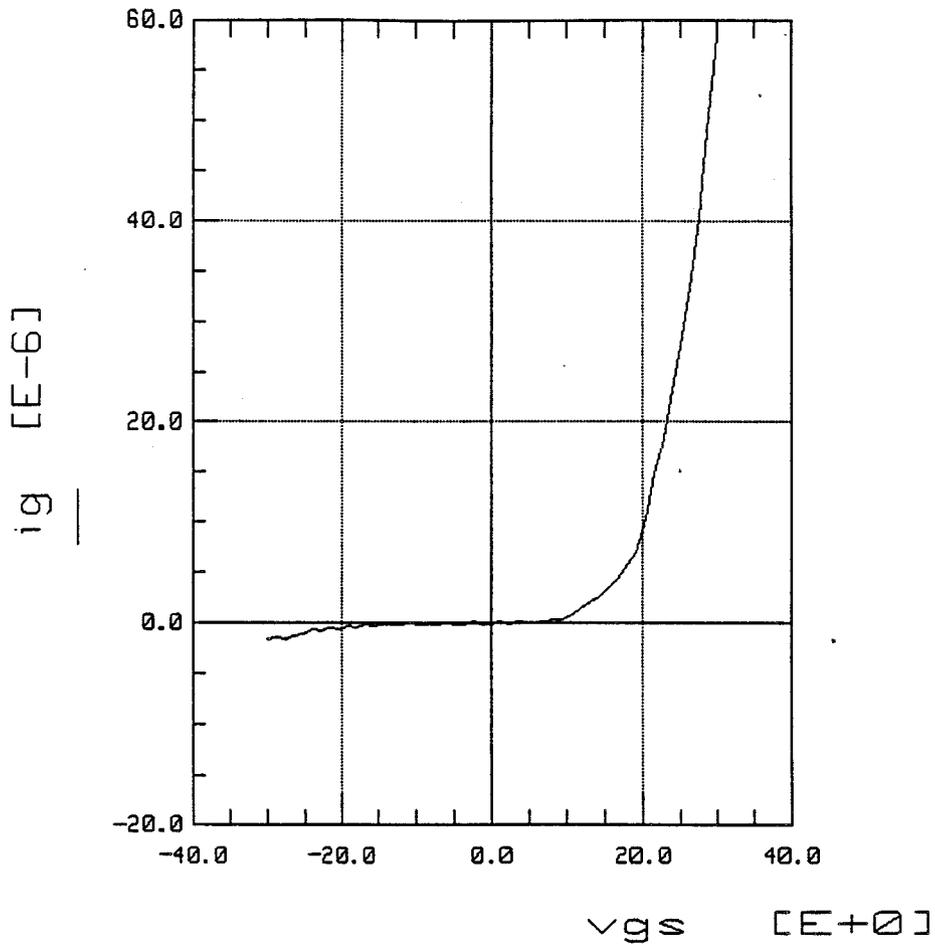


Figure III-12 : Caractéristique I (V) d'une diode ITO-POC-Al

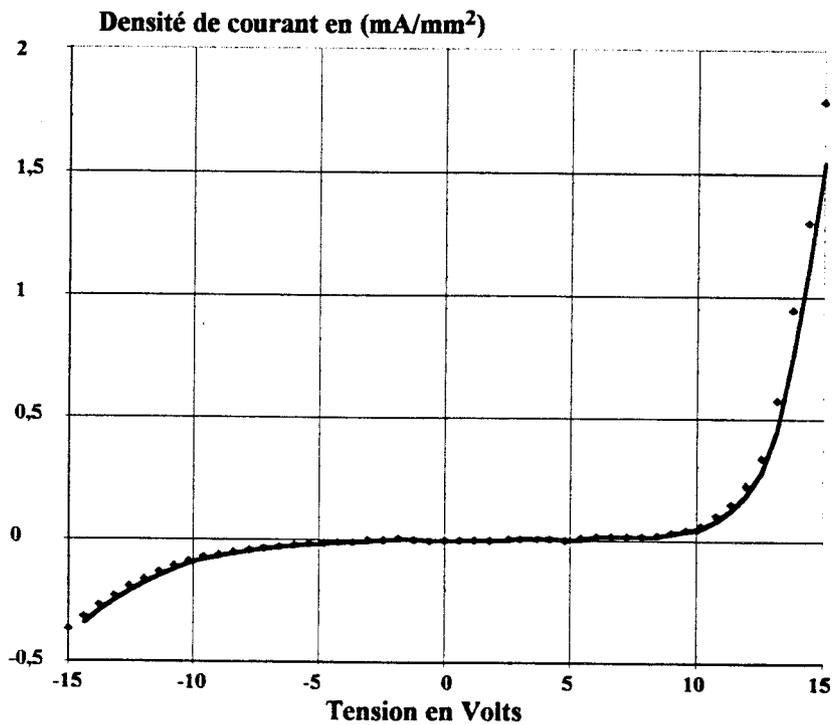


Figure III-13 : Caractéristique J - V d'une diode ITO-P3OT-Al

III-1-3-2-1 Etude statique

Nous donnons figure III-13 la caractéristique J-V pour une diode ITO-P3OT-Al. L'épaisseur de la couche de polymère déposé à la tournette à partir d'une solution dans le chloroforme (10mg/ml) est d'environ 200nm. Comme nous pouvons le constater, la caractéristique courant-tension présente un caractère non ohmique les densités de courant dans la structure (de l'ordre de quelques mA/mm²) y sont légèrement supérieures à celles observées pour les diodes à base de PBuC. Cette différence peut, à notre avis, avoir plusieurs origines :

- la conductivité du P3OT est plus importante que celle du PBuC (10^{-6} S/cm).
- le P3OT possède une longueur de chaîne importante (100motifs) ce qui rend la contribution de la conduction intra-chaîne plus prépondérante que dans le cas du PBuC.
- la bande interdite du P3OT est inférieure à celle du PBuC (2.1eV) ce qui facilite l'injection des porteurs au niveau de la cathode (In ou Al).

Par ailleurs, le courant inverse dans la diode ITO-P3OT-Al est légèrement plus faible que le courant direct : le facteur de redressement ne dépassant pas 20. Cette valeur reste toutefois très différente d'une publication à l'autre [9-10] et doit dépendre de la méthode de synthèse du matériau et de la préparation du film polymère. Différentes solutions sont proposées pour améliorer le facteur de redressement. A titre d'exemple, le traitement à l'acide fluorhydrique d'une diode n-Si/ Poly(alkylthiophène)/Au permet une augmentation du facteur de redressement de plus de deux ordres de grandeurs [11]. L'amélioration observée est due à la modification des interactions entre le polymère et la couche semiconductrice. Le phénomène n'est pas permanent. En effet, l'exposition à l'air ambiant dégrade les propriétés de la diode mais le traitement à l'acide peut les améliorer à nouveau. Pour notre part, nous observons une nette amélioration du facteur de redressement des diodes réalisées après un "recuit" à 120°C sous

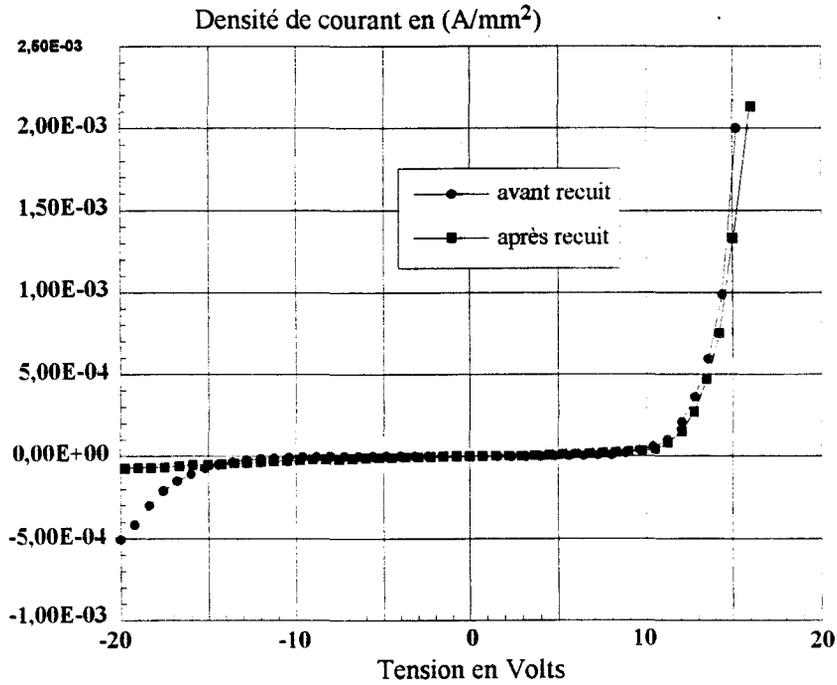


Figure III-14 : Caractéristique J-V d'une diode à couche active de P3OT avant et après recuit

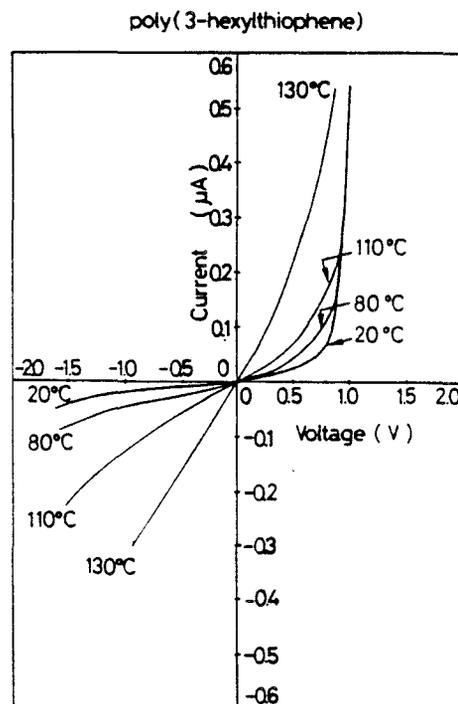


Figure III-15 : Evolution de la caractéristique I-V d'une diode au P3HT en température

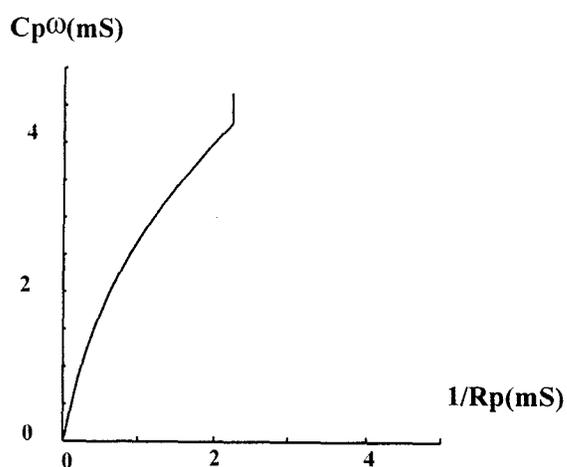
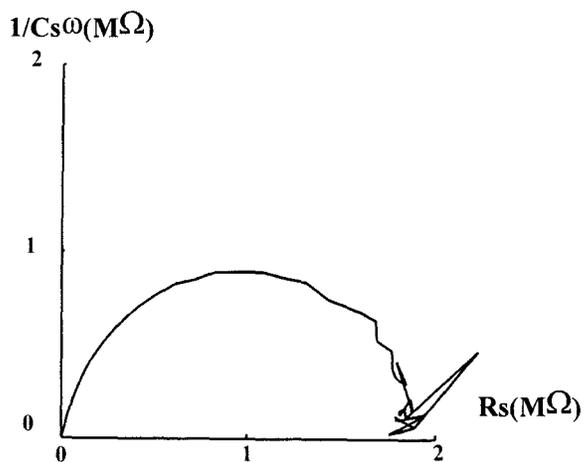
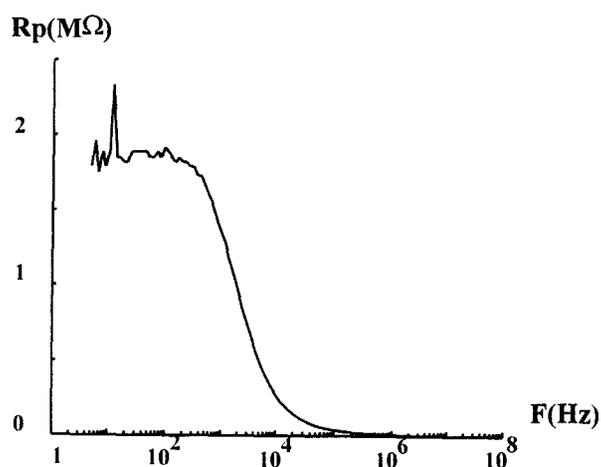
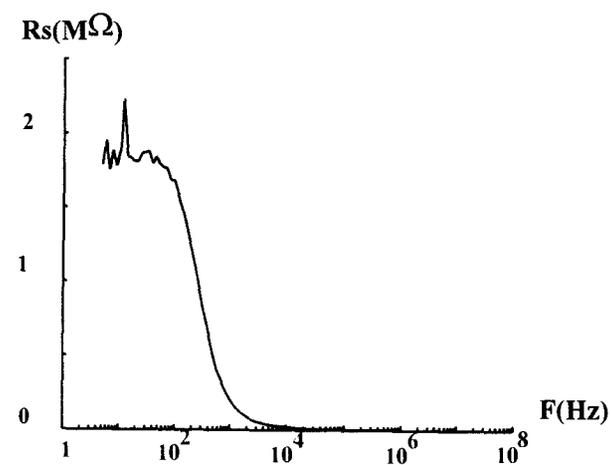
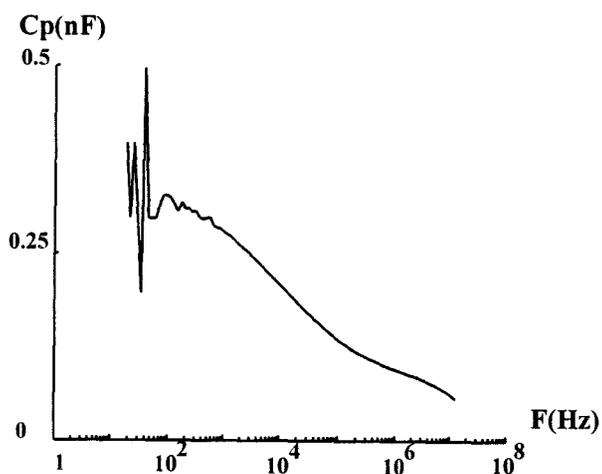
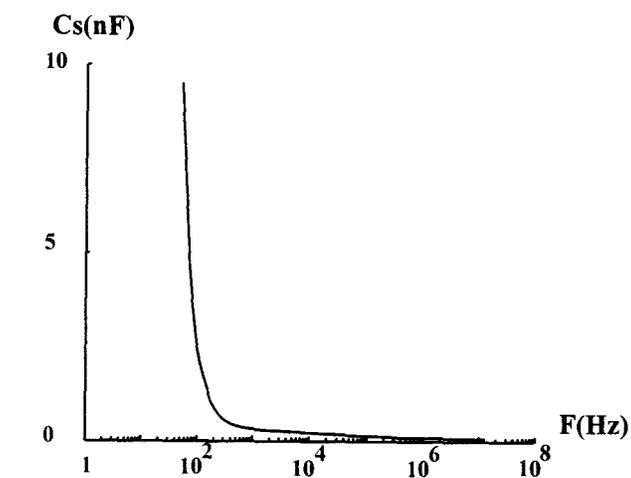


Figure III-16 : Evolution des éléments série pour une tension de polarisation nulle

Figure III-17 : Evolution des éléments parallèles pour une tension de polarisation nulle

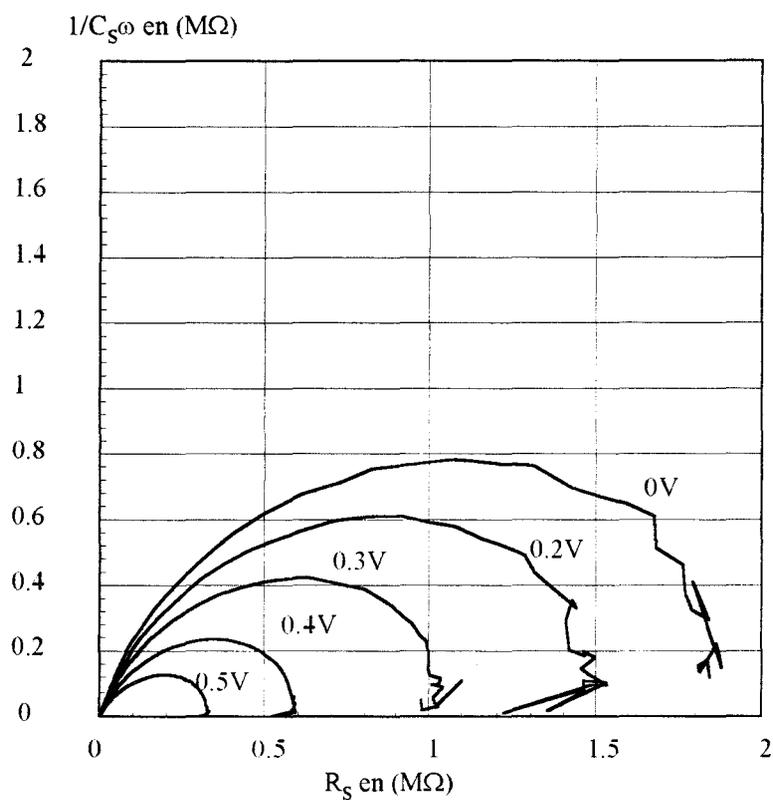


Figure III-18 : Influence de la tension de polarisation en direct

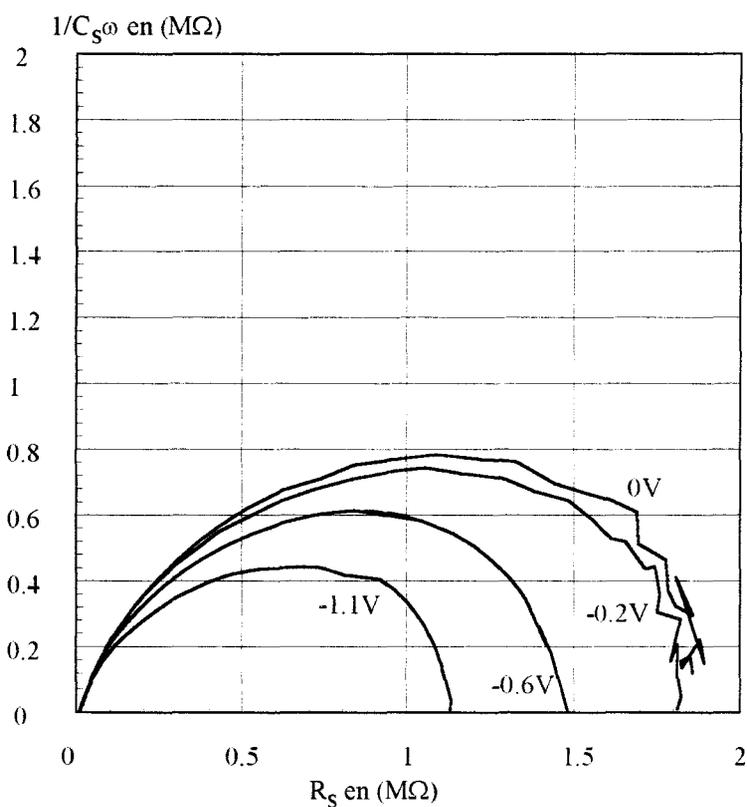


Figure III-19 : Influence de la tension de polarisation en inverse

atmosphère d'azote pendant une heure. La conductivité du matériau se trouve alors diminuée et les facteurs de redressement sont plus importants (figure III-14).

En ce qui concerne les études en température, Yoshino et coll [12] ont montré le passage à un comportement ohmique de la caractéristique courant-tension d'une structure Au-Sn/poly(N-hexylthiophène) (P3HT)/Al après augmentation de la température de 20 à 130°C (figure III-15).

III-1-3-2-2 Etude dynamique

Peu d'études en régime dynamique sur les composants à couche active polymère conducteur ont été présentées dans la littérature [13-14]. Dans le cas du P3OT, nous avons mesuré l'impédance des diodes en fonction de la fréquence (5Hz-1MHz) et pour différentes tensions de polarisation directes et inverses, l'objectif d'une telle étude est de proposer un schéma électrique équivalent du composant. Afin d'effectuer les mesures en régime linéaire, l'amplitude du signal alternatif a été fixée à 50mV. Nous présentons les résultats des mesures des diodes ITO-P3OT-In, les diodes ITO-P3OT-Al ayant donné des résultats similaires.

