



HAL
open science

Compréhension des pertes optiques et amélioration du contraste des OLEDs en architecture top-émission

Baptiste Caron

► **To cite this version:**

Baptiste Caron. Compréhension des pertes optiques et amélioration du contraste des OLEDs en architecture top-émission. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALT065 . tel-03205711

HAL Id: tel-03205711

<https://theses.hal.science/tel-03205711>

Submitted on 22 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Nanoélectronique & Nanotechnologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Baptiste CARON

Thèse dirigée par **Tony Maindron**

Et co-encadrée par **Etienne Quesnel**

préparée au sein du **LCEM du CEA-LETI**

dans l'**École Doctorale EEATS**

Compréhension des pertes optiques et amélioration du contraste des OLEDs en architecture top-émission

Thèse soutenue publiquement le **19/11/2020**,
devant le jury composé de :

Dr. Elisabeth BLANQUET

Directrice de recherche, CNRS-SIMAP – Examinatrice et
Présidente de Jury

Dr. Nathalie DESTOUCHES

Professeure des Universités, Institut Hubert Curien de St-
Etienne – Rapporteuse

Dr. Alexis FISHER

Professeur des Universités, Université Paris 13 – Rapporteur

Dr. Karim BOUZID

Ingénieur/Docteur, Institut Lafayette de Metz – Examineur

Dr. Tony MAIDRON

Chargé de recherche, CEA-LETI – Directeur de thèse

Dr. Etienne QUESNEL

Ingénieur/Docteur, CEA-LETI – Co-encadrant, membre invité



J'aimerais remercier toutes les personnes qui ont rendu ce travail possible ; en commençant par Tony Maindron et Étienne Quesnel pour m'avoir proposé ce sujet et leur accompagnement tout au long du travail. Vous m'avez permis de venir à bout du projet le plus difficile que j'ai eu à mener jusqu'à présent, je vous en suis très reconnaissant. Si cette thèse a vu le jour, c'est grâce également au soutien du CEA-LETI dans lequel j'ai eu la chance de travailler. C'est aussi grâce à la Direction Générale de l'Armement (DGA) qui a soutenu ce projet. J'aimerais remercier particulièrement Rose-Marie Sauvage, responsable nanotechnologie au sein de la DGA, pour son aide et son enthousiasme tout au long de mon travail. J'ai soutenu ma thèse le 19 novembre 2020 et je remercie Élisabeth Blanquet pour avoir accepté le rôle de présidente du jury, Nathalie Destouches et Alexis Fisher pour avoir rapporté ma thèse et enfin Karim Bouzid pour avoir accepté le rôle d'examineur.

Je tiens également à remercier pour leur aide tous les membres du LCEM et de l'ancien LVE. Merci à mes deux chefs de laboratoire Stéphanie Le Calvez et Stéphanie Gaugiran. Vous m'avez toutes les deux beaucoup aidé et je vous remercie d'avoir toujours eu mon intérêt à l'esprit quand j'avais du mal à avancer. C'est en grande partie grâce à vos encouragements que je suis arrivé au bout de ce travail, je vous en remercie. Merci Benoit pour tes conseils toujours à propos et encourageants. Tu m'as aidé autant grâce à tes compétences techniques qu'à ta philosophie du doctorat. Merci à toi Aurélien pour ton aide en salle blanche et ton humour qui égayait chaque jour au laboratoire (même si on m'a demandé d'éviter de trop t'encourager sur ce point...). Merci Sylvia, heureusement que tu étais à mes côtés pour surmonter les crashes, les pannes, les erreurs de masques, les morts subites du quartz, les pollutions de la BAG, les inhomogénéités d'épaisseur et bien sûr... les chutes de plaques en fin du processus ! Merci également à Myriam, Frédéric, Anis, Yann, Jeannet, Christophe, Pascale pour votre aide. Si cette thèse a pu obtenir des résultats intéressants, c'est aussi car un grand nombre de personnes m'ont aidé à étudier son potentiel sous de nombreux aspects. Merci à Nicolas Vaxelaire, Agathe André, Jean-Paul Barnes, Pierre Barritaut, Olivier Lartigue, Maryse Reymermier, Marianne Consonni. Merci également à François Templier, Stéphane Gétin et Salim Boutami pour votre aide précieuse dans la compréhension de la physique des OLEDs.

J'ai eu la chance de faire ma thèse dans un laboratoire plein de bonne humeur et d'énergie alors merci à ceux qui en sont la cause et que je n'ai pas cités plus haut ; mes co-thésards préférés : Marion, Nicolas D., Manuel, Clément, Erinni, Basile, Corentin et François (pour tes sages conseils de thésard expérimenté, un peu moins pour les coups dans la chaise, mais tu t'es rattrapé en me présentant Zuckerberg alors je te pardonne). Merci Clémence pour tant de choses ! Merci Simon, Nicolas C., la team GaN : Aurélien, Valentin, Sarah, Clément, Bastien et Thomas.

Merci aussi aux copains du Théâtre et du Kino qui m'ont aidé à me vider la tête. Et enfin si j'ai pu aller au bout de la thèse c'est grâce aux trois piliers de ma vie, les copains de Viroflay (étendu), la famille pour les encouragements et bien sûr Lucile pour ton soutien au quotidien pendant ces 4 ans. Sans un de ces piliers, je me serai écroulé à coup sûr, merci à vous du fond du cœur.

Baptiste

PS : merci également pour leur aide en filigrane et à leur insu à Gilles, Thomas, Hadrien & Mathieu, David & Raphaël, Lucas, Andrew, Tim, Raphaël, Dan, Julien, Aurélien & Guillaume, Florent & Adrien et Fabien.

Table des Matières

Table des Figures	5
Table des tableaux	13
Acronymes et Sigles	15
Introduction.....	17
Bibliographie	21

Chapitre 1

Les OLEDs en architecture top-émission : Etat de l'art des méthodes d'extraction et de l'amélioration du contraste.....	22
---	----

Introduction.....	23
1.1 Présentation de la technologie OLED	24
1.1.1 Généralités sur les OLEDs.....	24
1.1.2 Spécificités des OLEDs en architecture Top-émission.....	26
1.1.3 Le vieillissement des OLEDs top-émission	28
1.2 L'extraction de lumière dans les OLEDs top-émissions.....	30
1.2.1 Les sources de pertes optiques	30
1.2.2 Les méthodes d'extraction applicables aux OLEDs top-émissions	33
1.3 Amélioration du contraste des OLEDs top-émission	43
1.3.1 L'importance du contraste pour les écrans	43
1.3.2 Les méthodes pour améliorer le contraste des OLEDs top-émissions	44
1.3.3 Le cermet Ag:WO ₃	49
Conclusion	52
Bibliographie	53

Chapitre 2

Physique des modes de propagation de la lumière & méthodes expérimentales	60
Introduction.....	61
2.1 Les pertes optiques dans les OLEDs.....	62
2.1.1 L'approximation dipolaire	62
2.1.2 Émission à proximité d'une interface : réflexions et plasmons de surfaces.....	64
2.1.3 Émission dans une cavité : les modes guidés.....	67
2.1.4 L'OLED : l'analyse d'une cavité modale.....	68
2.2 Méthodes expérimentales.....	70
2.2.1 Optimisation de l'empilement : logiciel Setfos	70
2.2.2 Procédés de fabrication des empilements OLEDs	72
2.2.3 Outils de caractérisations des matériaux couches minces	74
2.2.4 Caractérisation électro-optique de dispositifs OLEDs.....	79
2.2.5 Étude du vieillissement des OLEDs.....	81
Conclusion	84
Bibliographie	85