Sur la figure III-16, nous donnons les évolutions de la résistance série R_s et de la capacité série C_s en fonction de la fréquence pour une polarisation nulle. Aux basses fréquences la résistance série est d'environ 2 M Ω . Elle décroît fortement et atteint la valeur de 350 Ω à 1MHz. La capacité série quant à elle est très importante en basses fréquences et diminue rapidement à partir de 100Hz. Nous avons également reporté la courbe de la réactance ($1/C_s\omega$) en fonction de la résistance R_s . L'allure de cette courbe est voisine d'un demi-cercle. La réactance est maximale pour une fréquence de 230Hz. Pour cette même tension de polarisation, si l'on considère une configuration parallèle, nous obtenons les évolutions de la figure III-17 pour les éléments R_p et C_p . L'évolution de la résistance R_p est identique à celle obtenue pour la résistance R_s néanmoins la diminution de R_p est observée pour des fréquences plus importantes (décalage d'environ une décade). Aux basses fréquences la capacité C_p est

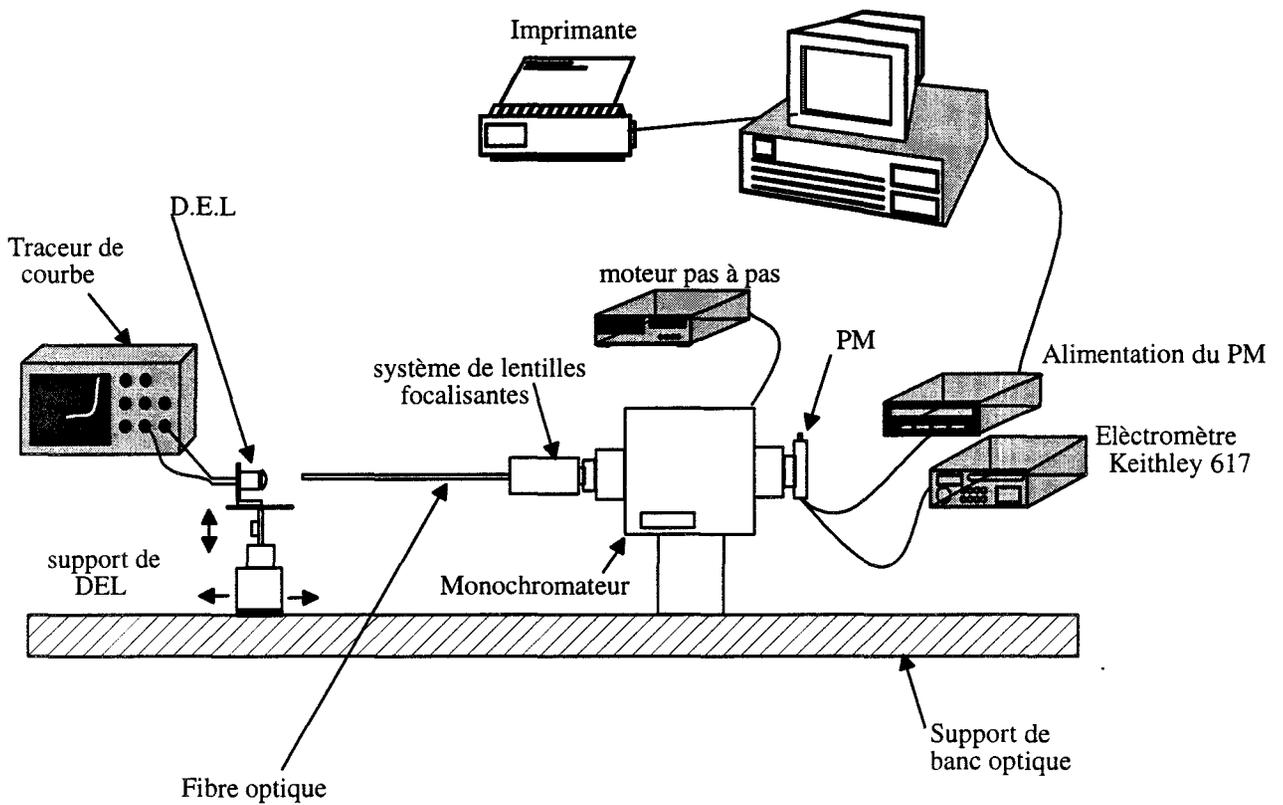


Figure III-20 : Dispositif de mesure du spectre d'émission des diodes électroluminescentes

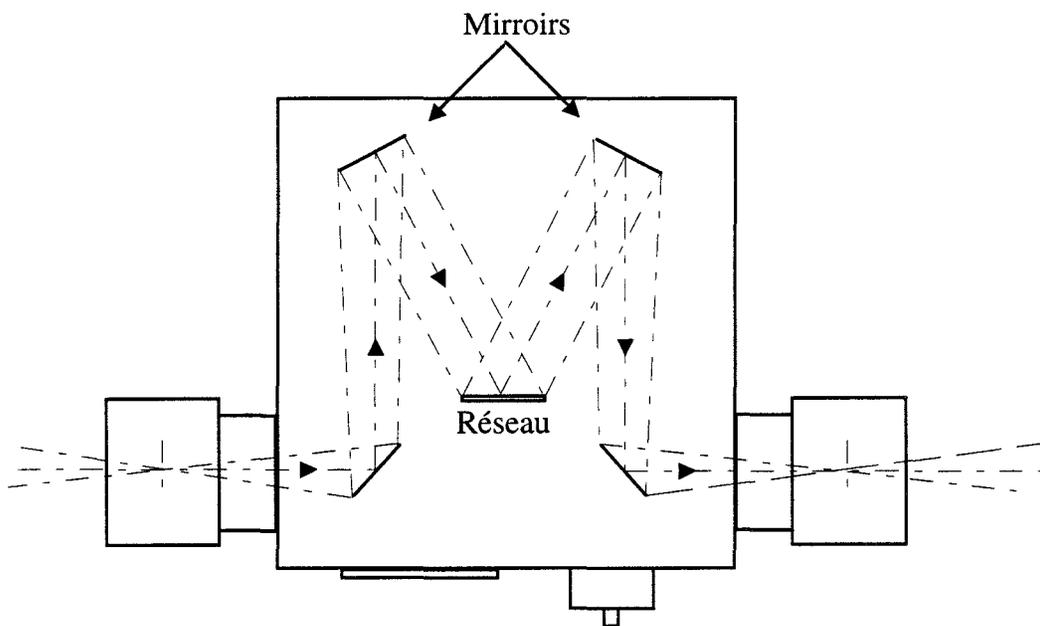


Figure III-21 : Schéma de principe de la diffraction sur un réseau dans un monochromateur (vue de dessus du monochromateur)

d'environ 0.3nF, elle diminue en fonction de la fréquence pour atteindre 10nF à 1MHz. Nous donnons également l'évolution de la susceptance ($C_p\omega$) en fonction de la conductance ($1/R_p$).

Lorsqu'on polarise la diode, les allures des courbes précédentes sont conservées. On observe une diminution des éléments séries ou parallèles en basses fréquences. Cette diminution est plus accentuée en polarisation directe. Ces résultats sont illustrés sur les figures III-18 et III-19 où nous avons reporté les évolutions des éléments du schéma série équivalent (courbe de la réactance $1/C_s\omega$ en fonction de la résistance R_s).

III-2- CARACTERISATION OPTIQUE DES DIODES

III-2-1 Mesure des spectres d'émission des diodes

III-2-1-1 Banc de spectroscopie

Sur la figure III-20, nous donnons un schéma descriptif du dispositif de mesure des spectres optiques des diodes réalisées. Il comprend :

- un monochromateur JOBIN YVON H25 qui fonctionne suivant le principe de diffraction d'un réseau interchangeable (figure III-21) [15]. L'orientation du réseau est commandée par un moteur pas à pas. Nous utilisons deux types de réseaux selon la gamme de longueurs d'onde étudiée : le réseau holographique 520-25-110M (1200traits/mm) pour la gamme 190 à 700nm et le réseau gravé 510-15-110M (600traits/mm) pour la gamme 700 à 2000nm. Les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur sont réglables en largeur et en hauteur à l'aide de vis micrométriques.

- une fibre optique d'une longueur de 3m et d'un diamètre de 0.6mm associée à un système de lentilles qui focalise le faisceau lumineux sur l'entrée du monochromateur. Etant donné le cône

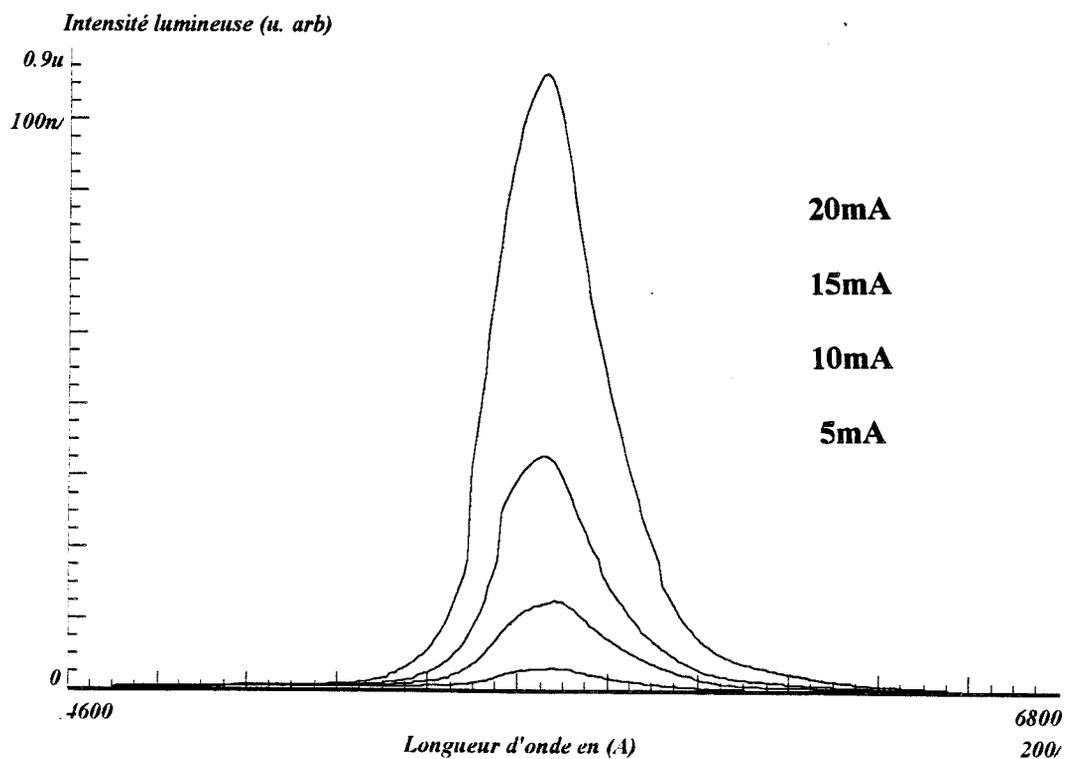


Figure III-22 : Spectre d'électroluminescence d'une diode verte du commerce pour différents courants de polarisations

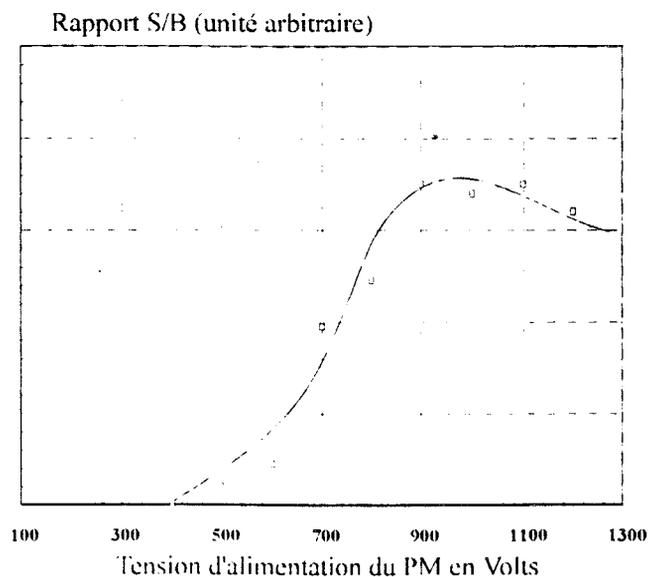


Figure III-23 : Evolution du rapport Signal Bruit du photomultiplicateur en fonction de la tension d'alimentation

d'ouverture de la fibre, ce système améliore la sensibilité du banc optique d'environ un ordre de grandeur suite à la réduction du bruit (courant d'obscurité).

- un photomultiplicateur HAMAMATSU R928 à large gamme de longueur d'onde est placé directement à la sortie du monochromateur. Celui-ci est alimenté par une source de tension pouvant délivrer des tensions de 200 à 1000V avec une ondulation inférieure à 50mV. Son gain de courant est de 10^7 pour une tension d'alimentation de 1000V. La mesure du photocourant est effectuée par un électromètre Keithley 617 adapté à la mesure de courants faibles.

L'ensemble de ces appareils est placé sur un banc optique permettant des déplacements dans les directions x, y et z pour un bon alignement. Les mesures sont traitées à l'aide d'un ordinateur Hewlett Packard compatible PC équipé d'un logiciel d'automatisation HPVEE [16]. Nous avons réalisé le programme d'automatisation du banc.

III-2-1-2 Etalonnage du banc de spectrométrie

Afin d'étalonner le banc de spectrométrie, nous avons relevé le spectre d'émission d'une diode du commerce émettant dans le vert (figure III-22). Le spectre obtenu est très reproductible et la sensibilité du dispositif est telle que le spectre de la diode peut être mesuré à de faibles courants de polarisation.

La puissance émise par les diodes à couche active polymère conducteur étant relativement faible, les spectres d'émission ont été relevés avec une ouverture de fente maximale. Nous avons vérifié que dans ce cas, la résolution du spectromètre reste suffisante.

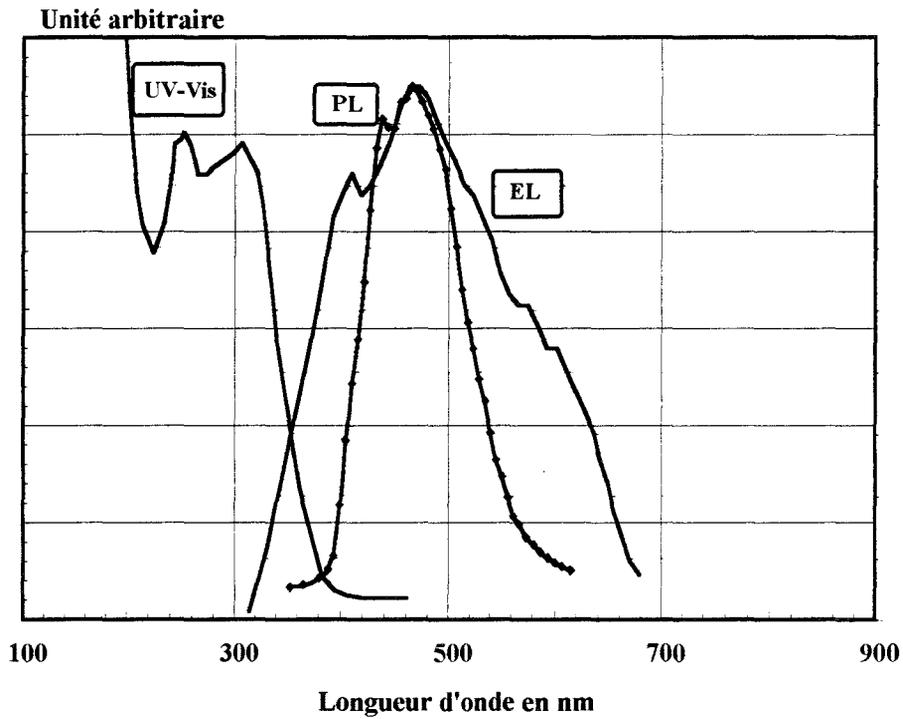


Figure III-24 : Spectre d'électroluminescence de la diode ITO-PBuC-Al superposé aux spectres d'absorption UV-Visible et de photoluminescence du PBuC

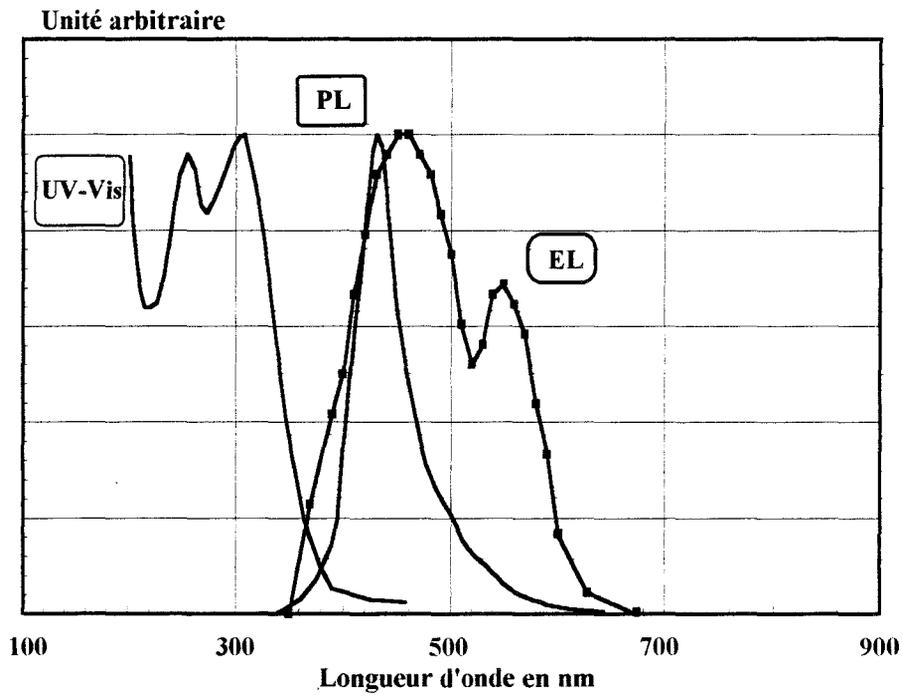


Figure III-25 : Spectre d'électroluminescence de la diode ITO-POC-Al superposé aux spectres d'absorption UV-Visible et de photoluminescence du POC

Nous avons étudié également l'évolution du rapport Signal/Bruit du photomultiplicateur en fonction de sa tension d'alimentation (figure III-23). Ce rapport est optimal pour une tension d'environ 1000V. Nous avons donc choisi cette tension pour relever les spectres.

III-2-1-3 Spectres d'émission des Poly(N-alkylcarbazole)

Les mesures ont été effectuées sur des structures croisées du type ITO-polymère conducteur-Al. La lumière émise est uniforme sur la surface de la diode et récupérée par la fibre côté ITO. Elle est de couleur bleue et son intensité est suffisante pour être perçue dans une salle suffisamment obscure.

Nous présentons figure III-24, 25 et 26 les spectres des diodes à couche active de PBuC, POC et DEC. Nous avons également reporté les spectres de photoluminescence et d'absorption de ces matériaux.

Le spectre du PBuC (figure III-24) présente un pic d'émission à 470nm correspondant à une énergie de 2.7eV. Il s'étend sur une large gamme de longueur d'onde (entre 300 et 700nm) et sa largeur à mi-hauteur est d'environ 200nm. Le pic du spectre d'électroluminescence coïncide avec celui de la photoluminescence indiquant que les deux excitations électrique (injection des électrons et des trous) et optique mettent en jeu les mêmes niveaux d'énergie dans la bande interdite. L'émission correspond à la désactivation d'un exciton résultant de la recombinaison de polarons positif et négatif [17]. La largeur du spectre d'électroluminescence est plus importante que celle du spectre de photoluminescence. Ceci a déjà été observé pour d'autres polymères [18] et interprété par un degré de désordre important dans le film polymère. Dans le cas du PBuC, une telle largeur du spectre pourrait être attribuée aux différentes longueurs de chaînes (2 à 15 motifs) présentes dans le matériau.

Dans le cas des diodes à base de POC (figure III-25), un pic d'émission voisin de celui des diodes aux PBuC est observé (≈ 460 nm). Cette similitude indique que la longueur de la

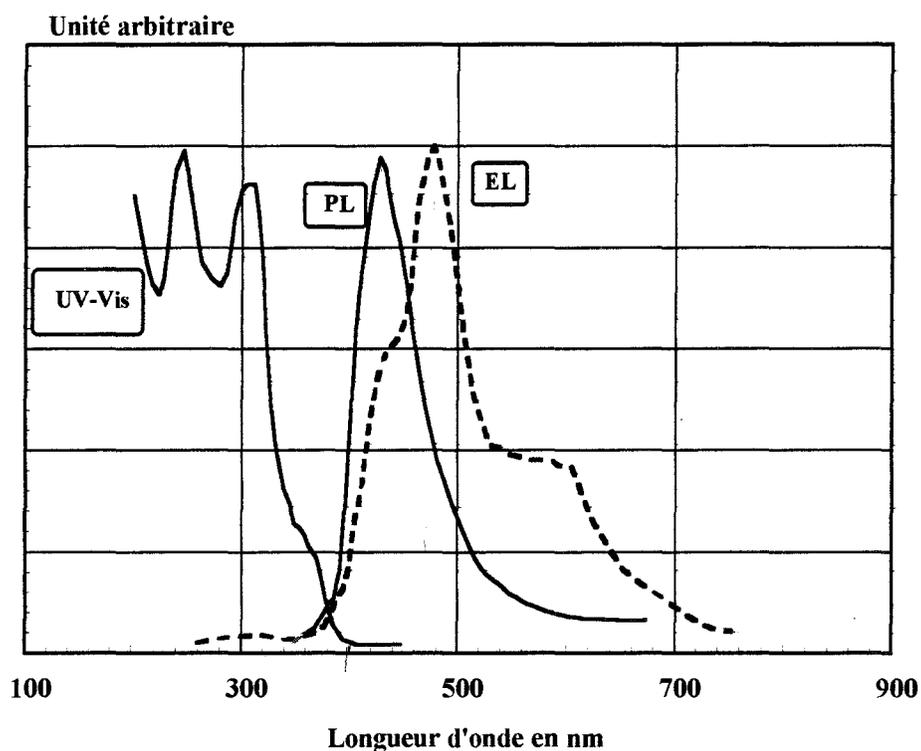


Figure III-26 : Spectre d'électroluminescence des diodes ITO-DEC-Al superposé aux spectres d'absorption UV-Visible et de photoluminescence du DEC

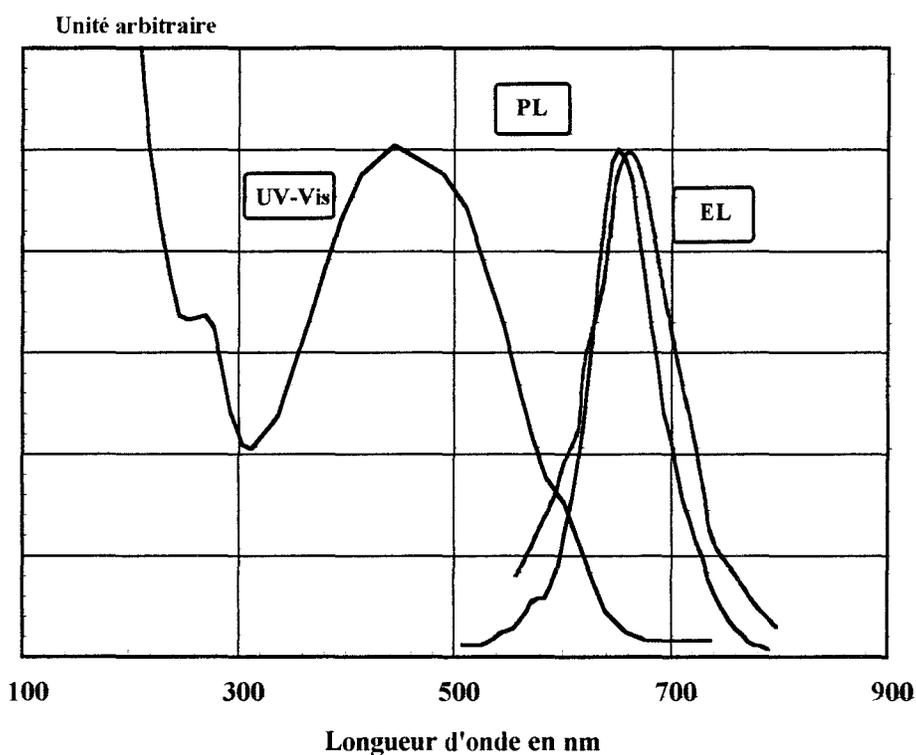


Figure III-27 : Spectre d'électroluminescence de la diode ITO-P3OT-Al superposé aux spectres d'absorption UV-Visible et de photoluminescence du P3OT

chaîne latérale (alkyl) n'a a priori pas d'influence sur l'électroluminescence du polymère. Par ailleurs, le spectre d'électroluminescence ne coïncide pas avec celui de la photoluminescence. Il est en effet beaucoup plus large (200nm à mi-hauteur) et décalé vers les longueurs d'ondes plus élevées. Ce résultat peut s'expliquer par une forte présence dans le matériau de chaînes à deux motifs monomères (dimère). En effet, le spectre de photoluminescence du POC se rapproche fortement de celui du DEC. Cette hypothèse pourrait être confirmée par mesure GPC (Chromatographie par perméation de gel).

Pour la diode à couche active de DEC (figure III-26), le spectre d'électroluminescence présente un pic d'émission à 470nm avec une largeur à mi-hauteur beaucoup moins importante que dans le cas des polymères PBuC et POC (100nm). Ceci vient confirmer l'hypothèse que la largeur du spectre d'électroluminescence est fortement influencée par la dispersion dans les longueurs des chaînes dans le matériau, le DEC est en effet constitué essentiellement de chaînes à deux motifs monomères. Par ailleurs, les spectres de photoluminescence du DEC et d'électroluminescence de la diode ITO-DEC-Al sont décalés d'environ 50nm. Cet écart n'a été observé que rarement dans la littérature [19] et peut être expliqué en considérant la cristallisation du film du DEC déposé sous vide et la formation "d'agrégats" [20-21-22]. Ce phénomène caractéristique des molécules organiques à faible masse peut conduire à une forte interaction intermoléculaire entre les chaînes du matériau (interaction entre les liaisons π) et donc contribuer à l'abaissement des énergies de transition radiatives. Une autre hypothèse peut également expliquer cet écart. Il s'agit d'une modification de la structure énergétique du matériau lors du dépôt sous vide de l'électrode métallique [23-24] suite à la pénétration des atomes du métal dans la couche du film polymère. Cette modification dépend fortement de la nature du métal déposé [25]. En ce qui nous concerne, cette hypothèse ne semble pas intervenir dans le cas du PBuC pour lequel aucun écart n'a été observé.

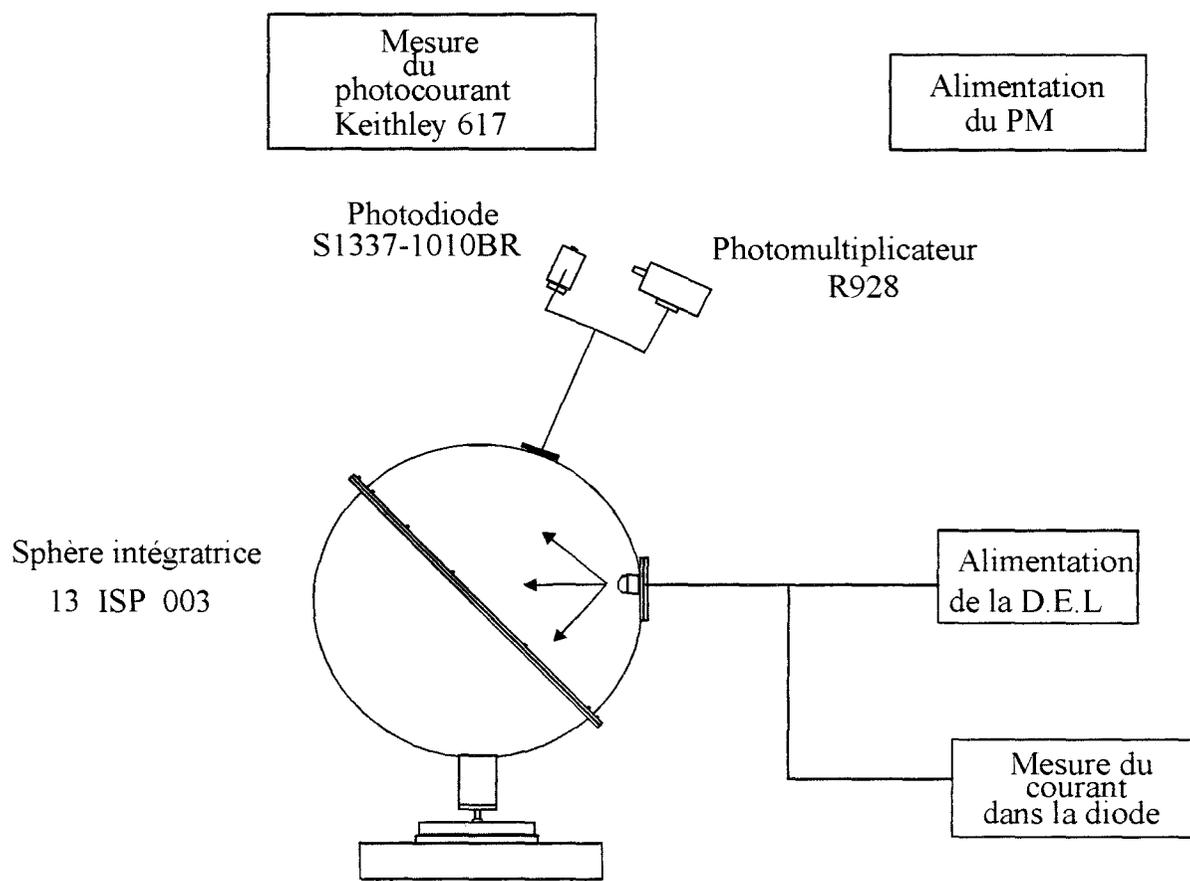


Figure III-28 : Dispositif de mesure des rendements des diodes électroluminescentes

III-2-1-4 Spectre d'émission du poly(N-octylthiophène)

Nous présentons figure III-27 le spectre d'émission d'une diode ITO-P3OT-Al. La lumière émise par la diode est uniforme et un pic d'émission est observé à la longueur d'onde de 660nm avec une largeur à mi-hauteur identique à celle observée dans le cas de la diode à couche active de DEC (environ 100nm). L'énergie correspondant au pic d'émission de la diode (1.88eV) est légèrement inférieure à la valeur de la bande interdite du P3OT (2.1eV). Ces résultats corroborent ceux cités dans la littérature pour le même matériau [26] et peuvent s'expliquer par la longueur importante des chaînes dans le P3OT (100 motifs) suite à la méthode de synthèse. Contrairement aux PACZ, les émissions des chaînes courtes n'interviennent pas dans le spectre d'électroluminescence du polymère.

III-2-2 Mesure du rendement quantique et de la luminance

III-2-2-1 Méthode de mesure

Pour effectuer les mesures du rendement quantique, nous utilisons le dispositif de la figure III-28. Il comprend :

- une sphère intégratrice "13ISP003" (MELLES GRIOT) d'un diamètre de 15cm. L'intérieure de la sphère est recouvert d'une paroi diffusant la lumière ce qui a pour effet de rendre les émetteurs "lambertiens". La sphère intégratrice permet également de recueillir la totalité de la lumière émise par les diodes.

- le photomultiplicateur R928 associé à l'électromètre Keithley 617 décrits précédemment . Le PM est placé sur l'une des ouvertures de la sphère (diamètre 19.1mm).

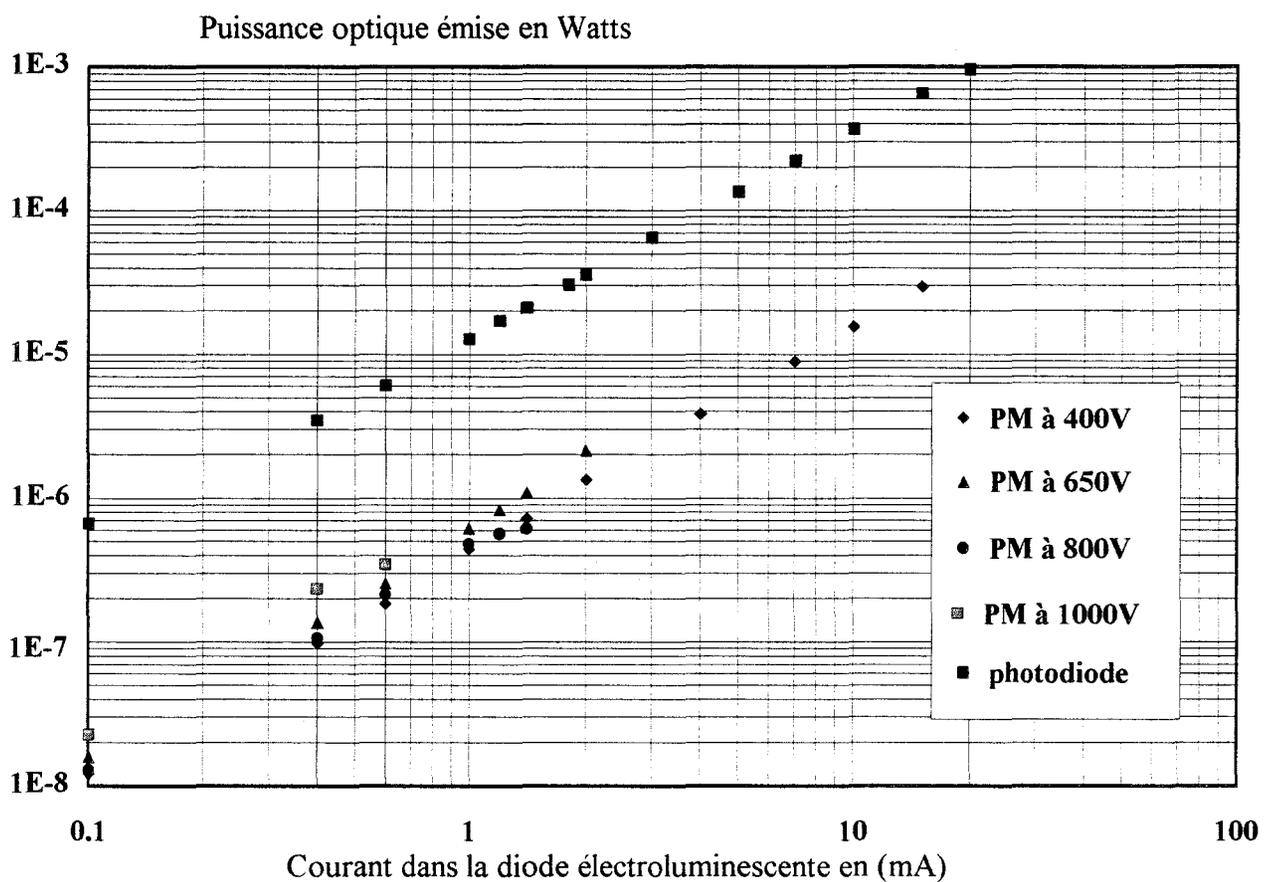


Figure III-29 : Mesure de la puissance émise par une diode de commerce à l'aide d'une photodiode et d'un photomultiplicateur

Une calibration du dispositif a été effectuée. Pour cela, nous avons comparé les puissances mesurées pour une diode verte du commerce par le photomultiplicateur et par une photodiode silicium calibrée "S1337-1010BR" (HAMAMATSU) à large surface de capture (100mm²) (figure III-29). Ces courbes prennent en compte les sensibilités données par le constructeur. Dans le cas des mesures à l'aide du PM, l'étude a été effectuée en fonction de la tension d'alimentation. Bien que le gain du PM varie de trois ordres de grandeurs pour des tensions d'alimentation de 400 à 1000V, nous observons un bon recoupement des puissances mesurées pour les différentes tensions d'alimentation. Par contre, un écart (1 ordre de grandeur) est observé entre les puissances mesurées par le PM et la photodiode calibrée. Nous attribuons cet écart à un gain du PM inférieur à celui donné par le constructeur. Pour nos mesures, nous avons pris en compte cet écart en appliquant systématiquement un facteur correctif à la puissance mesurée par le PM et supposé, comme le prévoit le constructeur, que celui-ci dépendait peu de la longueur d'onde.

Le rendement quantique externe des diodes se déduit de la courbe donnant l'évolution de la puissance émise en fonction du courant de polarisation. Nous utilisons la relation suivante [27] :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{P}{(I \cdot E_{\text{ph}})}$$

où E_{ph} représente l'énergie du photon pour la longueur d'onde du pic d'émission de la diode exprimée en eV, P la puissance optique totale émise par la diode et I l'intensité du courant qui la traverse.

La luminance quant à elle est obtenue en mesurant le flux lumineux émis $\Phi_{\text{émis}}$ en lumen (puissance optique émise en unité radiométrique) dans une direction donnée et par unité de surface de la diode. Elle tient compte de la réponse spectrale de l'oeil [28] :

$$L(\text{cd} / \text{m}^2) = \frac{\Phi_{\text{émis}}(\text{lm})}{d\Omega \cdot S_d}$$

avec $d\Omega$ l'angle solide en stéradian (sr) et S_d la surface de la diode en m².

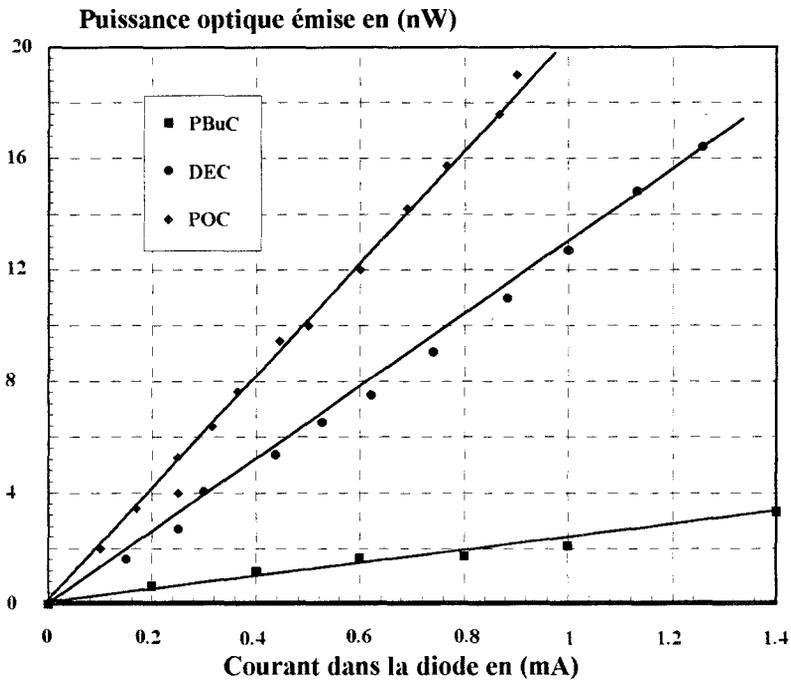


Figure III-30 (a) : Puissance émise par les diodes à couche active de PACZ en fonction du courant de polarisation

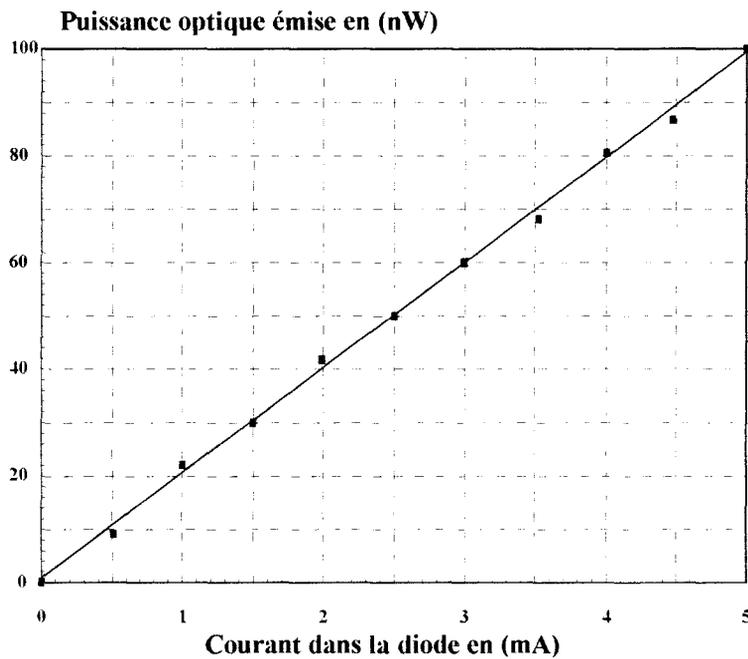


Figure III-30 (b) : Puissance émise par une diode à couche active de P3OT en fonction du courant de polarisation

III-2-2-2 Résultats obtenus

Sur la figure III-30, nous donnons les évolutions de la puissance optique émise par les différentes diodes (PACZ et P3OT) en fonction de la densité du courant de polarisation. Nous observons que la puissance optique varie linéairement avec le courant de polarisation. Les puissances mesurées sont relativement faibles (quelques dizaines de nW) mais sont équivalentes à celles obtenues dans la littérature pour des structures similaires [26]. Les rendements quantiques et les luminances déduits de ces courbes sont donnés dans le tableau III-3.

Matériaux	PBuC	DEC	POC	P3OT
η_{ext} en (% ph/e)	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
L en (cd/m²) à (10mA/mm²)	0.12	0.63	0.98	0.66

Les rendements obtenus pour les différents matériaux sont du même ordre de grandeur (10^{-4} à $10^{-3}\%$ de photons émis par électron injecté). Dans le cas des PACZ, le rendement plus important obtenu pour le POC pourrait être attribué à la longueur de chaîne latérale plus importante comme il a été observé dans les poly(N-alkylthiophènes) [29].

Ces rendements et luminances sont insuffisants dans le cadre d'applications en affichage et devraient être améliorés de plusieurs ordres de grandeurs en utilisant, par exemple, un métal à plus faible énergie d'extraction (Ca) pour l'injection des électrons et des couches de confinement des porteurs [30].

Bibliographie du chapitre III

-
- [1] C. LEGRAND, " Mesures automatiques de permittivités, application à la caractérisation diélectrique de substances mesomorphes", Thèse de doctorat 3ème cycle, Université de Lille 1984.
- [2] G. GREM and G. LEISING "Electroluminescence of wide-bandgap chemically tunable cyclic conjugated polymers", *Synth. Metal*, Vol **55-57** (1993), 4105-4110.
- [3] T. P. NGUYEN and coll, "Studies of the polymer-metal interface in metal-PPV-metal devices", *Synth. Metal*. Vol **55-57** (1993), 235-240.
- [4] G. HOROWITZ, "Organic semiconductors for new electronic devices", *Adv. Mater*, Vol **2-67** (1990), 287-292.
- [5] OPTOELECTRONIQUE MOLECULAIRE, éd ARAGO 1993.
- [6] I. D. PARKER, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* Vol **75-3** (1994), 1650-1666.
- [7] G. HOROWITZ, B. BACHET, A. YASSAR, P. LANG, F. DEMANZE, JL. FAVE and F. GARNIER, " Growth and characterization of sexithiophene single crystals", *Chem. Mater.* Vol **7** (1995), 1337-1341.
- [8] F. GARNIER, A. YASSAR, R. HALJAOU, G. HOROWITZ and coll, *J. Am. Chem. Soc.* Vol **115** (1993), 8716-8721.
- [9] A. ASSADI, C. SVENSSON, M. WILLANDER and O. INGANAS, *J. Appl. Phys.* Vol **72** (1992), 2900.
- [10] S. KARG, W. RIESS, M. MEIER and M. SCHWOERER, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Vol **236** (1993), 79.
- [11] K. HOSHINO, T. OGATA and H. KOKADO, "Improvement in junction properties of a n-Si/poly(3-methylthiophene) heterojunction by post-treatment with aq. HF"; *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol **34** (1995), 1241-1243.
- [12] Y. OHMORI, Y. MANDE, H. TAKAHASHI, T. KAWAI and K. YOSHINO, "Novel temperature-dependent junction characteristics of poly(3-alkylthiophene) Schottky diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol **29** (1990), 837-839.

- [13] H. L. GOMES, D. M. TAYLOR and A. E. UNDERHILL, "Charge transport in poly(3-methylthiophene) Schottky barrier diodes", *Synth. Metal*, Vol **55-57** (1993), 4076-4081.
- [14] I. H. CAMPBELL and D. L. SMITH, "Electrical impedance measurements of polymer light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* Vol **66-22** (1995), 3030-3032.
- [15] OPTIQUE ET PHYSIQUE ONDULATOIRE, cf "Interférence à ondes multiples : étude des réseaux", p253.
- [16] Manuel d'utilisation du logiciel HPVEE éd HP 1991-1993.
- [17] A. B. HOLMES and coll, "Photoluminescence and electroluminescence in conjugated polymeric systems", *Synth. Metal*. Vol **55-57** (1993) 4031-4040.
- [18] L. S. SWANSON and J. SHINAR, "Photoluminescence, electroluminescence, and optically detected magnetic resonance study of 2,5-dialkoxy derivatives of poly (p-phenylene-acetylene) (PPA) and PPA-based light-emitting diodes", *Synth. Metal*, Vol **55-57** (1993), 1-6.
- [19] V. CIMROVA, M. REMMERS, D. NEHER and G. WEGNER, "Polarised light emission from light emitting diodes prepared by the langmuir-blodgett technique", *Adv. Mat*, à paraître.
- [20] A. KOHLER, J. GRUNER, R. H. FRIEND, K. MULLEN, U. SCHERF, "Photocurrent measurements on aggregates in ladder-type poly(p-phenylene), *Chem. Phys. Lett*, Vol **243** (1995), 456-461.
- [21] U. LUMMER, S. HEUN, H. BASSLER and coll, "Aggregate fluorescence in conjugated polymers", *Chem. Phys. Lett*, Vol **240** (1995), 373-378.
- [22] S. A. JENEKHE, "Excited-state complexes of conjugated polymers", *Adv. Mater*, Vol **7-3** (1995), 309-311.
- [23] E. ETTEDGGUI, H. RAZAFITRIMO and Y. GAO, "Evidence for the formation of unoccupied states in poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) following the deposition of metal", *Phys. Rev. Lett*, Vol **76-2** (1996), 299-302.

[24] R. LAZZARONI, M. LOGDLUND, A. CALDERONE and J. L. BREDAS, "Chemical and electronic aspects of metal-conjugated polymer interfaces. Implications for electronics devices", *Synth. Metal*, Vol **71** (1995), 2159-2162.