Chapitre 3

L'extraction des modes de pertes optiques dans les OLEDs top-émissions.....	86
Introduction.....	87
3.1 Les cathodes Diélectriques / Métal / Diélectriques (DMD).....	88
3.1.1 Les cathodes DMD dans la littérature.....	88
3.1.2 DMD au sein d'un empilement OLED : Simulation	91
3.1.3 Réalisation expérimentale d'OLEDs DMD	94
3.1.4 Optimisation de la couche d'encapsulation de L'OLED de référence.....	96

3.2 Étude expérimentale des pertes optiques à l'aide de réseaux de Bragg	100
3.2.1 Principe de fonctionnement et paramètres principaux.....	101
3.2.2 Premier dispositif : OLED avec réseaux circulaires	105
3.2.3 Étude expérimentale des pertes optiques à l'aide de réseaux linéaires	120
Conclusion	133
Bibliographie	134

Chapitre 4

Les cathodes cermet Ag:WO ₃ pour l'amélioration du contraste des OLEDs.....	136
--	-----

Introduction.....	137
4.1 Étude matériau du cermet Ag:WO ₃	139
4.1.1 La morphologie du cermet Ag:WO ₃	139
4.1.2 Les propriétés électriques du cermet Ag:WO ₃	147
4.1.3 Les propriétés optiques du cermet Ag:WO ₃	150
4.2 Réalisation d'OLEDs avec cathode composite Ag:WO ₃	157
4.2.1 Optimisation de la structure par simulation	157
4.2.2 Étude expérimentale de structure OLEDs avec cathode Ag:WO ₃	158
4.2.3 Calcul du contraste des dispositifs OLEDs.....	162
4.2.4 Durée de vie du cermet et des dispositifs OLEDs.....	163
4.3 LES OLEDs bicouches Métal / Cermet.....	170
4.3.1 Étude de l'OLED avec cathode Métal/Cermet par la simulation	170
4.3.2 Étude expérimentale de l'OLED avec cathode Métal / Cermet	172
4.3.3 Calcul du contraste des dispositifs OLEDs Métal / Cermet	174
4.4 Perspectives pour l'utilisation du cermet	176
4.4.1 Le cermet pour des OLEDs bleues.....	176
4.4.2 Les propriétés du cermet dans l'infrarouge.....	177
Conclusion	179

References.....	181
Conclusion	182
Annexes	186
Annexe 1.1 : Sensibilité spectrale de l'œil et spectre solaire	187
Annexe 2.1 : Extrait du manuel d'utilisation du logiciel Setfos 5.0 (p 97 à 99).....	188
Annexe 3.1 : Étude des cathodes DMD sur verre par la simulation	190
Annexe 4.1 : Figure originale de l'étude ToF-SIMS.....	191
Annexe 4.2 : Figure originale de l'étude ToF-SIMS.....	192
Bibliographie	193

Table des Figures

Figure 1 : Ching Tang et Steven Van Slyke rejoignent le National Inventors Hall of Fame (2018) pour leur invention de la première OLED (Source: Kateeva) & présentation du téléviseur enroulable 4K de LG présenté lors de la conférence CES 2019 à las Vegas.	18
Figure 2 : (a) Microdisplay OLED de la société Microoled, (b) Lunettes de réalité augmentée de la marque EPSON, (c) Casque militaire Q-Sight par la société BAE	19
Figure 1-1 : Schéma explicatif du ratio de contraste (CR) d'une OLED possédant une luminance L_{OLED} , une réflectivité R et soumise à une luminosité ambiante L_{amb} .	23
Figure 1-2 : schéma d'un empilement OLED bottom-émission standard tel qu'utilisé aujourd'hui et diagramme de bande de l'empilement [1]	24
Figure 1-3 : Schéma de principe des OLEDs en architectures (a) bottom-émission (b) top-émission et (c) transparente.	26
Figure 1-4 : Impact de la progression des dégradations extrinsèques sur la surface émissive d'OLEDs blanches développées au CEA-LETI [10]	29
Figure 1-5 : Distribution de la partie réelle et imaginaire n & k de l'indice optique des différentes couches composant l'OLED pour une longueur d'onde de 520 nm. L'origine de l'échelle des abscisses est placée à l'interface entre l'anode et les matériaux organiques, car la lumière ne se propage pas au travers de l'anode métallique.	30
Figure 1-6 : (a) schéma d'un empilement OLED top-émission et sources de pertes et (b) répartition de l'énergie émise par une OLED top-émission rouge réalisés par Meerheim et al. [1] entre lumière émise (outcoupled), modes guidés et modes plasmons (Waveguided + Surface Plasmon), absorbé (absorption), pertes non radiatives et pertes électriques, en fonction de l'épaisseur de la couche émettrice (ETL thickness).	32
Figure 1-7 : (a) schéma de la structure OLED avec cathode HATCN/IZO proposée par Kim <i>et al.</i> , en 2014 [20] et [b] structure avec cathode tricouche proposée par Huang <i>et al.</i> [21]	34
Figure 1-8 : (a) TE-OLED avec capping layer [23], (b) structure d'hybridation Tamm-polariton sur TE-OLED [27] et (c) ajout d'une couche de diffusion en sortie de l'OLED [29].	35
Figure 1-9 : Descriptions des étapes technologiques de lithographie douce des OLEDs top-émission de (a) Wrzesniewski et al [37] (le schéma présenté est en réalité une OLED bottom-émission, mais le papier annonce avoir réalisé ce même procédé en top-émission en déposant les couches organiques entre le NOA et le verre) & (b) Liu et al [36]	36
Figure 1-10 : (a) OLED top-émission avec microlentilles déposées par évaporation thermique [37] et (b) OLED transparente avec microlentilles et microcônes déposés par évaporation thermique [38]	37
Figure 1-11 : procédé de report d'une couche de microlentilles sur une OLED top-émission par l'intermédiaire d'un capping layer proposé par Thomschke et al [39].	38