[25] J. PENG and coll, "The effect of metal electrode on the electroluminescence of poly (p-phenylenevinylene)", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol **35** (1996), 317-319.

[26] D. BRAUN, G. GUSTAFSSON, D. McBRANCH and A. J. HEEGER, "Electroluminescence and electrical transport in poly(3-octylthiophene) diodes", *J. Appl. Phys.* Vol **72-2** (1992), 564-568.

[27] D. B. EASON, Z. YU, W. C. HUGHES, W. H. ROLAND, C. BONEY, J. W. COOK, JR. and J. F. SCHETZINA, "High-brightness blue and green light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol **66** (2) (1995), 115-117.

[28] Les techniques d'affichage et de visualisation, CCETAM Orsay, éd J. P. BUDIN (1992)

[29] K. YOSHINO, S. MORITA, M. UCHIDA, K. MURO, T. KAWAI and Y. OHMORI, "Novel electrical and optical properties of poly(3-alkylthiophene) as function of alkyl chain length and their functional applications", *Synth. Metal*, Vol **55-57** (1993), 28-35.

[30] J. R. SHEATS and coll, "Organic electroluminescent devices", *Science*. Vol **273** (1996), 884-888.

CHAPITRE IV

Chapitre IV

Interprétation des résultats à l'aide des modèles théoriques

Dans ce chapitre, nous rappelons les principaux modèles théoriques susceptibles d'expliquer les caractéristiques courant-tension des diodes réalisées. A partir des résultats expérimentaux du chapitre III, nous discutons de la validité de ces modèles dans le cas des diodes à couche active de poly(N-butylcarbazole) et poly(N-octylthiophène). Nous en déduisons différents paramètres et proposons un diagramme de bande pour chaque structure.

IV-1 MODELES THEORIQUES

La compréhension des caractéristiques J-V des diodes électroluminescentes à base de polymères conducteurs reste encore un sujet d'actualité. En effet, de nombreux modèles théoriques sont proposés à ce jour dans la littérature pour interpréter les résultats obtenus. Ces modèles sont parfois même controversés : des diodes de structure identique et utilisant le même matériau peuvent être décrites par des modèles différents [1-2-3].

Les matériaux polymères utilisés pour la réalisation de diodes électroluminescentes sont la plupart du temps à l'état neutre (non dopé) et donc peuvent être considérés comme des isolants. Les modèles de conduction sont de ce fait ceux étudiés dans le cadre de films minces isolants placés entre deux électrodes planes métalliques. Dans le cas où le polymère est légèrement dopé, on peut envisager les modèles appliqués aux semiconducteurs classiques.

Dans les structures métal-polymère conducteur-métal, le courant peut être limité, soit par les mécanismes d'injection aux électrodes (émission tunnel et Schottky), soit par le matériau en volume (courant limité par charge d'espace) [4]. Pour présenter les différents modèles, nous considérons l'injection et le transport des électrons, les résultats restant néanmoins valables pour les trous.

IV-1-1 Emission tunnel

La théorie de l'effet tunnel introduite d'abord par Frenkel [5] et développée ensuite par Strattons et Simons [6] permet de modéliser la conduction électronique à travers un film mince intercalé entre deux électrodes métalliques. Elle s'applique aux barrières de potentiel de

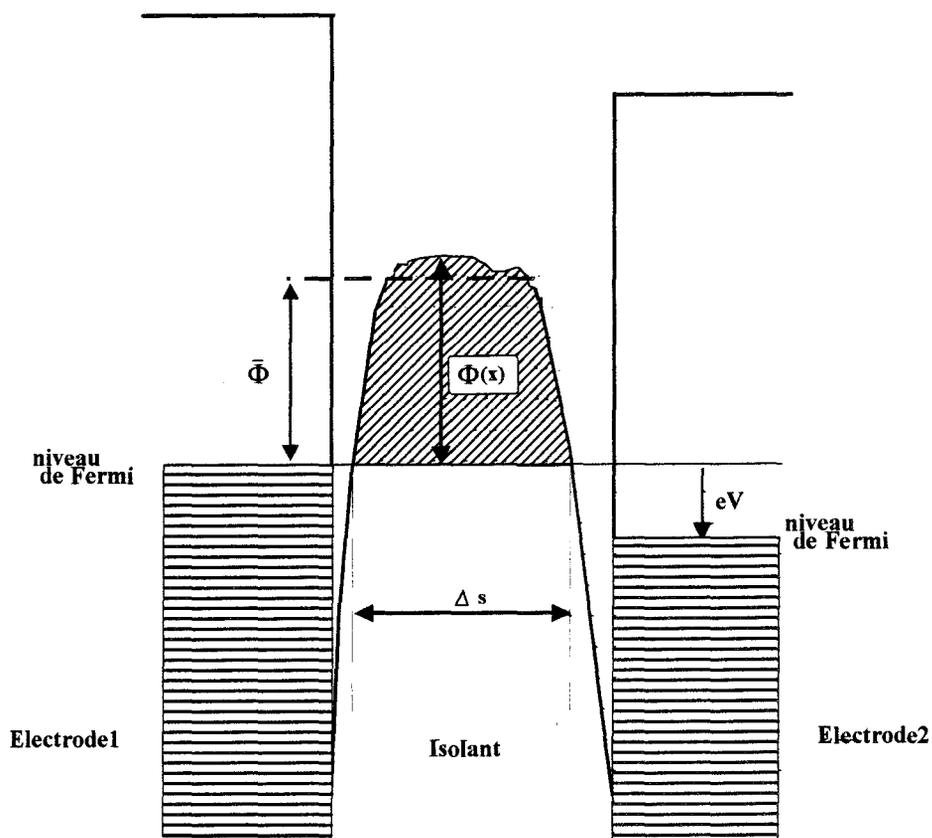


Figure IV-1 : Diagramme de bande d'une barrière de potentiel de forme quelconque d'une structure métal/isolant/métal. définition des paramètres $\bar{\Phi}$ et Δs

formes quelconques (figure IV-1) et dans une large gamme de tensions. L'expression générale du courant tunnel en fonction de la tension appliquée est :

$$I = I_0 \left\{ \bar{\phi} \exp(-A\bar{\phi}^{1/2}) - (\bar{\phi} + eV) \exp[-A(\bar{\phi} + eV)^{1/2}] \right\} \quad (1)$$

avec

$$I_0 = \frac{e}{2\pi h(\beta\Delta s)} \quad \text{et} \quad A = \frac{4\pi\beta\Delta s}{h}(2m)^{1/2}$$

Δs représente la largeur de la barrière de potentiel au niveau de Fermi

$\bar{\phi}$ hauteur moyenne de la barrière de potentiel au dessus du niveau de Fermi

h constante de Planck

m masse de l'électron

β une fonction qui dépend de la forme géométrique de la barrière de potentiel et qui est supposée proche de 1.

L'équation (1) peut s'écrire dans le système international à l'exception de s exprimé en angström :

$$I = \frac{6.2 \times 10^{10}}{(\Delta s)^2} \left\{ \bar{\phi} \exp(-1.025\Delta s\bar{\phi}^{1/2}) - (\bar{\phi} + V) \exp[-1.025\Delta s(\bar{\phi} + V)^{1/2}] \right\} \quad (2)$$

L'équation (2) est établie pour une distribution de l'énergie électronique à la température proche du zéro absolu, elle reste toutefois valable pour des températures plus élevées du fait de la quasi-indépendance du courant tunnel vis à vis de la température.

Sur la figure IV-2, nous présentons le diagramme de bande d'une structure métal/isolant/métal dissymétrique ($\phi_1 < \phi_2$) à l'équilibre et soumise à une polarisation directe et inverse. La polarisation directe correspond à une tension négative appliquée sur l'électrode constituée du métal à plus faible énergie d'extraction (électrode 1). Dans ce cas, cette électrode a tendance à injecter des électrons dans la bande de conduction du film isolant. Pour le calcul

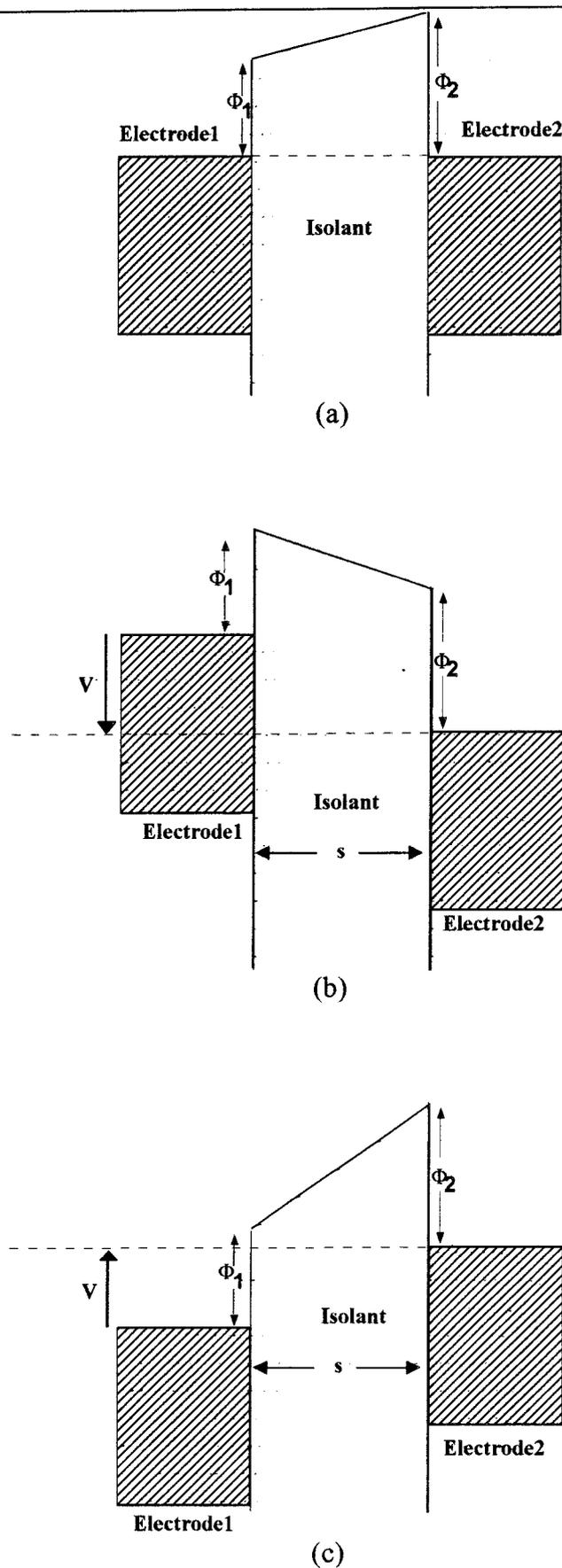


Figure IV-2 : Diagramme de bande d'une structure métal-insulant métal dissymétrique à l'équilibre (a), en polarisation directe (b) et inverse (c)

du courant, on peut définir trois domaines de tension de polarisation qui correspondent à des formes particulières de la barrière de potentiel.

IV-1-1-1 Polarisation faibles

La tension appliquée est supposée inférieure à la hauteur de barrière $0 \leq V \leq \phi / e$ ($\phi = \phi_1$ ou ϕ_2 suivant la polarisation). La hauteur moyenne de la barrière de potentiel et sa largeur au niveau de Fermi peuvent alors s'écrire (figure IV-2) :

$$\bar{\phi} = \frac{\phi_1 + \phi_2 - eV}{2} \quad \text{et} \quad \Delta s = s \quad (3)$$

Par substitution dans (2), l'équation du courant tunnel devient pour les polarisations directes et inverses :

$$J_1 = J_2 = \frac{3.1 \times 10^{10}}{s^2} \left\{ \begin{array}{l} (\phi_1 + \phi_2 - V) \exp[-0.725s(\phi_1 + \phi_2 - V)^{1/2}] \\ - (\phi_1 + \phi_2 - V) \exp[-0.725s(\phi_1 + \phi_2 - V)^{1/2}] \end{array} \right\} (4)$$

La caractéristique courant-tension est donc symétrique dans cette gamme de tension.

IV-1-1-2 Polarisation moyennes

Lorsque la tension de polarisation directe est supérieure à ϕ_1/e (figure IV-3), en utilisant $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$, nous obtenons :

$$\bar{\phi} = \frac{\phi_1}{2} \quad \text{et} \quad \Delta s = \frac{s\phi_1}{eV - \Delta\phi} \quad (5) \text{ et } (6)$$

Le courant tunnel en polarisation directe devient :

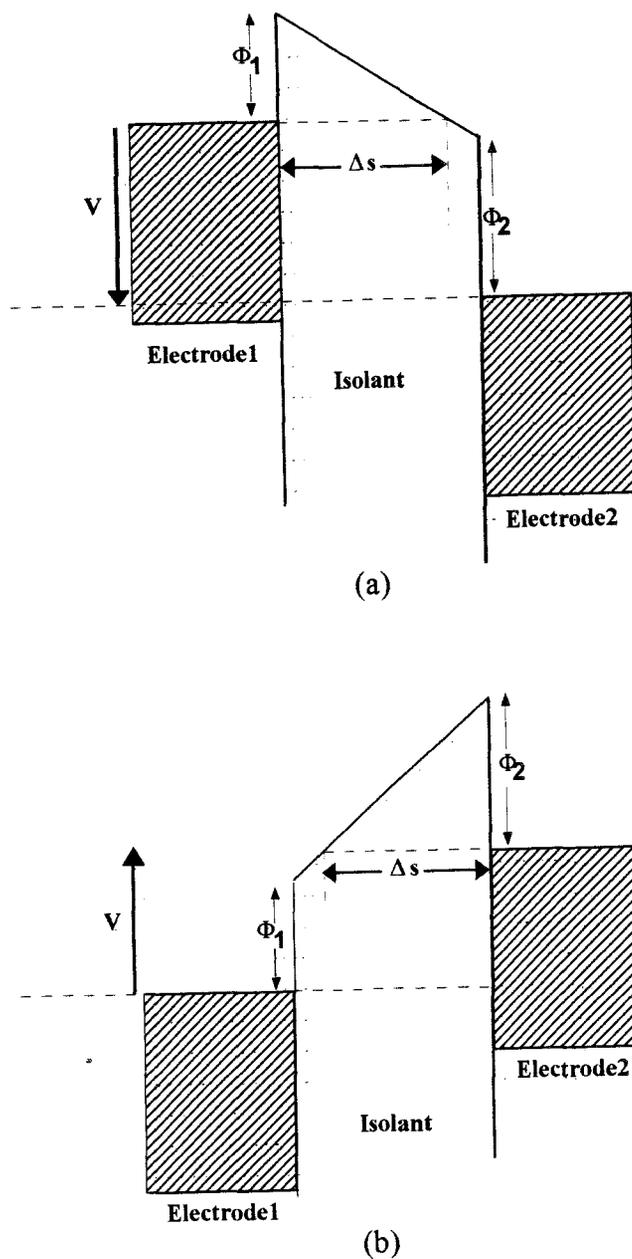


Figure IV-3 : Diagramme de bande de la structure MIM en direct (a) et en inverse (b) à polarisation moyenne

$$J_1 = \frac{3.38 \times 10^{10} (V - \Delta\phi)^2}{\phi_1 s^2} \left\{ \exp\left(-\frac{0.69 s \phi_1^{3/2}}{V + \Delta\phi}\right) - \left(1 + \frac{2V}{\phi_1}\right) \exp\left[-\frac{0.69 s \phi_1^{3/2} \left(1 + \frac{2V}{\phi_1}\right)^{1/2}}{V - \Delta\phi}\right] \right\} \quad (7)$$

De même, pour les polarisations inverses :

$$\bar{\phi} = \frac{\phi_2}{2} \quad \text{et} \quad \Delta s = \frac{s \phi_2}{eV + \Delta\phi} \quad (8) \text{ et } (9)$$

Le courant tunnel inverse s'écrit :

$$J_2 = \frac{3.38 \times 10^{10} (V + \Delta\phi)^2}{\phi_2 s^2} \left\{ \exp\left(-\frac{0.69 s \phi_2^{3/2}}{V + \Delta\phi}\right) - \left(1 + \frac{2V}{\phi_2}\right) \exp\left[-\frac{0.69 s \phi_2^{3/2} \left(1 + \frac{2V}{\phi_2}\right)^{1/2}}{V + \Delta\phi}\right] \right\} \quad (10)$$

Dans ce cas, les équations (7) et (10) ne sont pas équivalentes et la caractéristique courant tension dans cette gamme de polarisation n'est pas symétrique.

IV-1-1-3 Fortes tensions de polarisation

Aux forts champs électriques, les équations (7) et (10) se réduisent à la loi bien connue de Fowler Nordheim [7] qui s'écrit :

$$J = \frac{3.38 \times 10^{10} E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{0.69 \phi^{3/2}}{E}\right) \quad (11)$$

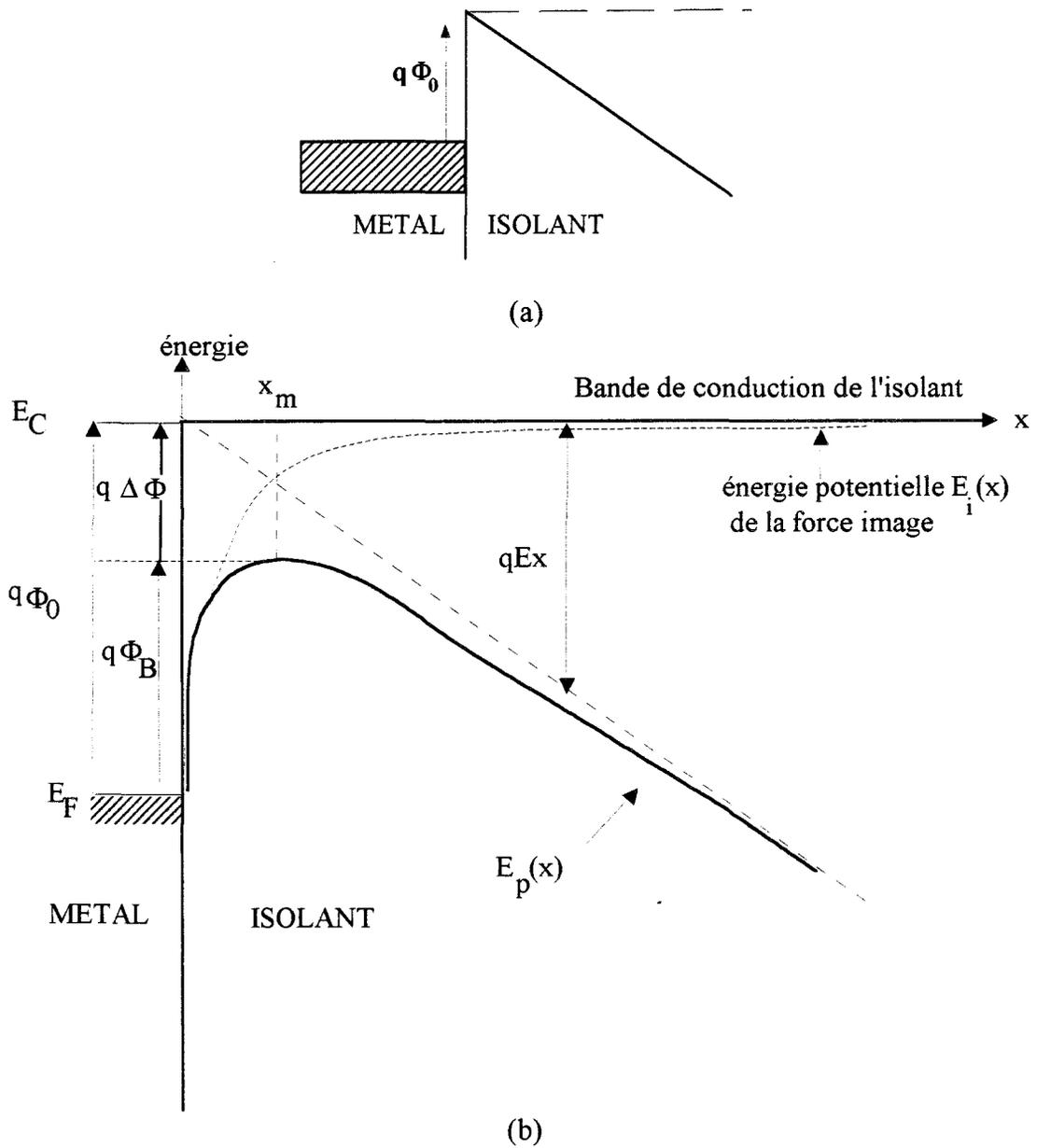


Figure IV-4 : Diagramme des bandes d'énergie d'une interface métal-insolant sans abaissement de barrière (a) et avec abaissement (b).

avec $\phi=\phi_1$ en direct et $\phi=\phi_2$ en inverse et $E=V/s$ le champ électrique appliqué.

L'évolution Fowler -Nordheim peut être vérifiée par le tracé de la courbe J/E^2 en fonction de $1/E$ qui doit être linéaire. Le calcul de la pente de cette droite permet d'évaluer la hauteur de barrière métal-isolant où l'injection se produit.

IV-1-2- Emission thermoionique

IV-1-2-1- Cas d'une interface métal-isolant

En première approximation, une interface métal-isolant peut être représentée par le diagramme de bande de la figure IV-4-a. Cette représentation de la barrière de potentiel est toutefois grossière car elle implique un champ électrique infini à l'interface métal-isolant. La forme réelle de la barrière de potentiel peut être appréciée en tenant compte de l'effet de la force image (figure IV-4-b) qui considère que chaque électron qui quitte l'électrode métallique est soumis à l'attraction de l'ion positif créé à la surface [8]. Cette situation est équivalente à celle produite par une charge image placée symétriquement par rapport à l'interface. L'énergie potentielle due à cette force image s'écrit :

$$E_i(x) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} \quad (12)$$

où x est la distance séparant l'électron de la surface de l'électrode métallique et ϵ_r la constante diélectrique de l'isolant. L'effet de la force image ou effet Schottky joue un rôle important dans la conduction lorsque le courant est limité par les électrodes.