Figure 1-12 : Trois exemples d'OLEDs possédant une structuration complète de l'empilement, chaque structure est accompagnée d'un cliché AFM de la structuration du substrat avant dépôt de l'OLED. (a) Schéma de la structure réalisée par Park <i>et al.</i> [41], (b) schéma de la structure réalisée par Schwab <i>et al.</i> [42] et (c) schéma de la structure réalisée par Jin <i>et al.</i> [43].	39
Figure 1-13 : (a) Structure OLED comprenant une anode réfléchive sous forme de grille couplée à une cathode IZO [43] et (b) OLED comprenant une structuration 3D utilisant la forme du pixel pour améliorer l'extraction [44].	40
Figure 1-14 : Comparaison du contraste d'un écran LCD (Sony 75" X940E LCD TV) et OLED (Sony 77" A1E OLED TV) en fonction de la luminance ambiante [45]	44
Figure 1-15 : Schéma de principe de l'amélioration du contraste à l'aide d'un polariseur circulaire et d'une lame quart d'onde [1]	45
Figure 1-16 : Principe de fonctionnement d'un filtre interférentiel monocouche sur une OLED bottom-émission [45]	46
Figure 1-17 : (a) OLED top-émission verte avec une structure antireflet composée d'une alternance de LiF et de Cr. (b) spectres de réflectivités et (c) efficacité lumineuse comparée à une OLED sans antireflet ou avec un filtre polariseur [51].	46
Figure 1-18 : (a) schéma d'empilements OLEDs avec ou sans cathode cermet AlQ ₃ :Mg:Ag ou AlQ ₃ :Ag ainsi que (b) leurs spectres de réflexions respectifs [63].	47
Figure 1-19 : (a) Image TEM d'un échantillon de cermet Al:SiO préparé par co-évaporation thermique et (b) distribution de la taille des grains d'Al du même échantillon [60] . (c) Vue du dessus TEM d'une couche d'Ag:Alq ₃ 80:20 et (d) coupe TEM du même échantillon [61]	49
Figure 1-20 : (a) Cliché TEM d'un échantillon de cermet Al:SiO déposé à T=273K et pendant 120s, (b) distribution de taille des nanoparticules métalliques de ce même échantillon et (c) absorbance d'échantillons d'Al:SiO déposé à 273K en fonction du temps de dépôt [74].	50
Figure 2-1 : (a) Lignes de champ électrique d'un dipôle statique (b) Lignes de champ électrique pour une charge initialement au repos et accélérée d'une quantité Δv en un temps Δt [2]	63
Figure 2-2 : Émission de lumière par dipôle situé proche d'une interface pour (a) un dipôle parallèle à la surface (b) un dipôle perpendiculaire à la surface et (c) évolution du temps d'amortissement du dipôle en fonction de la distance de le séparant d'une interface entre le milieu 0 (air : n=1) et le milieu 1 (SiO : n=1,7 à 520nm). Ces résultats ont été obtenus à l'aide du logiciel de simulation Setfos, présenté en partie 2.2.1.	64
Figure 2-3 : Limite approximative de propagation des ondes évanescentes du champ proche d'un dipôle émettant de la lumière à une longueur d'onde λ	65
Figure 2-4 : Schémas représentant l'origine des pertes d'énergie d'un dipôle dû à des interactions de champ proche dans le cas (a) d'un diélectrique transparent (b) d'un diélectrique absorbant et (c) d'un métal. 66	66
Figure 2-5 : Bilan des modes pouvant être excités par un dipôle vertical ou horizontal dans une cavité optique	67
Figure 2-6 : Caractérisation d'une onde plane se propageant dans un multicouche et définition de l'indice effectif.	68

Figure 2-7 : Répartition en fonction de leur indice effectif des modes de propagations de la lumière dans une structure OLED de référence top-émission, pour des dipôles possédant une orientation verticale, horizontale avec la surface ou isotropes.	69
Figure 2-8 : Comportement d'une onde électromagnétique (E,B) au passage d'une interface entre un milieu 1 et 2 et relations de passage.	70
Figure 2-9 : Photographie d'un substrat Altis 200mm sur lequel a été déposé un empilement OLED & détails d'un champ OLED	72
Figure 2-10 : Photographie du bâti d'évaporation thermique Lesker à droite, reliée à la boîte à gant permettant l'entrée des plaques et le transfert vers le bâti de dépôt ALD à gauche.	73
Figure 2-11 : Schéma de principe d'une mesure XRR et exemple de courbe obtenue en variant l'angle d'incidence du faisceau.	75
Figure 2-12 : Schéma de principe d'une mesure d'ellipsométrie. Une onde électromagnétique polarisée circulairement est réfléchiée par l'échantillon à étudier. La modification de l'amplitude ψ ainsi que le déphasage Δ du champ E sont ensuite mesurés.	76
Figure 2-13 : (a) Schéma de principe de l'interaction d'un rayonnement X avec les plans atomiques [hkl] d'un cristal (b) configuration de mesure XRD Bragg-Brentano et (c) exemple de spectre XRD obtenu pour un matériau polycristallin [1]	77
Figure 2-14 : Schéma de principe d'une mesure XRD en configuration (a) GI-XRD et (b) in-plane	78
Figure 2-15 : Photographie du banc de mesure IVL utilisé pour mesurer les propriétés électro-optiques d'une OLED avec variation angulaire.	80
Figure 2-16 : Photographie du banc de réflectométrie utilisé au cours de cette thèse, composé d'un microscope, d'une caméra reliée à un ordinateur et d'une lampe halogène	81
Figure 2-17 : Photographie du banc de mesure DDV du laboratoire. Un ordinateur contrôle l'alimentation d'un générateur de tensions vers des boîtiers individuels isolés de la lumière ambiante. Chaque boîtier peut alimenter des OLEDs en courant tout en mesurant l'évolution de leur luminance à l'aide de capteurs (photographies K.Bouzid [11])	82
Figure 2-18 : Schéma représentatif de l'équipement permettant l'analyse par TOF-SIMS [13]	83
Figure 3-1 : Structures des OLEDs transparentes étudiées par (a) T.H. Yeh <i>et al.</i> [1] et (b) B. Tian <i>et al.</i> [2]	88
Figure 3-2 : Structure des OLEDs et courbes d'efficacités des OLEDs blanches top-émissions de (a) K.Bouzid <i>et al.</i> [3] et (b) Q.Huang <i>et al.</i> [4]	89
Figure 3-3 : Spectres SPR de films métalliques d'Au, de Cu, d'Ag et d'Al de 45nm d'épaisseur (20nm pour l'Al) déposés sur verre [16]	90
Figure 3-4 : Empilement et matériaux d'une OLED avec cathode WAW & spectre d'émission simulée de l'OLED en fonction de l'épaisseur de WO ₃ supérieur.	92
Figure 3-5 : (a) spectre d'émission simulée et (b) radiation du dipôle en fonction de n_{eff} d'une OLED de référence comparé avec une OLED à cathode WAW	93