Lorsqu'on applique un champ électrique E , l'énergie potentielle totale E_p s'écrit en fonction de la position x :

$$E_p(x) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - eEx \quad (13)$$

Il en résulte (par résolution de l'équation $dE_p(x)/dx = 0$) que l'abaissement de barrière $\Delta\phi$ dû à la force image et sa position x_m s'écrivent :

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r}} E^{1/2} = \beta E^{1/2} \quad (14)$$

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r E}} \quad (15)$$

Le courant n'obéit donc pas à la loi de Richardson classique $J = AT^2 \exp(-\frac{\phi_0}{kT})$ mais à la loi de Richardson-Schottky [9] :

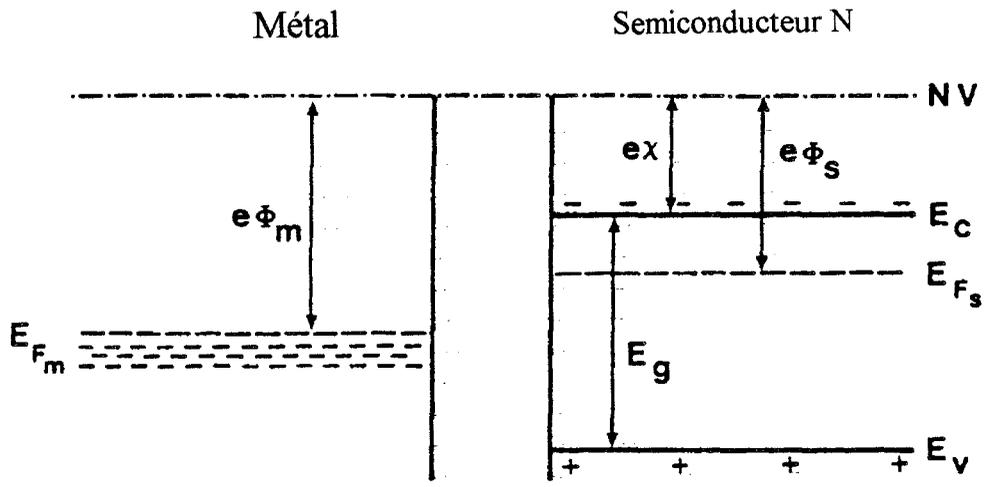
$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0 - \Delta\phi}{kT}\right) \quad (16)$$

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta E^{1/2}}{kT}\right) \quad (17)$$

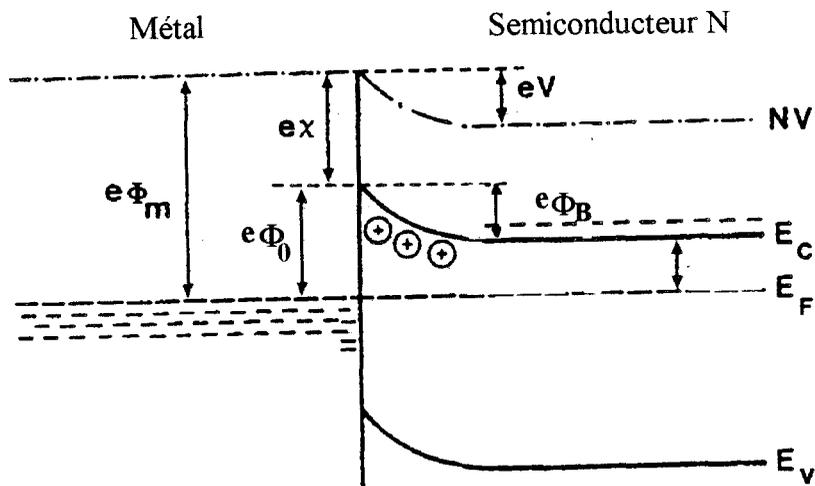
$$A = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$$

Lorsque la mobilité des porteurs est faible (cas des matériaux organiques), les phénomènes liés à la diffusion doivent être pris en compte. L'expression du courant est alors celle correspondant au modèle de l'émission-diffusion de Crowell et Sze [10] :

$$J = qN_c \mu E \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta E^{1/2}}{kT}\right) \quad (18)$$



(a)



(b)

Figure IV-5 : Diagramme de bande d'une interface métal-semiconducteur de type N avant (a) et après contact (b)

où q est la charge de l'électron, N_C la densité d'états dans la bande de conduction, μ la mobilité et E le champ électrique à l'interface.

L'évolution Richardson -Schottky peut être vérifiée par le tracé de $\text{Log}J$ (ou $\text{Log}J/E$) en fonction de \sqrt{E} qui doit être linéaire. Le calcul de la pente de cette droite permet d'évaluer le facteur β . La hauteur de barrière ϕ_0 peut être déterminée à partir de la valeur à l'origine de cette droite ou à partir d'une étude en température. L'effet Poole-Frenkel est l'équivalent de l'effet Richardson - Schottky pour des impuretés en volume dans le matériau [11]. L'évolution du courant de ce dernier ne diffère alors que par la constante β qui est deux fois plus élevée que dans le cas de l'émission Schottky.

Lorsque le champ électrique appliqué devient très élevé, un passage du courant par effet tunnel se superpose au courant Schottky et la caractéristique J-V peut être de type Fowler-Nordheim.

IV-1-2-2- Cas d'une interface métal-semiconducteur

Une interface métal-semiconducteur peut constituer suivant le type de dopage du semiconducteur et les travaux de sortie du métal et du semiconducteur un contact ohmique ou un contact bloquant (diode Schottky) [12]. Nous ne considérons ici que le cas d'un contact bloquant métal-semiconducteur dopé N pour lequel le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semiconducteur. Les diagrammes de bande d'énergie avant et après contact des matériaux sont donnés figure IV-5. Les différences suivantes sont observées par rapport à une interface métal-isolant :

- l'alignement des niveaux de Fermi se traduit par une courbure du diagramme de bande d'énergie du semiconducteur à l'interface. Elle résulte du passage de porteurs majoritaires du semiconducteur vers le métal.

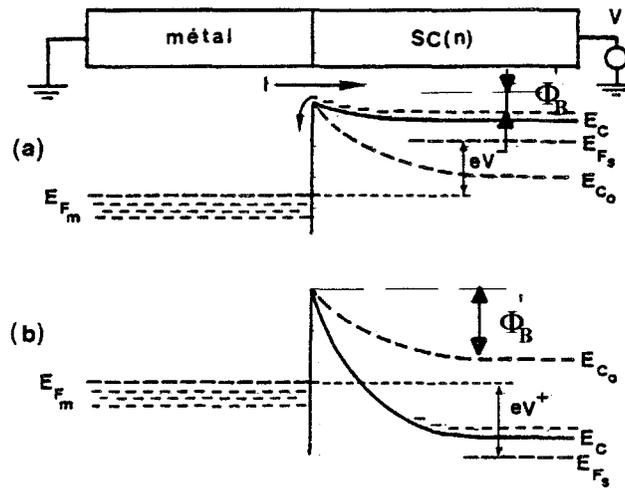


Figure IV-6 : Diagramme de bande d'une interface métal-semiconducteur N soumise à une tension de polarisation en directe (a) et en inverse (b)

- il apparaît une charge d'espace positive dans le semiconducteur où les ions donneurs positifs ne sont plus compensés par les électrons majoritaires.

Le courant dans cette structure est conditionné par l'émission thermoionique des électrons au dessus des barrières semiconducteur-métal ϕ_B et métal-semiconducteur ϕ_0 . A l'équilibre thermique (jonction non polarisée), les deux flux sont opposés et le courant total est nul. Lorsqu'on applique une tension V aux bornes de la structure, la barrière semiconducteur-métal est abaissée (polarisation directe) ou augmentée (polarisation inverse) :

$$\Phi'_B = \Phi_B - V \quad (19)$$

Par contre, la barrière métal-semiconducteur est inchangée (figure IV-6). En polarisation directe, un courant important lié au passage des porteurs majoritaires du semiconducteur vers le métal apparaît. A partir des expressions des courants thermoioniques et des hauteurs de barrières, le courant total s'écrit :

$$J = J_s [\exp(qV/kT) - 1] \quad (20)$$

$$\text{avec } J_s \text{ courant de saturation définit par : } J_s = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_0}{kT}\right) \quad (21)$$

A^* : constante de Richardson

ϕ_0 : hauteur de barrière métal-semiconducteur

q : charge de l'électron

T : température en Kelvin

Le paramètre important pour la caractérisation des diodes Schottky est la hauteur de barrière de potentiel ϕ_0 entre le métal et le semiconducteur (polymère). Il peut être estimé à partir de la caractéristique J-V en direct de la diode. En effet, pour des tensions de polarisation de quelques kT , l'expression du courant en fonction de la tension peut être approximée à :

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \right] \quad (22)$$

Le tracé de $\text{Log}J$ en fonction de qV/kT est alors une droite dont l'ordonnée à l'origine donne $\text{Log} J_s$ ce qui permet de déterminer la hauteur de barrière ϕ_0 . Les résultats expérimentaux observés pour des semiconducteurs classiques (Si, Ge,...) présentent des pentes inférieures à 1 et de ce fait un facteur d'idéalité n est introduit dans l'équation (22) pour tenir compte de cette déviation :

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \right] \quad (23)$$

Le facteur n est voisin de 1 pour une jonction de bonne qualité. La hauteur de barrière ϕ_0 peut également être obtenue par une étude en température (éq (21)).

Lorsque l'on prend en compte les phénomènes de diffusion, l'expression du courant de saturation est différente :

$$J = qN_C \mu E \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{nkT} - 1\right) \quad (24)$$

où q est la charge de l'électron, N_C la densité d'états dans la bande de conduction, μ la mobilité et E le champ électrique à l'interface.

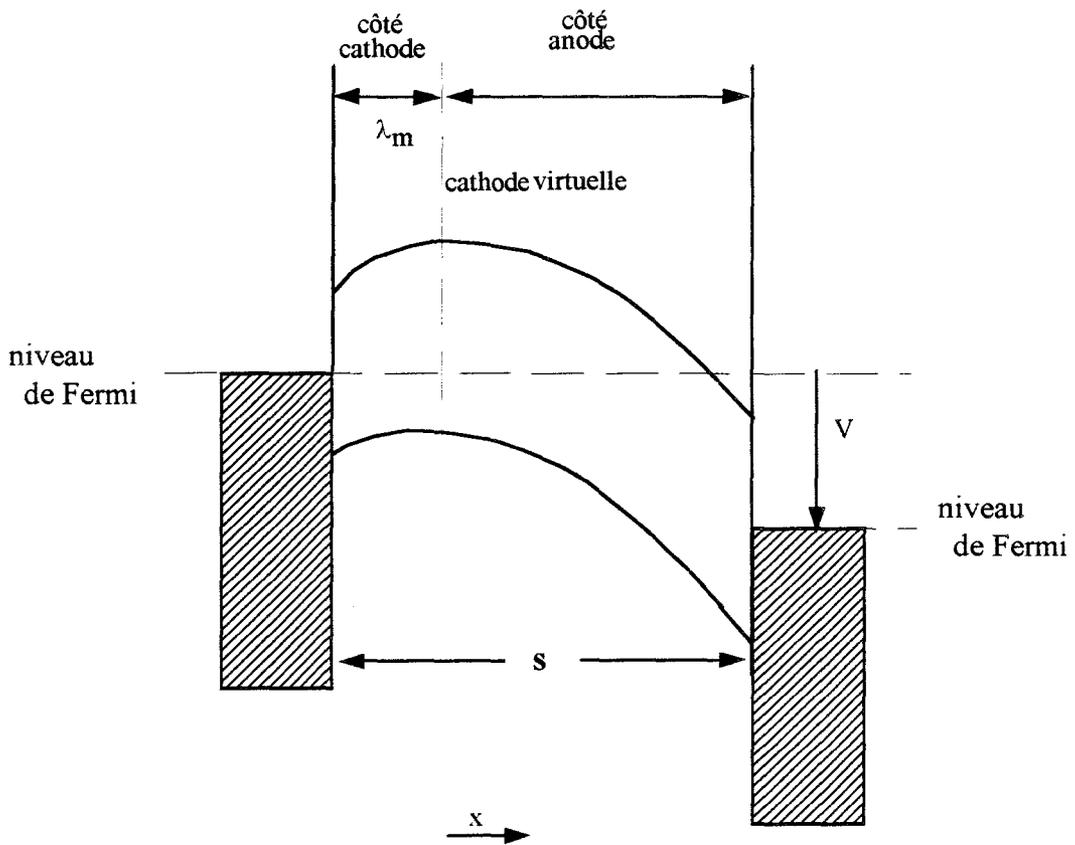


Figure IV-7 : Diagramme de bande d'une structure métal-isolant-métal soumise à une tension de polarisation. Mise en évidence de la cathode virtuelle sous l'effet de la charge d'espace

IV-1-2- Courant limité par la charge d'espace (space charge limited current SCLC)

L'émission tunnel et thermoionique que nous venons de rappeler peut se produire dans des structures métal/isolant/métal où la couche isolante est de très faible épaisseur et où le champ électrique appliqué est élevé. Pour des épaisseurs de couche plus importantes et lorsque les contacts métalliques de part et d'autre peuvent être considérés comme ohmiques, le courant dépend des effets en volume et peut être décrit par le modèle de courant limité par la charge d'espace [13].

IV-1-3-1 Cas d'un isolant sans pièges

Nous présentons figure IV-7 le diagramme de bande d'une structure métal/isolant/métal soumise à une polarisation. Le champ électrique est lié à la charge d'espace injectée qui est positive côté anode et négative côté cathode. A l'équilibre, nous pouvons écrire :

$$\int_0^s \rho(x) dx = Q_1 + Q_2 \quad (25)$$

où $\rho(x)$ représente la densité de charge avec :

$$Q_1 = \int_0^{\lambda_m} \rho(x) dx \quad (26)$$

et

$$Q_2 = \int_{\lambda_m}^s \rho(x) dx \quad (27)$$

Comme le champ électrique dû aux charges Q_1 et Q_2 est nul pour $x=\lambda_m$, ce dernier plan est appelé cathode virtuelle. Celle-ci se déplace vers la cathode lorsque la tension augmente (variation des charges Q_1 et Q_2).

A forte tension de polarisation, λ_m devient négligeable et le contact métal-isolant côté cathode peut être considéré comme ohmique ($E=0$ à $x=0$).

Si l'on néglige les phénomènes de diffusion, la densité de courant ne dépend que de la conduction. Dans l'isolant, le champ électrique est régi par l'équation de Poisson. Nous pouvons écrire alors :

$$\begin{cases} J = \rho(x)\mu E & (28) \\ \frac{dE}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} & (29) \end{cases}$$

Par substitution, nous obtenons :

$$J = -\frac{\mu \epsilon_r \epsilon_0 E dE}{dx} = -\frac{(\mu \epsilon_r \epsilon_0 / 2) dE^2}{dx} \quad (30)$$

avec μ mobilité des porteurs dans l'isolant et ϵ_r permittivité relative.

Conformément aux conditions aux limites ($E=V=0$ en $x=0$ et $V=V_A$ en $x=s$), cette dernière équation peut s'écrire après intégrations :

$$E = -\frac{dV}{dx} = \left(\frac{2Jx}{\mu \epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (31)$$

$$J = \frac{9\mu \epsilon_0 \epsilon_r}{8s^3} V^2 \quad (32)$$

L'équation (32) est l'équation caractéristique d'un courant limité par charge d'espace. Le courant évolue proportionnellement au carré de la tension et inversement proportionnellement au cube de l'épaisseur de l'isolant. De plus, ce courant est indépendant de la température. Des déviations ont toutefois été observées en pratique par rapport à cette équation. Elles sont dues à la présence de pièges dans la couche isolante.

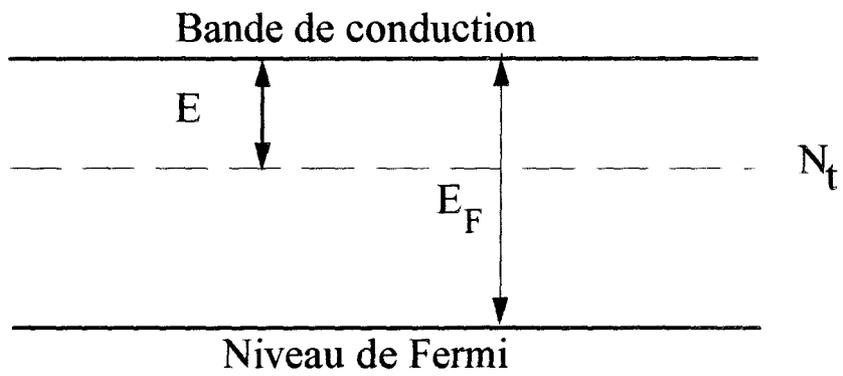


Figure IV-8 : Diagramme de bande d'énergie d'un isolant avec un niveau de pièges.

IV-1-3-2 Cas d'un isolant avec pièges

Lorsque la couche isolante contient des pièges, une grande partie des porteurs injectés est piégée et le nombre de porteurs libres diminue. L'équation (32) devient alors :

$$J = \frac{9\mu\varepsilon_0\varepsilon_r\theta}{8s^3} V^2 \quad (33)$$

où θ représente le rapport entre la densité de porteurs libres et des porteurs piégés. Si la densité des pièges est de N_t/cm^3 et que ces derniers sont situés sur un même niveau distant de E de la bande de conduction (figure IV-8), la fraction θ est donnée par la relation :

$$\theta = \left(\frac{N_c}{N_t}\right) \exp(-E/kT) \quad (34)$$

Par ailleurs, Lampert [14] a montré que l'effet de la charge d'espace n'est observé que si la densité des porteurs libres injectés reste supérieure à celle générée dans le volume. Dans le cas contraire, une conduction ohmique dans le volume prédomine ($J_\Omega = \frac{en_0\mu}{s} V$) et la tension de transition V_x entre l'évolution de la densité de courant en V (ohmique) et en V^2 (SCLC) est donnée par :

$$J_\Omega = \frac{en_0\mu}{s} V_x = J_{\text{SCLC}} = \frac{9\mu\varepsilon_r\varepsilon_0\theta}{8s^3} V_x^2$$

$$\text{soit } V_x = \frac{en_0s^2}{\theta\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (35)$$

avec n_0 densité de porteurs de charges libres générés dans le volume.

Pour des tensions supérieures à V_x , le courant dans la diode est proportionnel au carré de la tension jusqu'à une valeur limite de la tension (V_l) correspondant à une densité de porteurs de charges libres injectés suffisamment élevée pour remplir la totalité des pièges. Cette dernière est donnée par la relation :

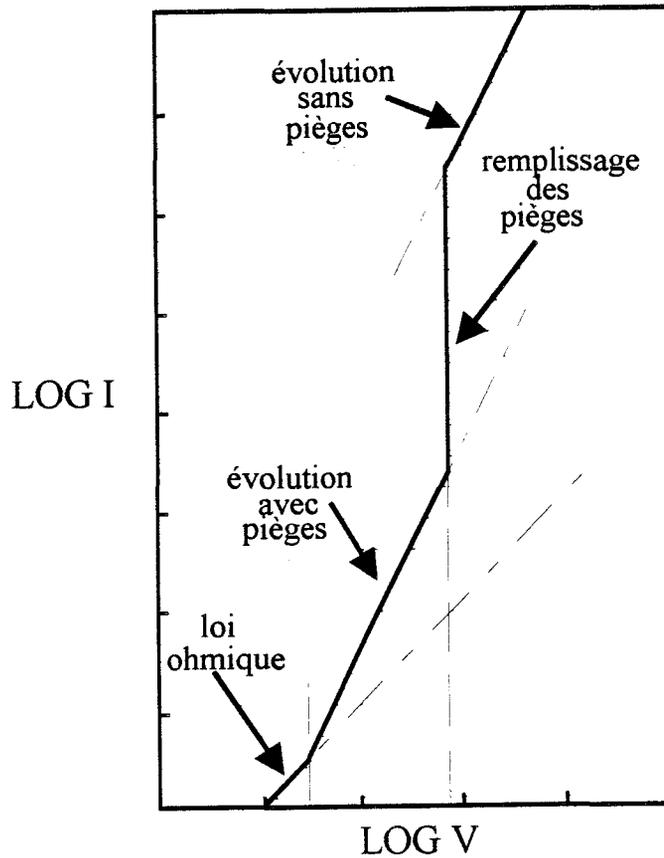


Figure IV-9 : Evolution du courant limité par charge d'espace en fonction de la tension dans le cas d'un isolant contenant un niveau de pièges

$$V_1 = \frac{eN_t s}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (36)$$

Le courant est alors décrit par la relation (22) plutôt que la relation (33) et augmente fortement.

En résumé, l'évolution du courant limité par charge d'espace présente trois domaines (figure IV-9) :

- une évolution ohmique (en V)
- une évolution avec participation des pièges (en V²)
- une évolution après remplissage des pièges.

Dans la littérature d'autres distributions de pièges ont été prises en compte [15]. A titre d'exemple, une répartition exponentielle des niveaux des pièges dans la bande interdite conduit aux résultats suivants :

$$J = N_c q \mu \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{q N_t} \right)^r \frac{V^{r+1}}{s^{2r+1}} C(r) \quad (37)$$

$$\text{avec } r = \frac{T_t}{T} \quad \text{et} \quad C(r) = r^r (2r+1)^{r+1} (r+1)^{-r-2}$$

$$n_t(E) = \left(\frac{N_t}{kT_t} \right) \exp\left(\frac{E - E_C}{kT_t} \right) \quad (38)$$

Dans ce cas, $n_t(E)$ représente la densité d'états des pièges correspondant à une énergie E , E_C le niveau d'énergie de la bande de conduction et kT_t l'énergie caractérisant la distribution des pièges.

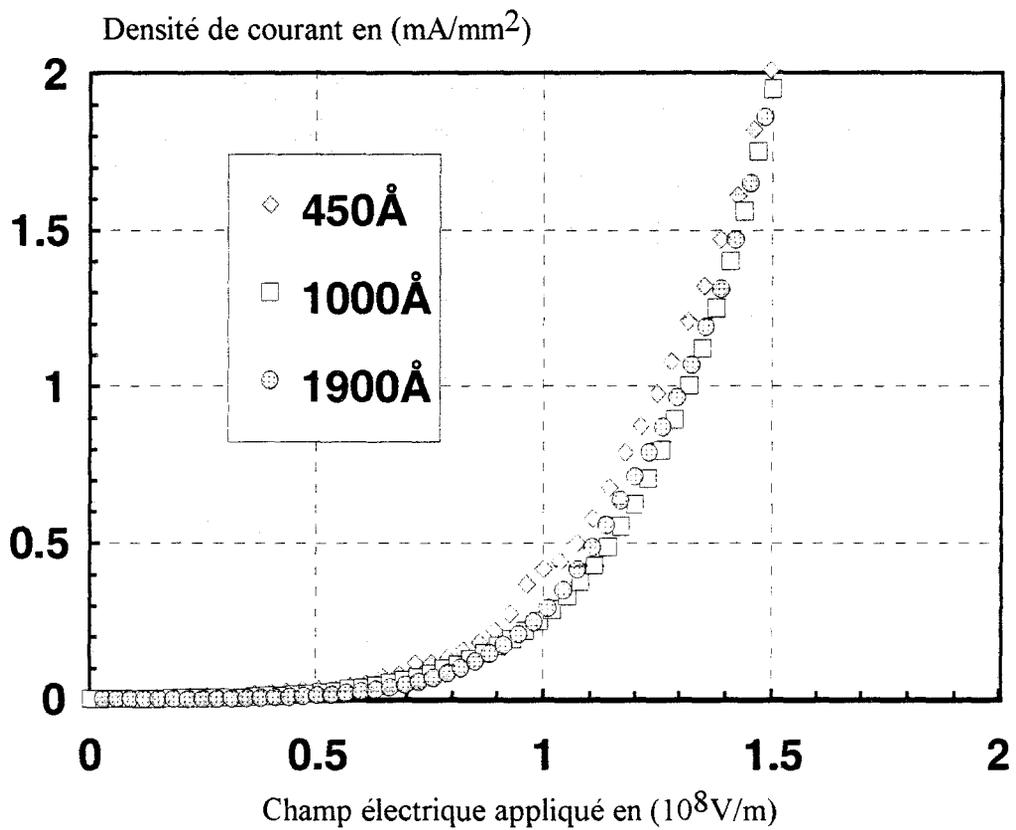


Figure IV-10 : Evolution de la densité de courant en fonction du champs électrique appliqué pour différentes épaisseurs de PBuC

IV-2 INTERPRETATION DES RESULTATS POUR LES DIODES A BASE DE PBUc

Dans le cas des polarisations directes, nous pouvons considérer que le courant dans les diodes ITO-PBuC-Al est essentiellement un courant de trous. En effet, à partir des énergies d'extraction de l'ITO (4.7eV) et de l'aluminium (4.2eV) et des niveaux d'énergie des bandes HOMO (~5eV) et LUMO (~1.7eV) du PBuC, nous pouvons estimer que la barrière de potentiel pour l'injection des trous à l'interface ITO-PBuC est de l'ordre de 0.3eV. Cette barrière est nettement inférieure à celle des électrons à l'interface PBuC-Al (~2.6eV). Ce déséquilibre des porteurs explique les faibles rendements d'électroluminescence obtenus dans le chapitre III. Ceci est également en accord avec les études effectuées sur le PVK montrant que ce matériau, un dérivé du carbazole comme le PBuC, favorise le transport des trous [16].

Par ailleurs, nous avons vu précédemment que le PBuC présente une conductivité très faible (10^{-11} S/cm). Celui-ci peut donc être considéré comme un isolant et pour décrire les caractéristiques courant-tension à base de ce matériau, nous pouvons envisager, soit une limitation du courant par l'effet des charges en volume (SCLC), soit une limitation aux électrodes (émission tunnel ou thermoionique Richardson-Schottky).

L'étude en fonction de l'épaisseur effectuée au chapitre III montre que l'évolution de la densité de courant est cohérente avec une loi de variation en fonction du champ électrique E défini par $E=V/d$ (figure IV-10). En effet, nous obtenons une superposition des caractéristiques obtenues pour les différentes épaisseurs. L'hypothèse $E=V/d$ suppose un champ électrique uniforme dans le film polymère et elle n'est vérifiée que si la mobilité des porteurs est suffisante afin d'éviter l'accumulation des charges après injection. L'évolution en $1/d^3$ prévue par le modèle SCLC n'étant pas vérifiée, nous pouvons rejeter ce modèle et interpréter les caractéristiques I-V des diodes au PBuC par une émission de trous à

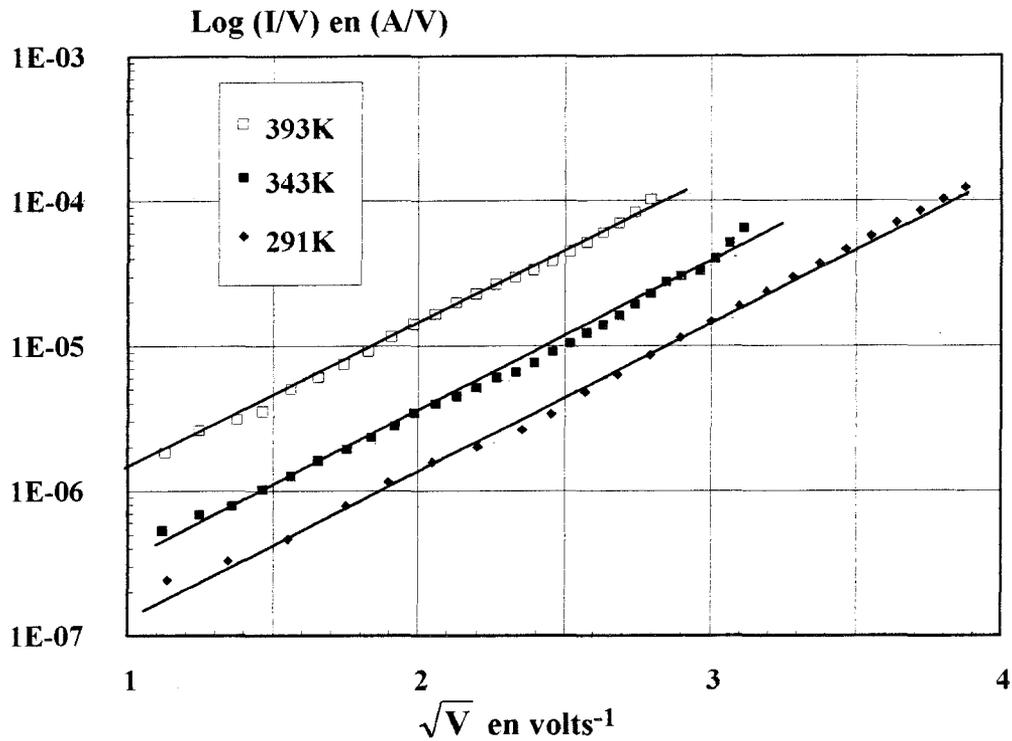


Figure IV-11 : Mise en évidence de l'évolution Richardson-Schottky

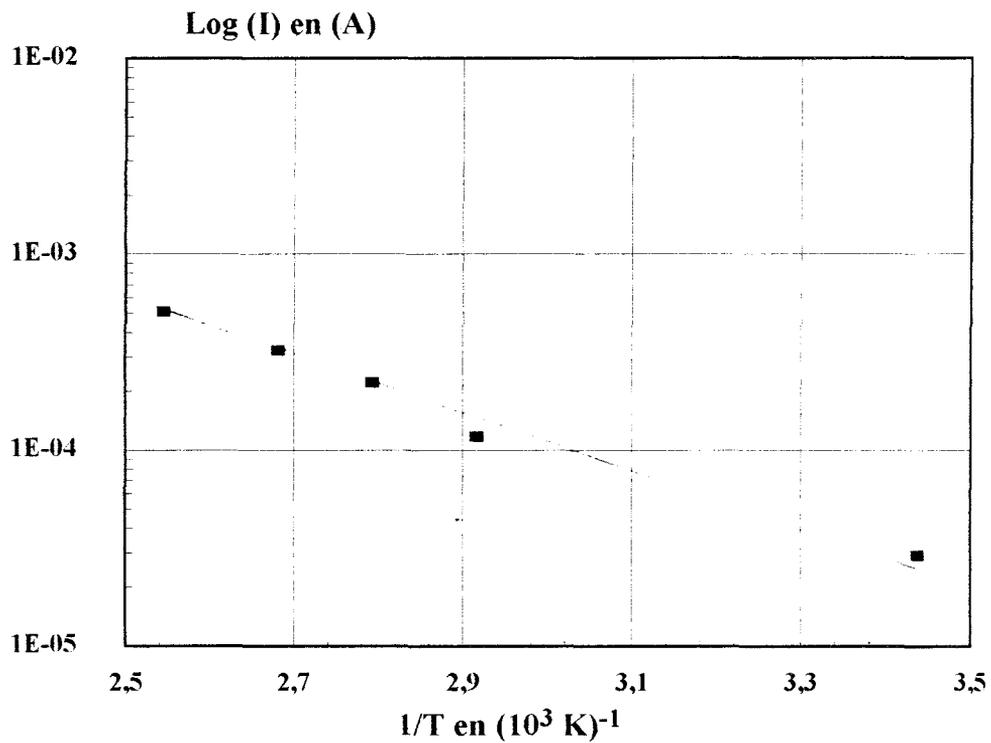


Figure IV-12 : Evolution de la densité de courant à la tension de polarisation de 7V en fonction de $1/T$

l'interface ITO-PBuC. Dans ce cas, les modèles théoriques prévoient que le courant résulte de la superposition d'un courant tunnel et d'un courant Richardson-Schottky.

L'étude en température du chapitre III a montré (figure III-9) deux types d'évolution du courant en fonction de la température. Dans la gamme 35-200K, le courant est peu dépendant de la température. Ce comportement est caractéristique d'une émission par effet tunnel. Dans la gamme 200-393K, le courant augmente de deux ordres de grandeur. Nous pouvons supposer que le courant Richardson-Schottky qui augmente avec la température devient alors prépondérant dans le courant observé.

Sur la figure IV-11, nous avons représenté $\text{Log}(I/V)$ en fonction de \sqrt{V} pour trois températures dans le cas d'une diode d'épaisseur 100nm. L'évolution est linéaire sur plusieurs ordres de grandeurs et correspond à l'expression du courant Richardson-Schottky rappelé précédemment :

$$J = qN_c \mu E \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta E^{1/2}}{kT}\right)$$

Nous avons retenu ici l'expression du courant du modèle émission-diffusion mieux adapté aux polymères étant donnée leur faible mobilité. Nous pouvons remarquer que le modèle thermoionique qui ne prend pas en compte les effets de diffusion conduit pour des valeurs classiques de la constante de Richardson ($A=30 \text{ A/cm}^2\text{T}^2$ pour les trous) à des courants nettement supérieurs aux valeurs expérimentales (plusieurs ordres de grandeurs) [17].

A partir des pentes des courbes de la figure IV-11, nous pouvons calculer le coefficient β et estimer la permittivité du PBuC à $\epsilon_r=2,3$. Cette valeur est tout à fait comparable à celle obtenue pour d'autres polymères faiblement polaires comme le PBuC [18]. A partir de l'étude en température, nous pouvons déterminer la hauteur de barrière ϕ_0 (figure IV-12). Nous

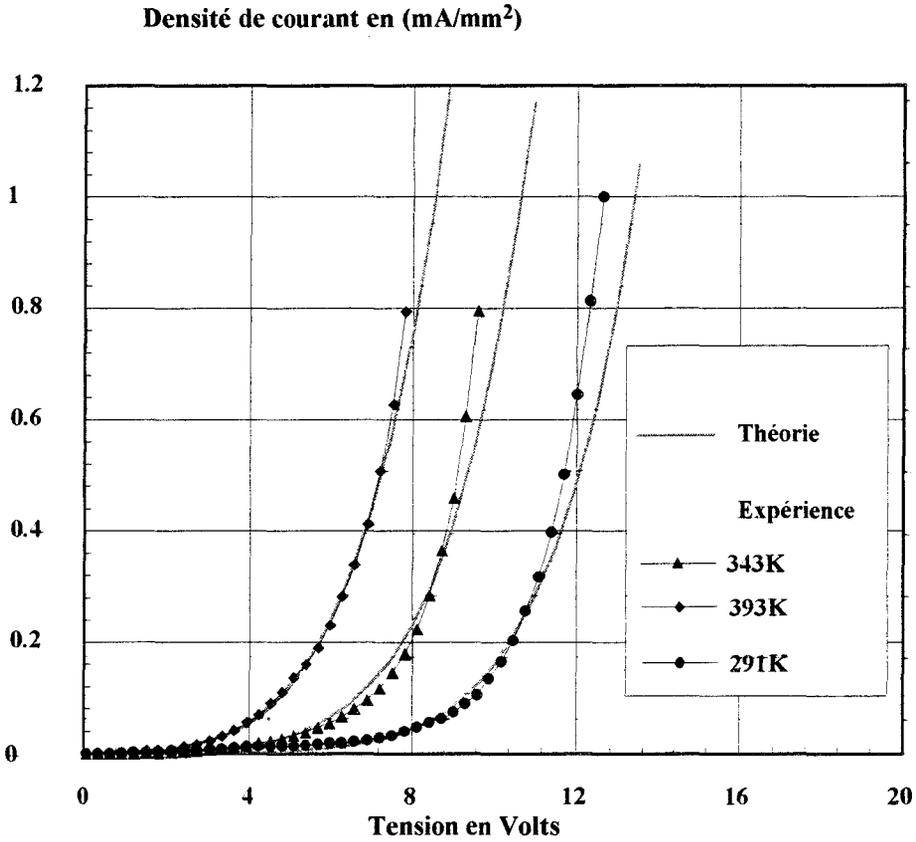


Figure IV-13 : Comparaison des caractéristiques J-V théoriques et expérimentales pour trois températures 291, 343 et 393K

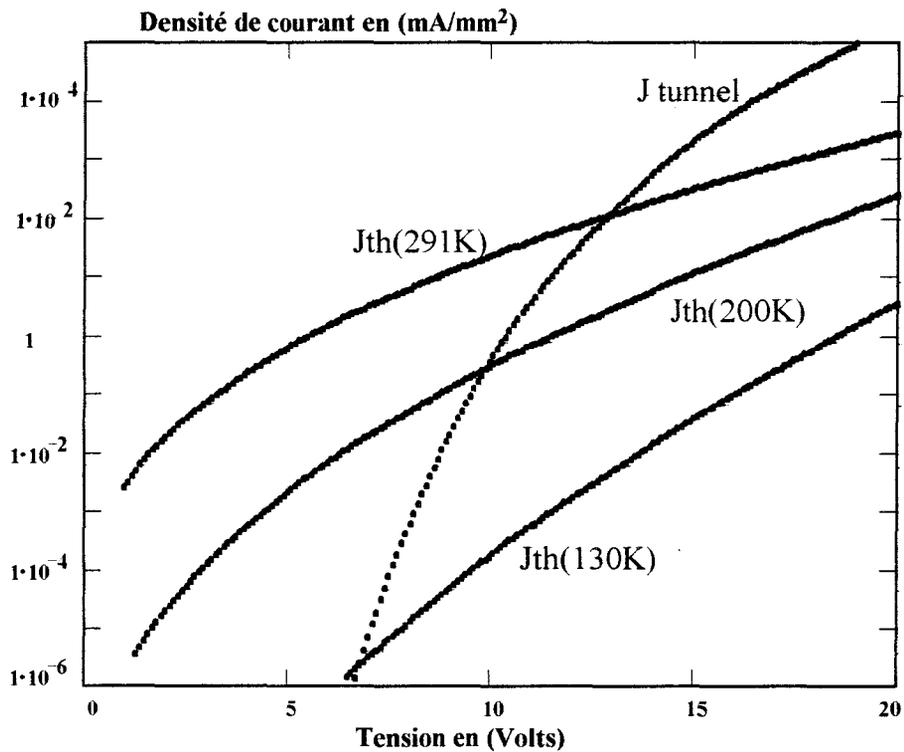


Figure IV-14 : Comparaison du courant tunnel et du courant thermoionique à différentes températures

obtenons $\phi_0=0.5\text{eV}$ pour la barrière ITO-PBuC. L'énergie de la bande HOMO du PBuC serait donc d'environ 5.2eV .

Enfin, en prenant une densité d'états dans la bande de conduction $N_C=2.10^{19}\text{cm}^{-3}$ et une mobilité des trous $\mu=10^{-4}\text{cm}^2/\text{V.s}$, nous obtenons un bon accord théorie-expérience pour différentes températures (figure IV-13). La valeur de mobilité est légèrement supérieure à celles citées dans la littérature dans les polymères conducteurs [19]. Néanmoins, elle reste compatible avec l'hypothèse faite précédemment selon laquelle il n'apparaît pas d'accumulation de charges dans la structure. Une telle accumulation aurait pour effet de rendre le champ électrique non uniforme et de diminuer son intensité à l'interface [20].

A basse température, étant donnée la hauteur de barrière trouvée (0.5eV), le courant d'émission thermoionique devient négligeable à partir de 200K (figure IV-14). Sur la figure IV-15, nous comparons le courant mesuré à basse température et le courant calculé à partir de l'équation Fowler-Nordheim. Comme nous pouvons le constater, les évolutions et les valeurs des courants sont très différentes. De plus, le tracé de $\log(J/V^2)$ en fonction de $(1/V)$ (figure IV-16) conduit à une hauteur de barrière de 0.2eV . Le courant théorique est supérieur au courant mesuré de plusieurs ordres de grandeurs. De tels écarts ont déjà été observés dans la littérature pour les diodes à base de MEHPPV [21]. Plusieurs explications ont été proposées dans la littérature pour rendre compte de ces écarts :

- l'abaissement de la hauteur de barrière par effet de la force image dans le cas de l'effet tunnel pour expliquer la hauteur de barrière plus faible [22].

- l'effet d'une courbure de bandes à l'interface polymère-métal [23] et de la diffusion [24] pour expliquer les courants plus faibles.

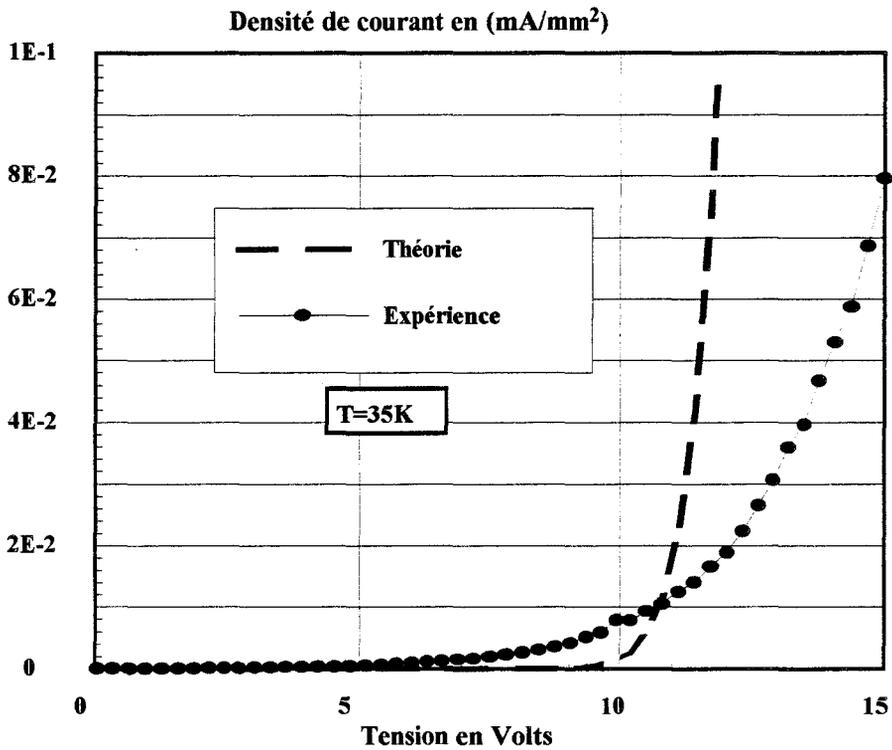


Figure IV-15 : Comparaison du courant tunnel théorique et du courant expérimental à 35K

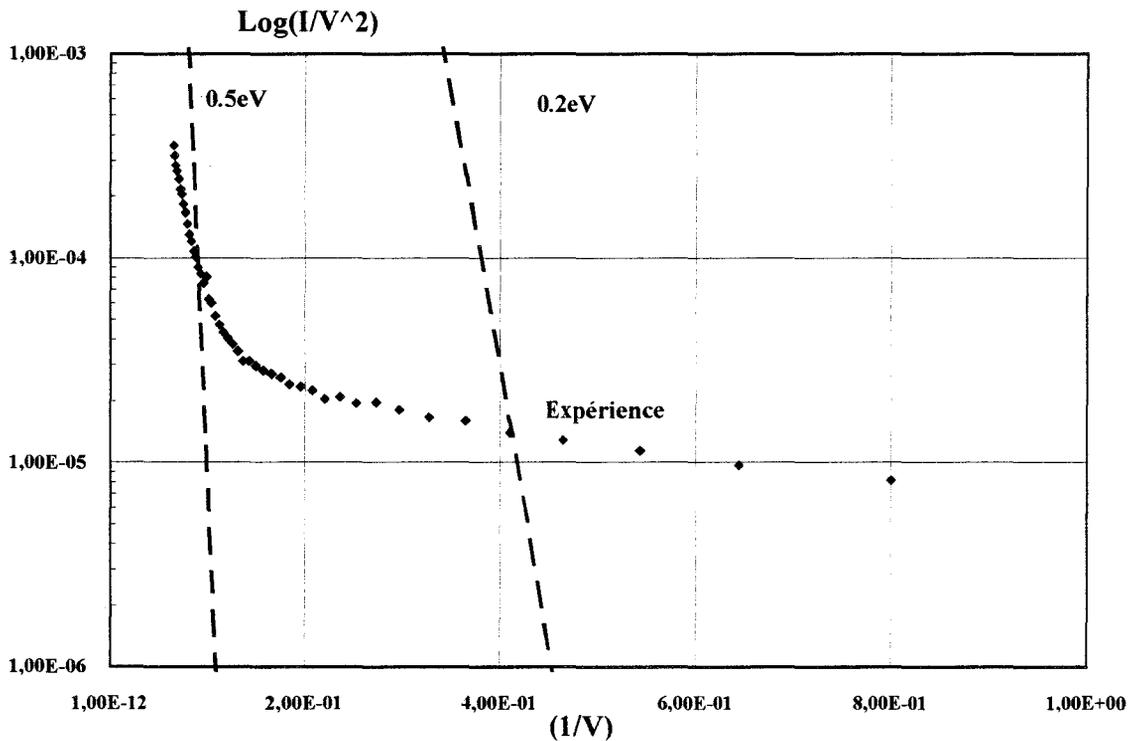


Figure IV-16 : Caractéristiques Fowler-Nordheim expérimentale (à 35K) et théorique (pour $\phi_0 = 0.2$ et $0.5eV$)

- plus récemment, la prise en compte d'un courant inverse (backflow current) lié à l'accumulation des charges à l'interface et proportionnel à la densité des porteurs injectés [25].