Figure 3-6 : Caractérisations électro-optiques des OLEDs WAW, AW et de l’OLED de référence (a) caractéristique IV (b) spectre d’émission pour une densité de courant de 10mA/cm ²	95
Figure 3-7 : Schéma de l'empilement de la structure OLED de référence utilisée dans notre laboratoire et variation du spectre d'émission en fonction de l'épaisseur de SiO obtenu par simulation à l'aide du logiciel Setfos.	96
Figure 3-8 : Caractérisations électro-optiques des OLEDs avec épaisseur de SiO variable (a) caractéristique IV & (b) spectre d’émission pour une densité de courant de 10mA/cm ²	97
Figure 3-9 : OLED avec structuration diélectrique post-encapsulation de période P te que décrit dans le brevet de T.Maindron et al. [22]	101
Figure 3-10 : représentation schématique de la répartition énergétique des modes guidés (gauche) et des résonances plasmoniques (droite) au sein de la structure OLED	102
Figure 3-11 : Répartition de la radiation d’un dipôle en fonction de l’indice effectif pour l’OLED avec l’encapsulation SiO (25nm) / Al ₂ O ₃ (50nm) / SiO:Air (50nm), obtenu à l’aide du logiciel Setfos	103
Figure 3-12 : Schéma de principe du premier dispositif OLED structurée avec ouverture circulaire et réseaux circulaires	105
Figure 3-13 : (a) vue du dessus schématique du dispositif d'étude de mode avec 10 groupes de réseaux circulaires & représentation détaillée de l'architecture des groupes de réseaux circulaires vue du dessus (b) et vue en coupe (c).	106
Figure 54 : (a) Schéma en coupe d'une OLED avec structuration par groupe de réseau de l'électrode inférieure ; (b) et (c) vue du dessus de la structure avec une géométrie rectiligne ou circulaire des groupes de réseaux autour de la zone d'émission et (d) mesure de la radiance extraite en fonction de la distance au centre.	107
Figure 3-15 : Masques de photolithographies utilisés pour la réalisation du premier dispositif d’étude de mode	108
Figure 3-16 : Étapes technologiques de réalisation des dispositifs OLEDs avec réseaux circulaires et ouvertures circulaires	109
Figure 3-17 : Photographie au microscope optique des wafers après l'ouverture des zones d'émissions circulaires : (a) zone haute/droite de l'OLED et (b) ouverture circulaire avec un diamètre de 400 nm visé. Photographie au microscope optique des wafers après dépôts de l'empilement OLED (c) sous une tension de 3V avec la lampe du microscope et (d) sous une tension de 5V sans la lampe du microscope.	110
Figure 3-18 : Image MEB des réseaux après gravure et avant stripping pour différentes doses d'insolations	111
Figure 3-19 : Photographie de l’OLED avec ouverture circulaire et réseaux concentrique soumise à une tension de 4V (a), photographie au microscope optique d’une réseaux ouverture de 50 μm de diamètre pour une OLED soumise à une tension de 4V (b) et Images MEB de cette ouverture circulaire et des réseaux (c-d)	112
Figure 3-20 : Photographies du banc de caractérisation optique utilisé pour l'étude de l'extraction des modes de pertes. Il est constitué d'un ensemble PC + spectrophotomètre connecté par fibre optique au microscope. L'OLED est fixée sur un support individuel relié à un générateur de tension. L'OLED et son support sont attachés à un goniomètre lui-même fixé sur une platine de mouvement.	113

Figure 3-21 : Photographie au microscope des réseaux et de la zone de mesure du spectrophotomètre (tâche verte)	114
Figure 3-22 : Clichés au microscope de l'émission d'une ouverture circulaire d'une OLED de 400 μ m de diamètre entourés par des réseaux d'une période de 1 μ m, sans gap, pour plusieurs angles d'observations. L'OLED est alimentée par une tension de 4V.	114
Figure 3-23 : Cartographie du champ électromagnétique dans l'empilement OLED lors de l'émission de lumière par un dipôle obtenu par simulation FDTD. Pour une OLED ayant une cathode de 15 nm : (a) champ Ey et (b) champ Hy (b) & pour une OLED ayant une cathode de 30 nm : (c) champ Ey et (d) du champ Hy.	116
Figure 3-24 : Schéma de principe du premier dispositif OLED structurée avec réseaux circulaires et sans ouverture circulaire	117
Figure 3-25 : Photographie au microscope optique d'une OLED émissive sur toute sa surface et avec des réseaux circulaires, pour différents angles allant de 0 à 70° pour une tension de 4V.	117
Figure 3-26 : (a) radiance en fonction de l'angle mesuré par spectrophotométrie au niveau des réseaux ou en dehors des réseaux & (b) spectre d'émission mesuré à un angle de 10° sur les réseaux ou en dehors.	118
Figure 3-27 : Design du masque de photolithographie des réseaux linéaires.	120
Figure 3-28 : Structure des empilements OLEDs A, B, C & D utilisés pour la réalisation du deuxième dispositif d'étude mode avec réseaux linéaires.	121
Figure 3-29 : Clichés MEB de la surface des OLEDs, structurées à l'aide du masque des réseaux linéaires. L'épaisseur gravée de SiO est de 50nm (a) ou de 100nm (b)	122
Figure 3-30 : Luminance en fonction de la tension des OLEDs A,B,C et D avec la structure de référence et les quatre périodes de réseaux P = 0,9 ou 1 ou 1,18 μ m	123
Figure 3-31 : Définition de la nouvelle référence à partir d'une moyenne des références 1 et 2 avec un ratio de 50/50 pour les OLEDs A et B et de 23/77 pour les OLEDs C et D.	125
Figure 3-32 : Luminance en fonction de la tension des OLEDs A, B, C et D avec la structure de référence moyenne adaptée à la structure et les quatre périodes de réseaux P = 0,9 ou 1 ou 1,18 μ m	126
Figure 3-33 : Variation angulaire de la luminance des OLEDs A, B, C et D mesurés à l'aide du microspectrophotomètre en grossissement x10. La mesure est faite sur les réseaux de période P=1 μ m et comparée à une mesure hors des réseaux.	128
Figure 3-34 : Variation angulaire de la différence de luminance entre la mesure sur réseaux normée et la mesure sur la référence normée, pour les dispositifs A, B, C et D et pour des périodes de réseaux de 0,9 μ m, 1 μ m et 1,18 μ m	129
Figure 4-1 : Spectre de réflexion d'une OLED de référence (structure définie au chapitre 3) et spectre de photoluminescence (PL) normalisée de la molécule émettrice.	137
Figure 4-2 : Étude GI-XRD d'échantillons d'Ag:WO ₃ de 30nm d'épaisseur, déposés sur un substrat de silicium comparé aux pics XRD théoriques de l'Ag et du WO ₃ cristallins. Plusieurs ratios d'Ag sont étudiés : 80%, 70%, 60% et 30%.	140