Ces différents effets ne rendent toutefois pas compte de l'ensemble des données expérimentales. Pour notre part, nous considérons que l'application de l'équation de Fowler-Nordheim dans sa forme classique ne peut expliquer les courants observés à basses températures dans les polymères conducteurs. Une modification du modèle de Fowler-Nordheim a été présentée dans la littérature [26] prenant en compte l'interaction entre les porteurs injectés et les phonons optiques dans la direction longitudinale du champ électrique. Ce modèle prévoit une variation du courant électrique en fonction de \sqrt{E} et explique les écarts observés. Nous avons noté une grande similitude en basse température pour les diodes au P3OT. Néanmoins, des études complémentaires sont nécessaires pour préciser cette interprétation.

IV-3 INTERPRETATION DES RESULTATS POUR LES DIODES A BASE DE P3OT

La différence essentielle entre les dérivés du carbazole et le P3OT réside dans la valeur de leur conductivité nettement plus importante pour ce dernier. Nous pouvons considérer que le comportement du P3OT est plus proche de celui d'un semiconducteur que de celui d'un isolant. Aussi, pour interpréter les résultats du chapitre III, nous avons choisi le modèle d'émission thermoionique au dessus d'une interface métal-semiconducteur (contact Schottky). Dans un premier temps, nous avons réalisé des structures ITO/P3OT/Au. Nous donnons figure IV-17 un exemple de caractéristique I(V). L'épaisseur du film polymère est de 90nm et la surface du plot d'or est de $36 \cdot 10^{-2} \text{mm}^2$. L'évolution du courant en fonction de la tension est linéaire. Nous pouvons déduire de cette caractéristique une résistance équivalente de $1.75 \text{k}\Omega$ qui correspond à une conductivité d'environ 10^{-6}S/cm pour le P3OT à température ambiante. Ce résultat montre que les contacts ITO-P3OT et Au-P3OT peuvent être considérés comme

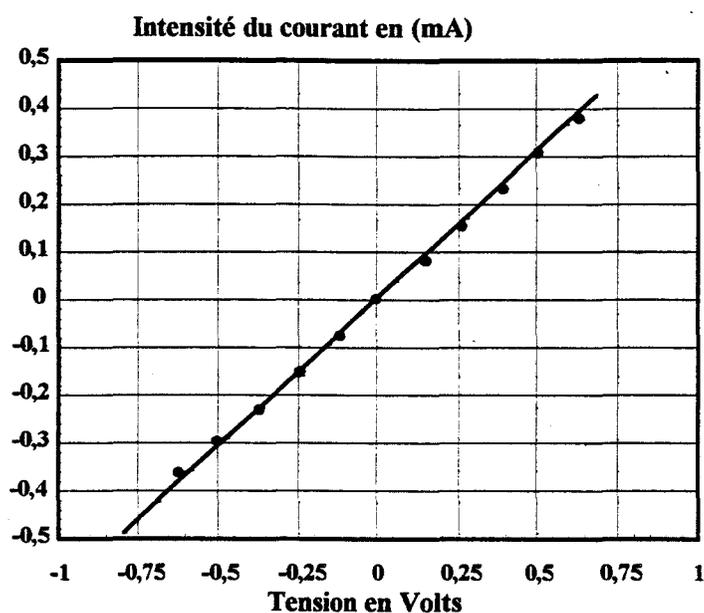


Figure IV-17 : Caractéristique I (V) d'une diode ITO-P3OT-Au

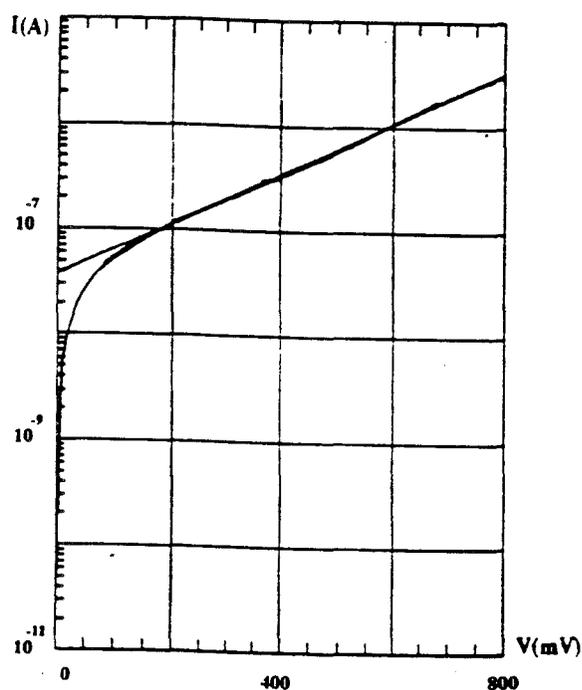
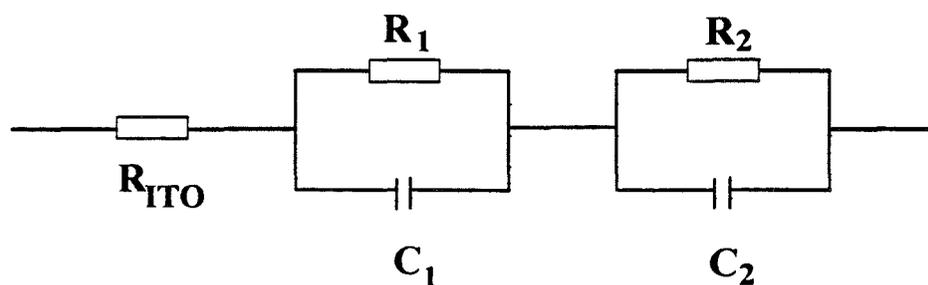


Figure IV-18 : Evolution de $\text{Log}(I)$ en fonction de V pour une diode ITO-P3OT-In



$$R_{\text{ITO}} = 90\Omega, \quad R_1 = 50\text{k}\Omega, \quad C_1 = 100\text{pF}, \quad R_2 = 1,9\text{M}\Omega \quad \text{et} \quad C_2 = 340\text{pF}$$

Figure IV-19 : Schéma électrique équivalent de la structure ITO-P3OT-In

ohmiques. La limitation du courant dans les structures ITO-P3O-In (ou Al) provient donc essentiellement des contacts P3OT-In (ou Al).

Nous présentons figure IV-18 l'évolution de Log (I) en fonction de la tension appliquée. Pour des tensions supérieures à 50mV, celle-ci est linéaire. Ceci confirme l'hypothèse d'une limitation du courant par contact Schottky pour lequel l'expression du courant est la suivante :

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

$$\text{avec } I_s = SAT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right)$$

Nous déduisons de la courbe précédente : $I_s=40\text{nA}$, $n=6.3$ et $\phi_0\approx 0.8\text{eV}$. Le facteur d'idéalité est élevé par rapport aux diodes Schottky classiques ($n= 1.1$) mais est comparable aux résultats cités dans la littérature pour des diodes à couche active polymère conducteur ($3 < n < 7$) [27]. Etant donné le potentiel d'extraction de l'In (4.1eV) et la hauteur de barrière In-P3OT (0.8eV), nous obtenons un niveau de la bande HOMO du P3OT situé à 4.9eV.

A partir de l'étude en régime dynamique (figures III-16 à III-19), nous pouvons proposer pour la diode ITO-P3OT-In le schéma électrique de la figure IV-19. Celui-ci est composé de la mise en série d'une résistance de faible valeur et de deux circuits RC parallèle. Les valeurs données pour les composants correspondent au cas d'une tension de polarisation nulle. Nous obtenons un accord satisfaisant entre les données expérimentales et calculées pour les évolutions en fonction de la fréquence des éléments série qui dépendent essentiellement des composants R_2 et C_2 . Le schéma reste valable pour les autres tensions de polarisation avec des valeurs différentes de R_2 et C_2 . Les différents éléments du schéma équivalent peuvent être attribués :

- au film d'ITO ($R_{\square} = 50\Omega$) pour la résistance de faible valeur.

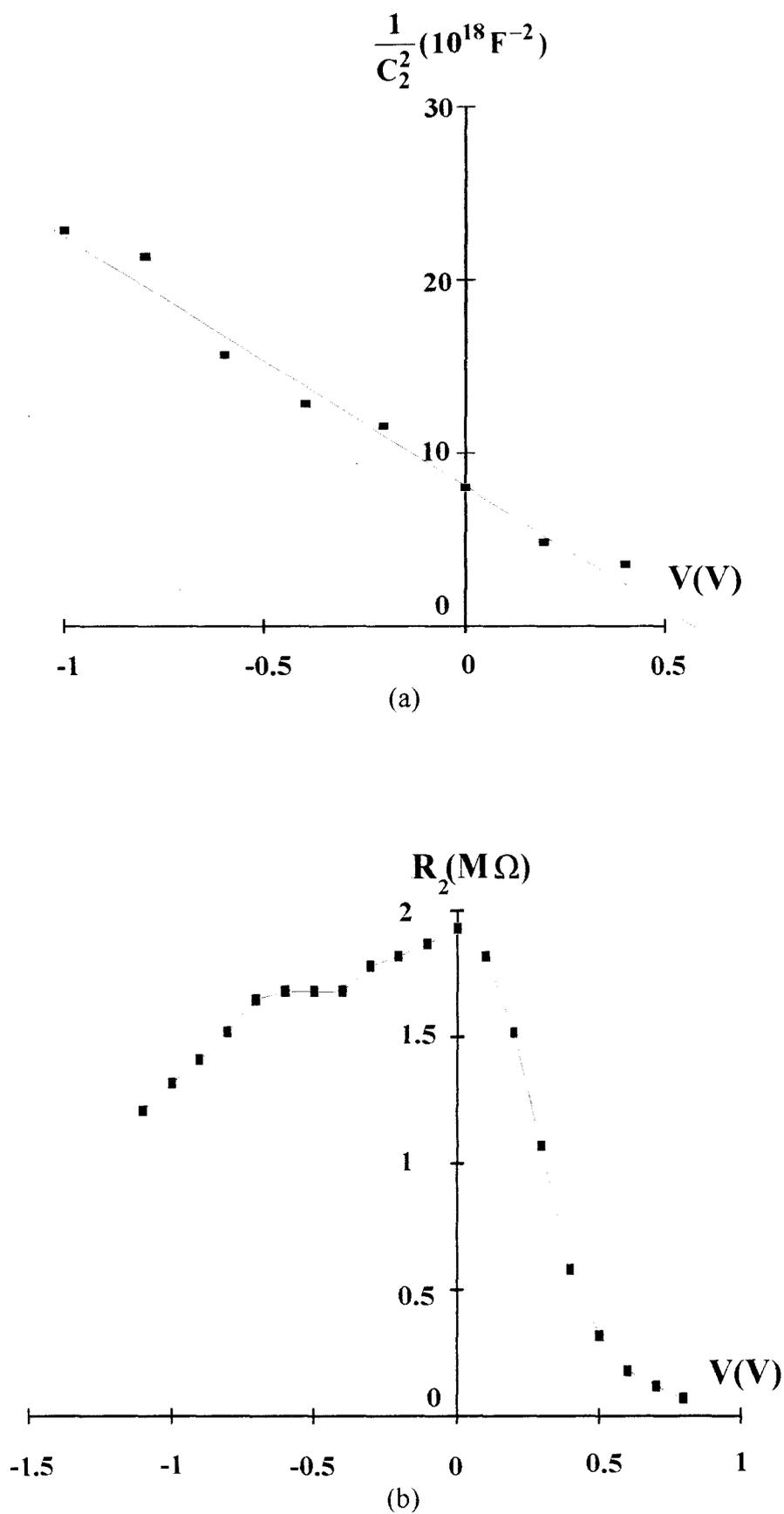


Figure IV-20 : Evolution de $1/C_2^2$ (a) et R_2 (b) en fonction de la tension de polarisation

- au film polymère et au contact ITO-P3OT pour le circuit parallèle (R_1, C_1).
- au contact Schottky P3OT-In pour le circuit parallèle (R_2, C_2).

Sur la figure IV-20, nous donnons l'évolution de $1/C_2^2$ et R_2 en fonction de la tension de polarisation V . La variation linéaire de $1/C_2^2$ est en accord avec le modèle proposé :

$$\frac{1}{C_2^2} = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r N_d} (V_d - V)$$

Nous pouvons en déduire la barrière P3OT-In et la densité de charges dans la zone désertée. Nous obtenons : $\phi_d=0.57\text{eV}$ et $N_A=3.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ces valeurs correspondent à une largeur de zone désertée de 25nm et un champ électrique à l'interface de $6 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ à polarisation nulle.

Nous pouvons proposer le diagramme de bande d'énergie de la figure IV-21 pour l'interface P3OT-In. La position du niveau de Fermi (0.43eV au dessus de la bande de valence du P3OT) correspond à un semiconducteur de type P faiblement dopé.

Ces résultats ont été obtenus pour de faibles tensions de polarisation du même ordre de grandeur que la barrière In-P3OT. Pour des fortes polarisations directes, la barrière P3OT-In est fortement abaissée et le modèle prévoit une caractéristique $I(V)$ linéaire liée à la résistance du film de P3OT. Cette évolution ne correspond pas à celle du courant expérimental. A fortes tensions de polarisations, d'autres phénomènes doivent être pris en compte (effet tunnel, charge d'espace) pour expliquer ce résultat.

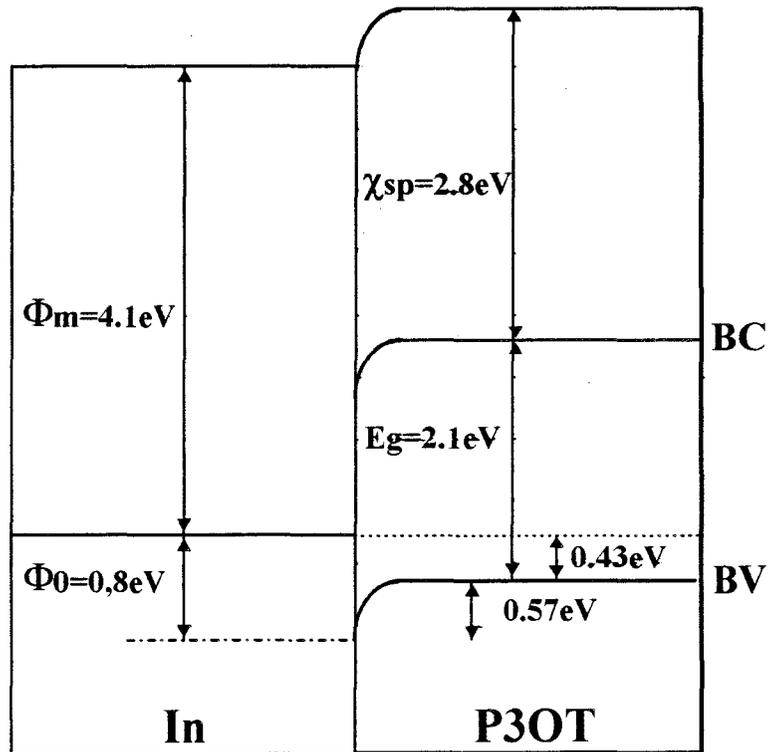


Figure IV-21 : Diagramme de bande d'énergie de l'interface In-P3OT

Bibliographie du chapitre IV

- [1] W. RIESS et coll, "Electroluminescence and photovoltaic effect in PPV Schottky diodes", *J. Luminescence*. Vol **60-61** (1994), 906-917.
- [2] C. C. WU, J. K. M. CHUN, P. E. BROWNS, J. C. STURM, M. E. THOMPSON, S. R. FORREST and R. A. REGISTER, "Poly(p-phenylene vinylene)/tris (8-hydroxy) quinoline aluminium heterostructure light-emitting diodes". *Appl. Phys. Lett.* Vol **66-6** (1995), 653-655.
- [3] I. D. PARKER, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* Vol **75-3** (1994), 1650-1666.
- [4] A. ROSE, "Space-Charge-Limited Currents in solids ", *Phys. Rev.* Vol **97-6** (1955), 1538-1544.
- [5] FRENKEL, *J. Phys. Rev.* Vol **36** (1930), 1604.
- [6] J. G. SIMMONS, "Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film", *J. Appl. Phys.* Vol **34-6** (1963), 1793-1803.
- [7] R. H. FOWLER, L. W. NORDHEIM, *Proc. Roy. Soc. London*, Vol **A119** (1928), 173.
- [8] H. MATHIEUX, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", 3^{ème} édition, MASSON, Paris 1996.
- [9] SZE, "Physics of semiconductors devices", 2^{ème} édition, J. WILEY.
- [10] C. R. CROWELL and SZE, *Solid State Electron.* Vol **9**, (1966) 1035.

- [11] FRENKEL, *J. Phys. Rev.* Vol **54** (1938), 647.
- [12] F. LEVY "Physique et Technologies des Semiconducteurs", 1^{ère} édition, Presses Polytechniques et Universitaires, Lausanne 1995.
- [13] R. ZULEEG, "Electrical evaluation of thin film CdS diodes and transistors", *Solid. State. Electronics*, Vol **6** (1963), 645-655.
- [14] M. A. LAMPERT, "Injection currents in solids", New York, Academic Press 1965.
- [15] A. ROSE, *Phys. Rev.* Vol **97** (1955), 1538.
- [16] P. J. MELZ "Photogeneration in trinitrofluorenone-poly(N-vinylcarbazole)", *J. Chem. Phys.*, Vol **57-4** (1972), 1694-1699.
- [17] M. MATSUMURA, T. KAI, M. SAITO and T. KIMURA, "Height of the energy barrier existing between cathodes and hydroxyquinoline-aluminium complex of organic electroluminescence devices", *J. Appl. Phys.* Vol **79-1** (1996), 264-268.
- [18] J. C. Dubois, *Techniques de l'ingénieurs*, Propriétés diélectriques des polymères,
- [19] P. W. L. BLOM, M. J. M. DE JONG and J. J. M. VLEGGAR, "Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices ", *Appl. Phys. Lett.* Vol **68-23**, (1996), 3308-3310.
- [20] P. R. EMTAGE and J. J. O'Dwyer, *Phys. Rev. Lett.* Vol **16** (1966) 356.
- [21] A. J. HEEGER, I. D. PARKER, Y. YANG "Carrier injection into semiconducting polymers : Fowler-Nordheim field-emission tunneling", *Synth. Met.*, **67**, (1994), 23-29.

[22] Y. YANG, Q. PEI and A. J. HEEGER, "Efficient blue polymer light-emitting diodes from a series of soluble poly(paraphenylene)s", *J. Appl. Phys.* Vol **79-2** (1996), 934-939.

[23] E. ETTEGUI, H. RAZAFITRIMO and Y. GAO, "Band bending modified tunneling at metal/conjugated polymer interfaces", *Appl. Phys. Lett.* Vol **67-18** (1995), 2705-2707.

[24] J. W. ALLEN, "Organic electroluminescence and competing technologies", *J. Luminescence*, Vol **60-61** (1994), 912-915.

[25] P. S. DAVIDS, Sh. M. KOGAN, I. D. PARKER and D. L. SMITH, "Charge injection in organic light-emitting diodes : Tunneling into low mobility materials", *Appl. Phys. Lett.* Vol **69-15** (1996), 2270-2272.

[26] P. R. EMTAGE, "Enhancement of metal to insulator tunneling by optical phonons", *J. Appl. Phys.* Vol **38 -4** (1967), 1820-1825.

[27] H. L. GOMES, D. M. TAYLOR and A. E. UNDERHILL, "Charge transport in poly(3-methylthiophene schottky barriers diodes", *Synth. Metal.* Vol **55-57** (1993), 4076-7081.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude et la réalisation de diodes électroluminescentes à couche active polymères conducteurs émettant dans le visible. Nous avons choisi les matériaux suivants pour la réalisation de ces diodes :

- les poly(N-alkylcarbazole) (PACZ) synthétisés par voie électrochimique au Laboratoire de Recherche sur les Polymères et Matériaux Electroactifs de Cergy Pontoise.
- le poly(3-octylthiophène) (P3OT) d'origine commerciale.

Nous avons mis au point les différentes étapes technologiques pour la réalisation de structures monocouches métal-polymère-métal : préparation des substrats de verre recouvert d'une couche conductrice et transparente d'ITO, dépôt des matériaux sous forme de films minces et réalisation de l'électrode supérieure. Deux méthodes de dépôt des polymères en films minces ont été utilisées :

- le dépôt à la tournette par évaporation d'une solution (les polymères étudiés sont substitués par une chaîne latérale alkyl et sont solubles dans les solvants organiques).
- le dépôt par évaporation sous vide des oligomères (cas du dimère du carbazole).

Nous avons également caractérisé les films réalisés : épaisseur, texture, conductivité et propriétés d'absorption et de photoluminescence. Les conductivités des matériaux sont différentes. Celle-ci est plus importante dans le poly(3-octylthiophène) suite à un dopage résiduel après synthèse. Les bandes interdites déduites des spectres d'absorption sont de 3.1 à 3.4 eV pour les PACZ et de 2 eV pour le P3OT.

Un effet redresseur est observé dans les caractéristiques courant-tension et une émission de lumière est détectée en polarisation directe pour des courants de polarisation

suffisamment élevés. Les spectres d'électroluminescence montrent une émission dans le bleu (470nm) pour les PACZ. A notre connaissance, ce résultat représente la première mise en évidence de l'électroluminescence dans des structures monocouches utilisant ces matériaux. Le P3OT de bande interdite plus faible émet dans le rouge-orangé (660nm). Les rendements et les luminances sont faibles (10^{-4} à 10^{-3} % ph/e⁻ et 0.5 cd/m² pour un courant de polarisation de 10mA) mais du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la littérature pour des structures similaires utilisant d'autres polymères conducteurs.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de transport de charges dans ces diodes, leur caractérisation en régime statique a été complétée par des études en fonction de différents paramètres pour le PBuC (épaisseur et température) et en régime dynamique pour le P3OT.

Dans le cas des structures ITO/PBuC/Al, le courant en polarisation directe correspond à un courant de trous limité par l'injection à l'interface ITO/polymère. A température ambiante et pour des températures plus élevées, les résultats s'interprètent à l'aide du modèle émission-diffusion Richardson-Schottky. Nous en déduisons la hauteur de barrière ITO/PBuC ($\phi_0=0.5\text{eV}$), la permittivité du polymère ($\epsilon_r=2.3$) et la mobilité des trous ($\mu=10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). En basses températures, le courant correspond à une émission en champ de type tunnel.

Dans le cas des diodes ITO-P3OT-In, le courant est limité par l'interface P3OT/In qui se comporte comme un contact Schottky. Nous déterminons les valeurs des barrières In/P3OT ($\phi_0=0.8\text{eV}$) et P3OT/In ($\phi_B=0.57\text{eV}$) ainsi que la densité de polarons ($N_A=3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$). La position du niveau de Fermi correspond à celle d'un semiconducteur de type P.

Les perspectives de ce travail sont les suivantes :

- l'amélioration des rendements d'émission et de la luminance des diodes. Ceci est possible grâce à l'utilisation de métaux à faible énergie d'extraction (Ca), de structures multicouches pour un meilleur confinement des porteurs et de mélanges de polymères (par exemple, mélanges PMMA-PBuC).

- la réalisation de diodes à partir de mélanges P3OT-PBuC. Ces structures doivent permettre une modification du spectre d'émission en fonction de la tension de polarisation. Nous avons effectué une première étude décrite dans l'annexe II.

- l'étude des phénomènes de dégradation des diodes et l'amélioration de leur durée de vie par encapsulation.

- la poursuite des caractérisations et l'étude d'autres matériaux, en particulier, des PACZ présentant une dispersion plus faible des longueurs de chaînes.

ANNEXES

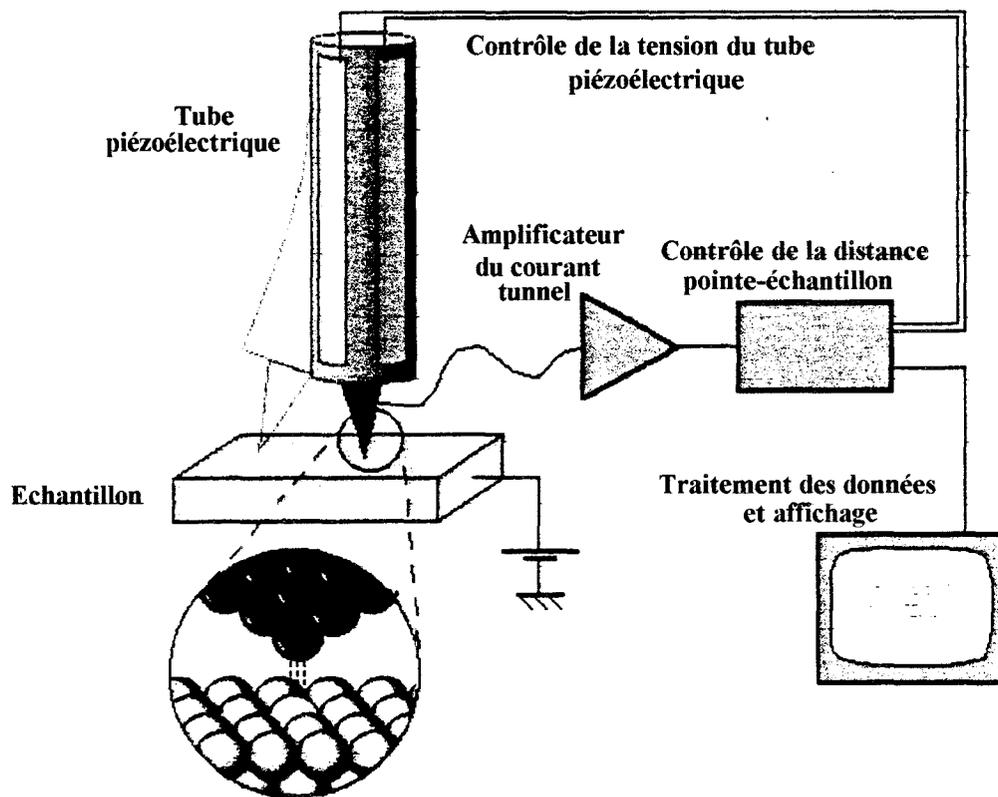


Figure I-1 : Schéma du dispositif STM et principe de fonctionnement

Annexe I

Microscope à sonde locale "Nanoscope" en mode (AFM)

Le microscope à sonde locale fonctionne selon le principe du déplacement d'un échantillon sous une pointe de mesure [1]. Ce déplacement s'effectue dans les trois dimensions et il est assuré par un cristal piézo-électrique. Différents modes de fonctionnement du microscope peuvent être utilisés :

- le mode STM (Scanning tunneling microscope) basé sur l'effet tunnel. En effet, lorsqu'on applique une tension entre la pointe métallique et la surface conductrice de l'échantillon, un courant tunnel est créé lorsque la distance entre la pointe et la surface est de quelques nanomètres. L'amplitude du courant est sensible à tout changement de la distance qui sépare la pointe de la surface et définit la résolution de l'appareil (résolution maximale $\approx 8\text{pm}$). Lorsque la pointe est balayée parallèlement à la surface, une donnée topographique est issue de la fluctuation du courant tunnel et de la variation de la distance entre la pointe et l'échantillon. Une image de la surface est alors obtenue à partir de ces données topographiques traitées par ordinateur. Un schéma du dispositif est donné figure I-1.

- le mode AFM contact (Atomic Force Microscopy) caractérisé par son capteur de force microscopique appelé "cantilever". Ce dernier est généralement formé d'une ou plusieurs couches de silicium ou de nitrure de silicium (100 à 500 μm de long et 0.5 à 5 μm d'épaisseur) et porte à son extrémité la pointe de mesure. Un piézo à déplacement très précis génère le mouvement nécessaire de l'échantillon par rapport à la pointe. En balayant le cantilever au dessus de la surface de l'échantillon et en enregistrant sa déflexion au moyen de la réflexion d'un faisceau laser, une topographie en trois dimensions de la surface est alors obtenue.

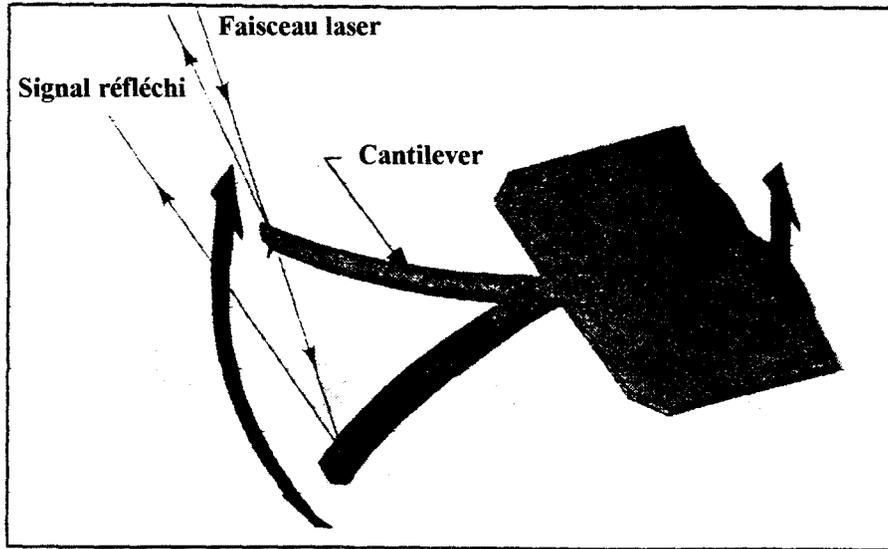


Figure I-2 : Schéma du cantilever d'AFM Tapping à l'air libre. Oscillation à l'amplitude de résonance

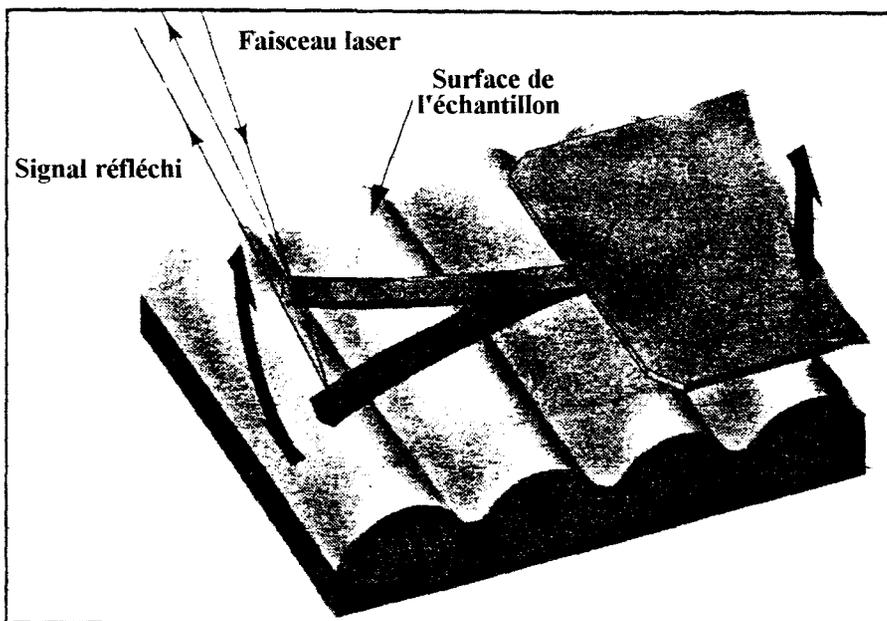


Figure I-3 : Schéma du cantilever d'AFM Tapping sur une surface d'échantillon. Mise en évidence de la réduction de l'amplitude d'oscillation et de la mesure de la déflexion

- le mode AFM Tapping [2] utilisé pour obtenir une haute résolution et éviter les forces de frictions destructives qui peuvent exister dans l'AFM contact. En effet, dans le mode Tapping, le cantilever est animé d'un mouvement d'oscillation près de sa fréquence de résonance et son balayage sur la surface de l'échantillon produit une réduction de l'amplitude de ces oscillations. Le contact de la pointe du cantilever avec la surface est alors intermittent et les forces de friction sur l'échantillon sont négligeables. Le contrôle du mouvement du cantilever est assuré comme dans le cas de l'AFM contact par la mesure de la réflexion d'un faisceau laser (figure I-2 et I-3).

C'est ce dernier mode de fonctionnement que nous avons utilisé pour caractériser l'état de surface des films de polymère conducteur. Les échantillons devant avoir une surface inférieure à 1cm^2 , nous avons choisi de déposer les films polymères sur des substrats de silicium cristallin recouverts d'une couche d'oxyde afin de faciliter le clivage. Les résultats sont obtenus sous forme d'une image de la surface de l'échantillon dans les trois directions et d'un profil de surface précisant sa rugosité sur un parcours donnée (cf chapitre II- figure II-13).

BIBLIOGRAPHIE

[1] D. VIRASSAMY, "Nanolithographie et caractérisation avec le microscope à sonde locale", D.E.A d'Electronique, Lille 1996.

[2] Nanoscope, Scanning Probe Microscope, Command Reference Manual, (1995).

Annexe II

Mélange de polymères conjugués P BuC-P3OT

Les buts recherchés à l'aide des mélanges de polymères "blends" sont les suivants :

- l'augmentation de l'efficacité quantique d'émission des diodes organiques. Ceci est possible en dispersant les molécules conjuguées responsables de l'émission dans une matrice isolante et transparente telle que, par exemple, le polyméthylmétacrylate (PMMA) [1-2-3].

- la modification du spectre d'émission. Dans ce cas, le polymère conjugué électroluminescent est mis en solution avec des composés actifs tels que des particules dopantes [4], fluorescentes [5] ou encore d'autres polymères électroluminescents. Les proportions du mélange permettent une modulation de la longueur d'onde émise ou, le cas échéant, d'assurer une émission de lumière blanche [6].

Nous avons, pour notre part, réalisé des mélanges des deux polymères étudiés P BuC et P3OT. Dans un premier temps, nous avons effectué des mesures de photoluminescences sur les mélanges en solution. Nous donnons figure II-1 les spectres de photoluminescence obtenus pour des proportions en poids de 50, 100 et 300% de P BuC dans le P3OT. Le solvant utilisé est le chloroforme.

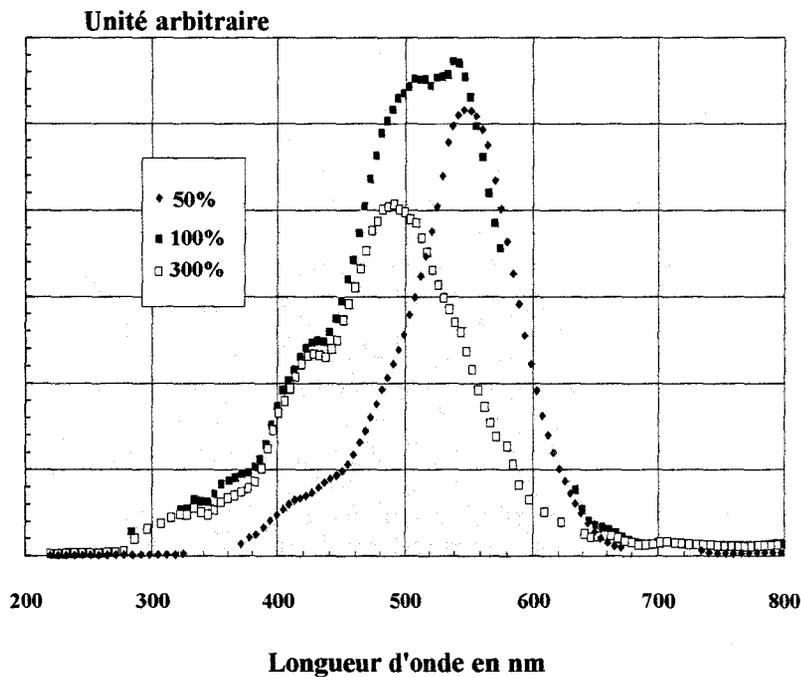
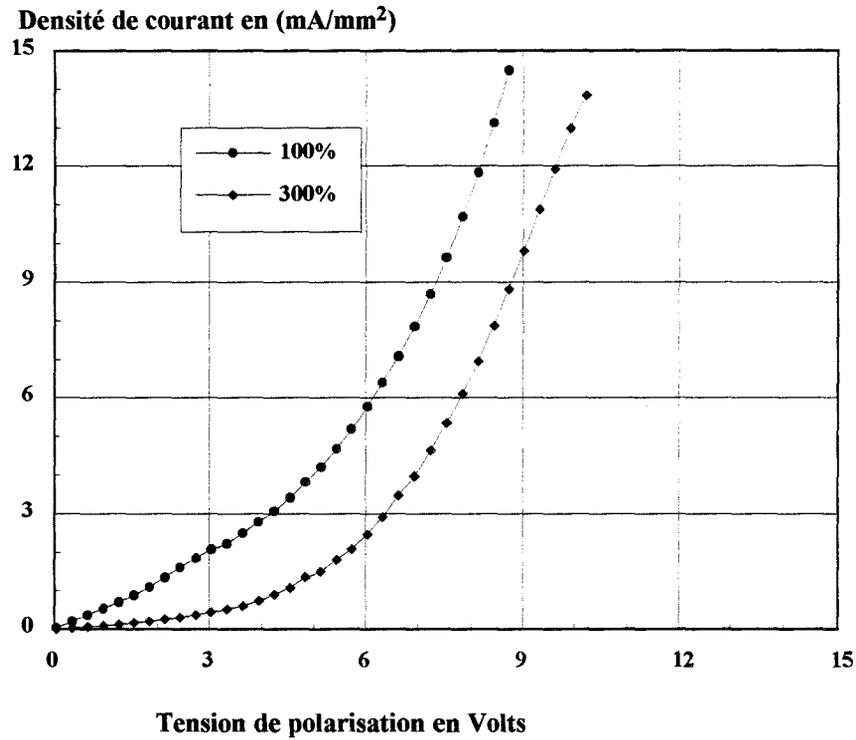


Figure II-1 : Spectre de photoluminescence de différents mélanges PBuC-P3OT en solution dans le chloroforme

Comme nous pouvons le constater, un déplacement du pic d'émission vers les longueurs d'ondes plus faibles apparaît lorsque la quantité de PBuC augmente dans le mélange. Ceci est cohérent avec les longueurs d'ondes d'émission des deux matériaux.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des diodes électroluminescentes à base des solutions du mélange (50% et 300%). Les structures réalisées sont du type ITO-mélange de polymères-Al. Nous reportons figure II-2 des exemples d'évolution de la densité de courant directe dans les diodes en fonction de la tension de polarisation.



*Figure II-3 : Caractéristiques J-V des diodes à base des mélanges
PBuC-P3OT 100% et 300%*

Les courants observés dans le cas des structures à base du mélange 50% semblent plus élevés que dans le cas du mélange à 100% et les tensions de fonctionnement légèrement moins importantes. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la conductivité du film avec la proportion de P3OT.

Enfin, nous donnons figure II-3 l'évolution du spectre d'électroluminescence d'une diode 300% en fonction de la tension de polarisation.

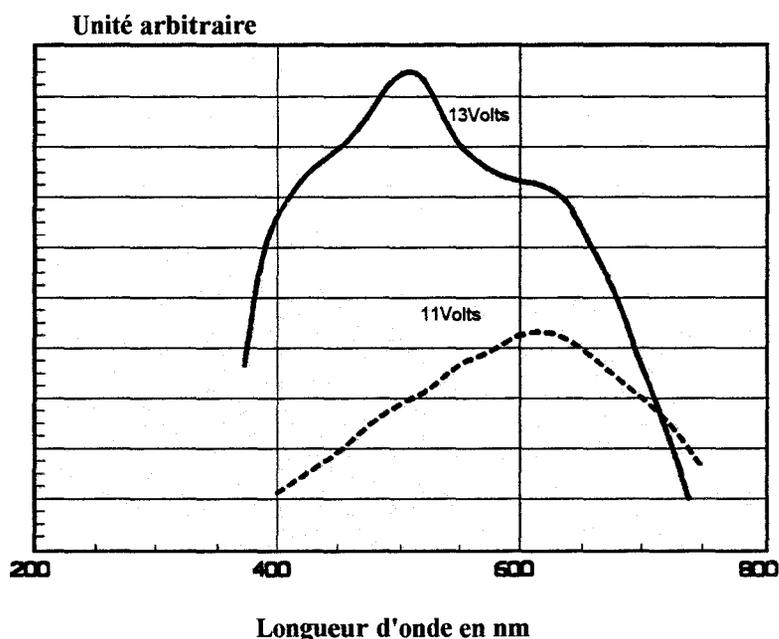


Figure II-3 : Spectre d'électroluminescence de la diode réalisée à partir d'un mélange PBuC-P3OT de 300% pour deux courants de polarisation.

Une évolution du spectre d'électroluminescence vers les longueurs d'onde plus faibles est observée lorsque le courant de polarisation de la diode augmente. Cet effet, également observé par ailleurs [7] s'interprète par une excitation dans un premier temps du matériau à faible bande interdite, puis, lorsque la polarisation électrique est suffisante, celle du matériau à bande interdite plus importante. Ces résultats restent en accord avec les tensions de fonctionnement des diodes aux PBuC et P3OT mais doivent être étudiés de manière systématique afin de rendre compte des phénomènes de transfert de charge pouvant se produire dans le film contenant des chaînes de P3OT et de PBuC.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. ZHANG, H. V. SEGGERN, B. KRAABEL, H. W. SCHMIDT, A. J. HEEGER, "Blue emission from polymer light-emitting diodes using non-conjugated polymer blends with air-stable electrodes", *Synth. Metal.* Vol **72** (1995), 185-188.
- [2] H. VESTWEBER, J. POMMEREHNE, R. SANDER, R. F. MAHRT, A. GREINER, W. HEITZ, H. BASSLER, "Majority carrier injection from ITO anodes into organic light-emitting diodes based upon polymer blends", *Synth. Metal.* Vol **68** (1995), 263-268.
- [3] M. GRANSTROM and O. INGANAS, "White light emission from a polymer blend light emitting diode", *Appl. Phys. Lett.* Vol **68- 2** (1996), 147-149.
- [4] C. HOSOKAWA, H. HIGASHI, H. NAKAMURA, et T. KUSUMOTO. "Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant", *Appl. Phys. Lett.* **67** (26) (1995), 3853-3855.
- [5] J. KIDO, K. HONGAWA, K. OKUYAMA et K. NAGAI. "White light emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes", *Appl. Phys. Lett.* **64** (7) (1994), 815-817.
- [6] K. YOSHINO and coll, "Electroluminescence in molecularly doped conducting polymer", *Synth. Metal.* Vol **71** (1995), 2111-2112.
- [7] M. BERGGREN, O. INGANAS, G. GUSTAFSSON and coll, "Controlling colour by voltage in polymer light emitting diodes", *Synth. Metal.* Vol **71** (1995), 2185-2186.

RESUME

Ce travail concerne la réalisation et la caractérisation de diodes électroluminescentes à couche active polymère conducteur : poly(N-alkylcarbazole) (PACZ) et poly(3-octylthiophène) (P3OT). Nous décrivons les étapes technologiques pour la réalisation de structures métal/polymère conducteur/métal. Les matériaux sont déposés en films minces (30 à 300nm) à la tournette (polymères solubles) et par dépôt sous vide (oligomères) sur des substrats de verre recouverts d'une couche conductrice et transparente d'ITO. Nous présentons différentes caractérisations de ces films : épaisseur, texture, conductivité, propriétés d'absorption et de photoluminescence.

Les caractérisations électriques des diodes sont effectuées en régime statique en fonction de différents paramètres (épaisseur, longueur des chaînes, température) et en régime dynamique. Les spectres d'électroluminescence montrent une émission dans le bleu (470nm) pour les PACZ. A notre connaissance, ce résultat représente la première mise en évidence de l'électroluminescence dans des structures monocouches utilisant ces matériaux. Le P3OT de bande interdite plus faible émet dans le rouge-orangé (660nm). Les rendements et les luminances sont faibles mais du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la littérature pour des structures similaires utilisant d'autres polymères conducteurs.

Pour les structures ITO/PACZ/Al, le courant en polarisation directe correspond à un courant de trous limité par l'injection à l'interface ITO/polymère. A température ambiante et pour des températures plus élevées, les résultats s'interprètent à l'aide du modèle émission-diffusion Richardson-Schottky. En basses températures, le courant correspond à une émission en champ de type tunnel. Dans le cas des diodes ITO/P3OT/Al, le courant est limité par l'interface P3OT/Al qui se comporte comme une diode Schottky. Pour chaque structure, nous déduisons différents paramètres et proposons un diagramme de bandes d'énergie.

Mots Clés

Polymères conducteurs

Poly(N-alkylcarbazole)

Poly(3-octylthiophène)

Diodes électroluminescentes organiques

Contact métal/polymère conducteur

Films minces

Conducting polymer

Poly(N-alkylcarbazole)

Poly(3-octylthiophene)

Organic light-emitting diodes

Metal/conducting polymer contact

Thin films