-
- Figure 4-3 : (a) Schéma de la configuration Gi-XRD, (b) Spectres XRD normalisés des échantillons d'Ag:WO₃ de 30 nm d'épaisseur déposés sur silicium avec différents ratios d'Ag : 80%, 70%, 60% et (b) variation de L^* en fonction du ratio d'Ag : 40%, 50%, 60%, 70%, 80% et 90% et de la vitesse de dépôt d'Ag : 1A/s ou 0,5 A/s 141
- Figure 4-4 : variation de la taille moyenne des zones cristallines d'un échantillon de cermet avec un ratio d'Ag de 70% ($v_{Ag} = 0,1$ A/s & $v_{WO_3} = 0,42$ A/s) déposé sur substrat de silicium en fonction de l'épaisseur de la couche. 142
- Figure 4-5 : (a) Spectre XRD d'un échantillon de cermet Ag:WO₃ d'épaisseur 30 nm et de ratio d'Ag 70% ($v_{Ag} = 0,5$ A/s & $v_{WO_3} = 0,21$ A/s) selon deux configurations : GI-XRD et in-plane & (b) Représentation schématique des L^* accessibles en configurations Gi-XRD et In-plane et résultats obtenus pour l'échantillon d'épaisseur 30 nm et de ratio d'Ag 70%. 143
- Figure 4-6 : Images TEM et figures de diffraction des RX obtenues à l'aide de l'équipement TEM Tecnai OSIRIS de FEI, 200kV pour (a) une OLED de référence avec une cathode de 15 nm d'épaisseur d'Ag pur (b) une OLED avec une cathode cermet Ag:WO₃ de 15 nm d'épaisseur et un ratio d'Ag de 70 % et (c) Une OLED avec une cathode cermet Ag:WO₃ de 15 nm d'épaisseur et un ratio d'Ag de 50%. Pour plus d'informations sur ces dispositifs, se référer à la partie 4.2. 145
- Figure 4-7 : Cartographie EDX (ChemiSTEM™) (a) de la cathode cermet Ag:WO₃ de 15 nm d'épaisseur et de ratio d'Ag de 70 % et (c) de la cathode cermet Ag:WO₃ de 15 nm d'épaisseur et de ratio d'Ag de 50 %. Pour plus d'informations sur ces dispositifs, se référer à la partie 4.2. 146
- Figure 4-8 : Schéma bilan de trois couches de cermet Ag:WO₃ de 30 nm d'épaisseur et $v_{Ag} = 0,5$ A/s ; pour un ratio d'Ag de 50%, 70% et 90%. Les tailles moyennes des nanocristaux d'Ag sont données pour chaque couche. 147
- Figure 4-9 : Évolution de la résistance de feuille du cermet en fonction de son ratio d'Ag, pour des échantillons de 30 nm et pour deux vitesses de dépôts : 1 A/s et 0,5 A/s % ($v_{WO_3} = 0,21$ A/s ou $v_{WO_3} = 0,42$ A/s) 148
- Figure 4-10 : Variation de la résistance de feuille en fonction de l'épaisseur du cermet, déposé sur silicium ou sur verre pour un ratio d'Ag de 70 % ($v_{Ag} = 0,5$ A/s & $v_{WO_3} = 0,21$ A/s) 149
- Figure 4-11 : Évolution de l'absorption, la transmission et la réflexion de la lumière à travers une couche de cermet en fonction du ratio d'Ag, à une longueur d'onde de 525 nm. 150
- Figure 4-12 : Étude de la diffusion de la lumière au travers d'une couche de cermet de 30 nm d'épaisseur, déposé sur verre, avec un ratio d'Ag de 70% ($v_{Ag} = 0,5$ A/s et $v_{WO_3} = 0,21$ A/s) . 151
- Figure 4-13 : Spectre des indices optiques n (a) & k (b) et pour une longueur d'onde de 525 nm (c) du WO₃ pur, de l'Ag pur et du cermet Ag :WO₃ pour des ratios d'Ag de 90%, 80%, 70%, 60% et 30%, mesurés sur des échantillons de 30 nm d'épaisseur. 153
- Figure 4-14 : Comparaison de l'absorption, la transmission et la réflexion du cermet obtenues par expérimentation (cf.4.1.3.1) ou par simulation Setfos à partir des indices optiques n&k du cermet définis par ellipsométrie, en fonction du ratio d'Ag et à une longueur d'onde de 525 nm %, mesurés sur des échantillons de 30 nm d'épaisseur. 154
- Figure 4-15 : Comparaison de la transmission et de la réflexion du cermet obtenues par spectrophotométrie ou par simulation Setfos à partir des indices optiques n&k du cermet définis par ellipsométrie, en fonction de l'épaisseur d'Ag et à une longueur d'onde de 525 nm. 155
-

Figure 4-16 : Figure de mérite du cermet Ag:WO ₃ avec un ratio d'Ag de 70% déposé sur substrat de verre, en fonction de l'épaisseur déposée.	156
Figure 4-17 : (a) Structure de l'OLED de référence étudiée et simulation en fonction de la longueur d'onde de (b) la réflectivité et (c) l'émission du dispositif.	158
Figure 4-18 : Structures des OLEDs avec cathode Ag, cermet 70% ou cermet 50% et leurs caractéristiques IV mesurées à l'aide du banc de mesure courant/luminance/tension (cf. chapitre 2)	159
Figure 4-19 : Spectre de réflectivité des trois structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cermet 70% ou cermet 50%) comparé au spectre PL de l'émetteur	160
Figure 4-20 : Efficacité (a) et Luminance (b) des trois structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cermet 70% ou cermet 50%) en fonction de la tension.	161
Figure 4-21 : (a) Contraste des trois structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cermet 70% ou cermet 50%) en fonction de la luminance ambiante et (b) photographie sous microscope des OLEDs avec cathode Ag 100% ou Ag(70% :WO ₃) allumées et éteintes.	162
Figure 4-22 : Évolution de la luminance de l'OLED de référence et de l'OLED avec cathode cermet 70%, pour une luminance initiale de 10 000 cd/m ² et une densité de courant fixé à 58 mA/cm ² pour l'OLED cermet et 17 mA/cm ² pour l'OLED de référence	164
Figure 4-23 : temps de demi-vie des OLEDs de références ou cermet 70% en fonction de la luminance initiale des dispositifs et calculs du facteur d'accélération à l'aide de fit linéaire de la formule présenté en chapitre 2.	165
Figure 4-24 : Étude de la luminance à 9,5 mA/cm (a), 75,5 mA/cm (b) et 214 mA/cm (c) et la tension à 9,5 mA/cm (d), 75,5 mA/cm (e) et 214 mA/cm (f) des OLEDs avec cathode Ag et cathode cermet 70%.	166
Figure 4-25 : Étude TOF-SIMS (a) d'une OLED de référence vieillie ou non vieillie et (b) d'une OLED cermet 70% vieillie ou non vieillie	168
Figure 4-26 : Simulation à l'aide du logiciel Setfos de l'émission (b) et du spectre de réflectivité (c) d'une OLED de référence, de l'OLED cermet 60% et de l'OLED MC 60% dont la structure est présentée en (a)	171
Figure 4-27 : Structures des OLEDs de référence avec cathode Ag et OLED avec cathode MC 50% réalisées et caractéristiques IV correspondantes obtenus à l'aide du spectrophotomètre IVL.	172
Figure 4-28 : Spectre de réflectivité des deux structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cathode MC 50%) comparé au spectre PL de l'émetteur	173
Figure 4-29 : Efficacité (a) et luminance (b) en fonction de la tension des deux structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cathode MC 50%)	174
Figure 4-30 : Contraste des deux structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cathode MC 50%) en fonction de la luminance ambiante	174
Figure 4-31 : (a) Structure d'une OLED bleue de référence avec cathode Ag ou cathode cermet 70% de 15 nm, ainsi que (b) les spectres d'émissions et (c) de réflectivités des dispositifs, obtenus par simulation à l'aide du logiciel SETFOS.	177
Figure 4-32 : Spectre de réflectivité visible et IR d'une OLED de référence, d'une OLED avec une cathode cermet 50% et une avec une cathode 70%	178

Figure 1 : Spectre de la lumière ambiante créée par le soleil selon la norme D65	187
Figure 2 : Sensibilité spectrale de l'oeil humain	187
Figure 3 : (a) structure schématique du tricouche étudié à l'aide du logiciel SETFOS et (b) Transparence de la couche à 550 nm pour des épaisseurs de WO₃ variant de 0 à 200 nm.	190
Figure 4 : (a) structure du DMD optimisé (b) couche d'Ag seule sur verre et (c) le spectre de transparence obtenu par simulation de ces deux structures.	191
Figure 5 : Étude TOF-SIMS d'une OLED cermet 70% vieillie ou non vieillie, sans le décalage de 50 secondes ajouté dans le chapitre 4 partie 4.2.4.2	191
Figure 6 : Structure de l'OLED CM 60% et émission de l'OLED en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ag.	192

Table des tableaux

Tableau 1-1 : Liste des paramètres clefs de différents types de matériaux conducteurs et transparents utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans les dispositifs optoélectroniques organiques [7].	27
Tableau 1-2 : EQE records des différentes méthodes d'extractions applicables en architecture top-émission.	41
Tableau 2-1 : Récapitulatif des caractéristiques de dépôts utilisées pour l'optimisation de notre structure de référence par optimisation de l'épaisseur de SiO	74
Tableau 3-1 : Répartition de l'énergie émise par le dipôle dans les différents modes optiques en fonction de l'architecture de l'OLED : cathode WAW ou référence	93
Tableau 3-2 : Bilan des propriétés d'émissions des OLEDs avec cathode WAW et AW comparé à l'OLED de référence	94
Tableau 3-3 : Bilan des propriétés d'émissions des OLEDs avec différentes épaisseurs de SiO (25, 45, 65 et 85 nm)	98
Tableau 3-4: Calcul des périodes minimales et maximales permettant l'extraction des modes de l'empilement OLED pour une longueur d'onde de 525 nm	103
Tableau 3-5 : Périodes du réseau choisies et angles d'extraction théoriques associés à chaque mode	104
Tableau 3-6 : Récapitulatif des différentes valeurs de L_e , L_g et P implémentés dans le premier dispositif d'étude de mode	107
Tableau 3-7 : Luminance des OLEDs A, B, C et D pour une tension de 5V pour différentes périodes de structurations	124
Tableau 3-8 : Luminance des OLEDs A, B, C et D pour une tension de 5V comparés à la luminance de la référence moyenne adaptée à chaque structure A ,B, C et D	127
Tableau 3-9 : Angles d'extraction théorique des modes guidés d'indices effectifs 1,03 et 1,31 pour une longueur d'onde de 525nm	127
Tableau 3-10 : Comparaison des résultats d'extractions des modes théoriques et expérimentaux pour les différentes périodes de réseaux des OLEDs B et D	130
Tableau 4-1 : Bilan des ratios d'Ag et des vitesses de dépôt des échantillons de cermet étudiés dans Figure 4-2	139
Tableau 4-2 : Bilan des vitesses de dépositions des échantillons étudiés dans la Figure 4-3(b)	141
Tableau 4-3 : Bilan des ratios d'Ag et des vitesses de dépôt des échantillons de cermet étudiés dans Figure 4-13	152

Tableau 4-4 : Résumé des valeurs de luminances initiales L_0 et de temps de demi-vie T_{50} des OLEDs avec cathodes Ag ou cermet 70% pour trois densités de courant : $I = 9,5 \text{ mA/cm}^2$, $I = 75,5 \text{ mA/cm}^2$ & $I = 214 \text{ mA/cm}^2$. Le résultat du calcul du facteur d'accélération est également reporté. 164

Tableau 4-5 : Différence de tension à T_0 et dérive en tension de l'OLED de référence et de l'OLED cermet pour les densités de courant de 9,5 ; 75,5 et 214 mA/cm^2 167

Acronymes et Sigles

ALD	Dépôt par couche atomique (Atomic Layer deposition)
Cermet	Céramique-Métal
CMOS	Complementary Metal Oxide semiconductor
DMD	Diélectrique/Métal/Diélectrique
EBL	Couche de blocage des électrons
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EL	Couche émissive
EQE	Efficacité Quantique Externe
ETL	Couche de transport des électrons
FDTD	Calcul des différences finies dans le domaine temporel
FIB	Sonde Ionique Focalisée (Focused Ion Beam)
HBL	Couche de blocage des trous
HTL	Couche de transport des trous
IQE	Efficacité Quantique Interne
ITO	Oxyde d'Indium Etain
LCD	Ecran à Cristaux Liquides (Liquide Crista Display)
MEB	Microscope Electronique à Balayage
NOA	Norland Optical Adhésive
OLED	Diode électroluminescente organique (Organic Light Emitting Diode)
PDMS	Polydimethylsiloxane
PL	Photoluminescence
PV et OPV	Photovoltaïque et photovoltaïque organique
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
SPR	Résonance Plasmoniques de Surface
TCO	Oxyde Transparent Conducteur
TE	Transverses Electroniques
TEM	Microscopie électronique en transmission à balayage
TM	Transverses Magnétiques
TMA	Triméthyle d'aluminium
TOF-SIMS	Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy
WAW	WO ₃ /Ag/WO ₃
XRD	Diffraction aux Rayons X

Introduction

Introduction

L'électroluminescence des matériaux organiques est un sujet d'étude depuis les années 1960 grâce aux travaux de Pope et Helfrich [1] [2]. Mais ce n'est que dans les années 1980 que ce phénomène commence à intéresser les industriels grâce à la naissance de l'électronique organique [3]. L'apparition des techniques de dépôt couches minces par sublimation ou spin-coating permet de réaliser notamment des composants de type : transistors organiques [4] cellules photovoltaïques organiques [5] et diodes électroluminescentes organiques (OLED : Organic Light Emitting Diode). La première OLED fut créée par Tang et Van Slyke [6] en 1987. Depuis cette invention, les OLEDs n'ont cessé d'être étudiées et sont utilisées pour de nombreuses applications industrielles.



Figure 1 : Ching Tang et Steven Van Slyke rejoignent le National Inventors Hall of Fame (2018) pour leur invention de la première OLED (Source: Kateeva) & présentation du téléviseur enroulable 4K de LG présenté lors de la conférence CES 2019 à las Vegas.

Le premier écran OLED commercialisé est un autoradio de la marque Pioneer en 1987. Il s'agit d'un afficheur passif bicolore. En 1995, Kido *et al.* [7] crée la première OLED multicolore blanche, puis en 1999 Wang *et al.* [8] montre qu'il est également possible de réaliser des OLEDs blanches à base de polymère (PLED). Le fait de pouvoir réaliser des OLEDs multicolores ouvre la voie à son utilisation pour n'importe quel type d'écran. C'est l'entreprise Sony qui commercialise le premier téléviseur OLED en 2007 avec le XEL-1 [9], suivie en 2013 par LG et son téléviseur OLED Full HD. Samsung s'intéresse également de près à cette technologie en incorporant des écrans OLEDs à ses smartphones. De nos jours, le marché des OLEDs est principalement porté par ces deux dernières entreprises. Plusieurs millions de téléviseurs OLED ont été vendus par LG et plusieurs centaines de smartphones avec écrans OLEDs ont été

vendus par Samsung. Depuis quelques années, la faculté qu'ont les OLEDs à pouvoir être déposées sur des substrats flexibles et transparents a été étudiée activement, ouvrant la porte à de nouvelles applications. Samsung propose des écrans aux bords incurvés depuis le Galaxy S6 Edge, LG a montré le premier écran 4K enrollable au cours du CES 2019 (cf. Figure 1) et la société Lenovo développe également des smartphones pliables permettant de passer d'une utilisation classique à une utilisation tablette [10].

La technologie OLED possède de nombreux avantages par rapport aux technologies concurrentes LCD et LED. Tout d'abord, les écrans OLEDs émettent la lumière directement au niveau des pixels et ne nécessitent pas de rétroéclairage contrairement aux écrans LCD. Cela permet d'améliorer la qualité de l'image en termes de couleur, de contraste et d'angle de vue, mais cela permet surtout de créer des écrans plus compacts et plus légers. Cet avantage est renforcé par le fait que la technologie OLED est une technologie de type couches minces. Le premier écran OLED commercialisé par LG en 2013 ne dépassait pas les 4 mm d'épaisseur pour 3,5 kg [11]. L'aspect compact et robuste des OLEDs ainsi que la possibilité de fabriquer l'écran sur tous types de supports (flexible, conformable, transparent) les rendent particulièrement adaptées aux utilisations en systèmes nomades.

Les techniques de dépôt couches minces confèrent un autre avantage aux OLEDs, elles peuvent profiter du développement des technologies de la microélectronique en étant déposées directement sur des matrices d'adressages C-MOS, dont les dimensions des pixels peuvent atteindre quelques μm^2 . Cela permet de faire des écrans à haute définition, mais de petite taille aussi appelés microdisplays. Un exemple de microdisplay développé par la société Microoled est montré en Figure 2-a. Ces petits écrans sont utilisés dans les viseurs des appareils photos, mais sont également très intéressants pour les dispositifs de réalité augmentée et les systèmes proches de l'œil (Near to eye) puisqu'ils sont suffisamment petits et légers pour tenir dans une branche de lunette ou dans un casque d'aviation militaire comme montré en Figure 2-b et Figure 2-c.



Figure 2 : (a) Microdisplay OLED de la société Microoled, (b) Lunettes de réalité augmentée de la marque EPSON, (c) Casque militaire Q-Sight par la société BAE

Néanmoins, la technologie OLED possède trois limitations majeures : les matériaux organiques restent chers et difficiles à produire en grand volume, ils ont également tendance à se dégrader avec le temps et enfin ils ne permettent pas aux OLEDs d'atteindre efficacement des luminances élevées.

Ce dernier point est particulièrement problématique pour des applications en dispositifs nomades. En effet, ces systèmes sont destinés à être utilisés en extérieur et leur luminance doit donc être suffisamment forte pour contraster avec la luminosité ambiante. De plus, ces systèmes nomades doivent être efficaces et donc peu consommateurs en énergie afin de ne pas nécessiter un poids de batterie trop important.

C'est à cette problématique que nous nous intéresserons au cours de cette thèse. Il existe plusieurs approches pour y répondre. La première consiste à améliorer le contraste du dispositif en empêchant les réflexions intempestives de la lumière ambiante. La deuxième consiste à améliorer la luminance de l'OLED en mettant en place des méthodes d'extraction permettant de récupérer la lumière perdue du dispositif. En effet, environ 80% de la lumière émise au sein de l'OLED n'est pas extraite du dispositif, mais est perdue par effet de guidage optique, de résonances plasmoniques ou d'absorption. Un grand nombre de méthodes a déjà été essayées, mais malheureusement la majorité de cette énergie perdue n'est toujours pas récupérable à ce jour.

Dans le chapitre 1 de ce manuscrit, nous présenterons le fonctionnement général des OLEDs top-émission (l'architecture adaptée pour réaliser des écrans), ainsi que les différentes sources de pertes de lumière à l'origine des mauvaises efficacités. Puis, un état de l'art des techniques d'extraction et des efficacités records atteintes sera dressé. Enfin, nous nous intéresserons aux techniques d'amélioration du contraste des OLEDs par réduction de la réflectivité de la lumière ambiante des écrans.

Dans le chapitre 2, nous décrirons en détail la physique de la propagation de lumière depuis son émission dans l'OLED jusqu'à son extraction afin de clarifier les différents phénomènes influençant son comportement. Nous présenterons également les différents outils qui nous ont permis de réaliser et de caractériser expérimentalement nos dispositifs OLEDs.

Dans le chapitre 3, nous nous attacherons à la compréhension des phénomènes de l'optique des OLEDs à l'aide de l'exemple des cathodes diélectrique/métal/diélectrique. Puis nous proposerons un moyen d'améliorer cette compréhension en réalisant un dispositif d'étude de modes à l'aide d'une structuration de surface, dont l'objectif est de mesurer expérimentalement les différentes sources de pertes optiques d'une structure OLED.

Enfin dans le chapitre 4, nous discuterons du remplacement de la cathode métallique classique des OLEDs dont la forte réflectivité détériore le contraste des écrans. Nous proposons de la remplacer par une cathode composée d'argent (Ag) et d'oxyde de tungstène (WO_3). Les propriétés structurales, électriques et optiques de ce cermet (céramique-métal) Ag: WO_3 seront étudiées, puis des OLEDs avec une cathode cermet Ag : WO_3 seront réalisées et comparées à des dispositifs de référence. L'absorption du cermet couplé à l'effet cavité de l'OLED a permis de limiter fortement les réflexions dues à la luminosité ambiante et donc d'augmenter significativement le contraste de nos OLEDs top-émission.

Bibliographie

- [1] M. Pope, H. P. Kallmann, et P. Magnante, « Electroluminescence in Organic Crystals », *J.Chem.Phys.*, vol. 38, n° 8, p. 2042-2043, avr. 1963.
- [2] W. Helfrich et W. G. Schneider, « Recombination Radiation in Anthracene Crystals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 14, n° 7, p. 229-231, févr. 1965, doi: 10.1103/PhysRevLett.14.229.
- [3] M. Pope, « Charge-transfer exciton and ionic levels in organic crystals », *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 17, n° 1, p. 233-240, mars 2007, doi: 10.1002/polc.5070170121.
- [4] H. Koezuka, A. Tsumura, et T. Ando, « Field-effect transistor with polythiophene thin film », *Synth. Met.*, vol. 18, n° 1-3, p. 699-704, févr. 1987, doi: 10.1016/0379-6779(87)90964-7.
- [5] C. W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, n° 2, p. 183-185, janv. 1986, doi: 10.1063/1.96937.
- [6] C. W. Tang et S. A. VanSlyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 12, p. 913-915, sept. 1987, doi: 10.1063/1.98799.
- [7] J. Kido, M. Kimura, et K. Nagai, « Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device », *Science*, vol. 267, n° 5202, p. 1332-1334, mars 1995, doi: 10.1126/science.267.5202.1332.
- [8] Y. Z. Wang, R. G. Sun, F. Meghdadi, G. Leising, et A. J. Epstein, « Multicolor multilayer light-emitting devices based on pyridine-containing conjugated polymers and para-sexiphenyl oligomer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 24, p. 3613-3615, juin 1999, doi: 10.1063/1.123198.
- [9] « Site d'OLED-info ». <http://www.oled-info.com/sony-xel-1>.
- [10] « Site de Sciences & Avenir ». <https://www.sciencesetavenir.fr/high-tech/reseaux-ettelecoms/>.
- [11] « LG will start shipping OLED TVs on Feb 18, already topped 100 pre-orders | OLED-Info ». <https://www.oled-info.com/>.

1

Les OLEDs en architecture top-émission : Etat de l'art des méthodes d'extraction et de l'amélioration du contraste

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'état de l'art scientifique sur notre problématique : améliorer l'émission des OLEDs en architecture top-émission par une augmentation de l'extraction lumineuse ou par une amélioration du contraste.

Tout d'abord, nous détaillerons le fonctionnement des dispositifs OLEDs, les paramètres à prendre en compte pour leur conception, les spécificités des OLEDs en architecture top-émission et enfin les contraintes de vieillissement de ces dispositifs.

Puis, nous nous intéresserons aux deux facteurs qui sont en grande partie responsables des propriétés d'émission des OLEDs :

- **L'extraction de lumière** : Environ 80% de la lumière émise au sein d'une OLED est perdue dans le dispositif. Les pertes sont dues majoritairement aux modes guidés et aux résonances plasmoniques de la structure OLED. Il est possible d'améliorer l'extraction en modifiant l'empilement ou en le structurant. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les meilleurs résultats d'extraction lumineuse atteints par des OLEDs en architecture top-émission.
- **Le contraste du dispositif** : Toutes les OLEDs réfléchissent une partie de la lumière ambiante. Si l'OLED est trop réfléchissante, une bonne extraction de lumière ne sera pas suffisante, car l'utilisateur sera gêné par des réflexions intempestives. Idéalement, il faut obtenir conjointement la meilleure émission et la plus faible réflectivité possibles. Ce compromis est représenté par un paramètre : le ratio de contraste (CR), qui s'exprime selon l'équation donnée en Figure 1-1 [1]. Elle dépend de la luminance de l'OLED L_{oled} , de sa réflectivité R et de la luminosité ambiante L_{amb} . Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous observerons quels sont les moyens existants pour réduire le contraste des OLEDs en architecture top-émission.

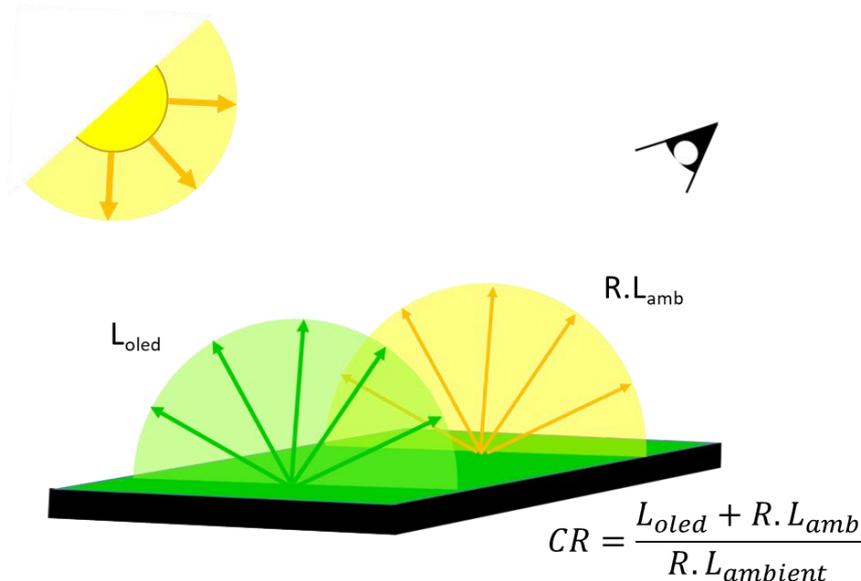


Figure 1-1 : Schéma explicatif du ratio de contraste (CR) d'une OLED possédant une luminance L_{OLED} , une réflectivité R et soumise à une luminosité ambiante L_{amb} .

1.1 Présentation de la technologie OLED

1.1.1 Généralités sur les OLEDs

Le principe théorique à la base du fonctionnement des OLEDs est le suivant. Certaines molécules organiques peuvent transformer l'énergie libérée par la recombinaison d'une paire électron/trou en radiation électromagnétique. La structure OLED la plus simple est une couche organique émettrice de lumière entourée par deux électrodes auxquelles on applique un potentiel. Des charges sont créées et se recombinent au sein de la couche organique en émettant de la lumière [2].

Au fur et à mesure de l'évolution de la technologie OLEDs, des structures plus complexes ont vu le jour. L'empilement présenté en Figure 1-2 [2] est un exemple de structure usuelle d'OLED en architecture bottom-émission. Un ensemble de couches est déposé sur un substrat transparent ou opaque, par dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou par voie liquide [3] [4].

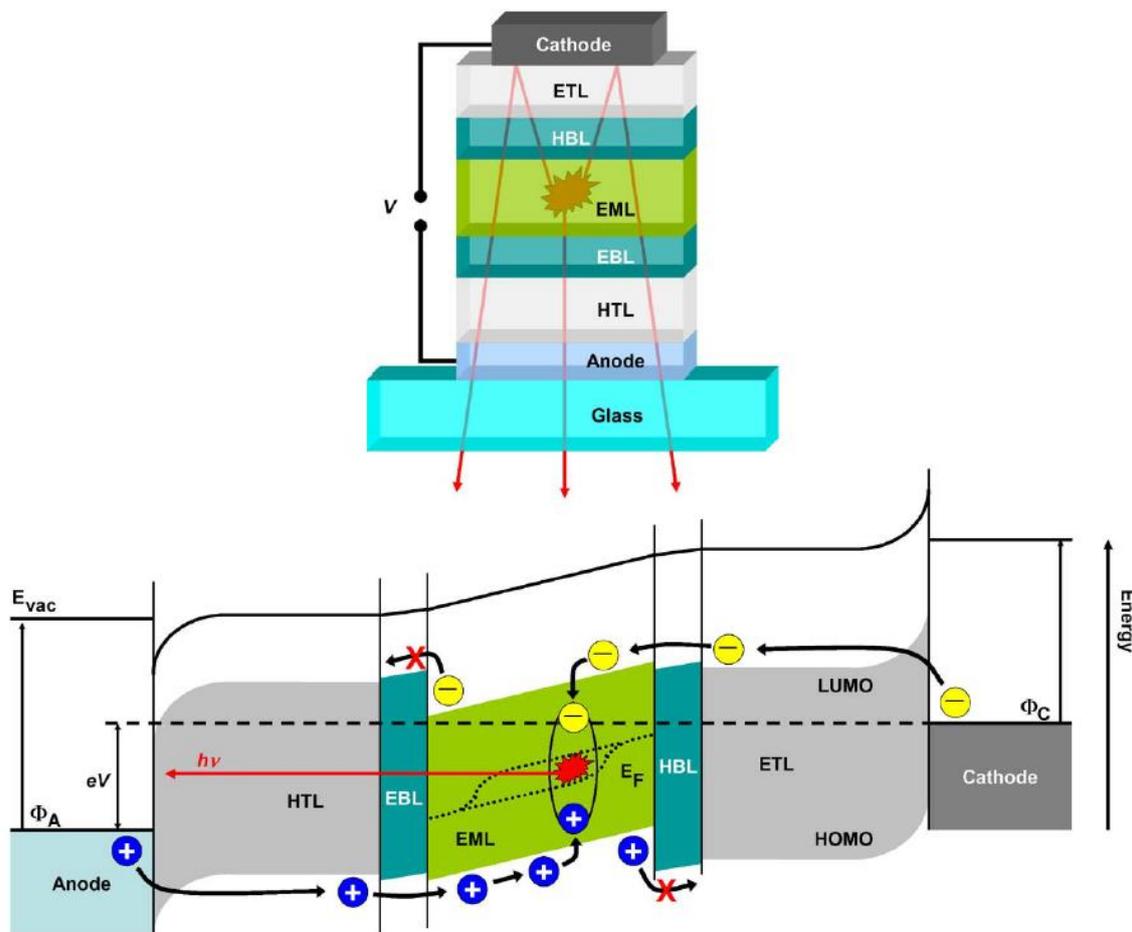


Figure 1-2 : schéma d'un empilement OLED bottom-émission standard tel qu'utilisé aujourd'hui et diagramme de bande de l'empilement [1]

Dans le cas d'une OLED en architecture bottom-émission en fonctionnement directe, l'empilement standard est le suivant.

- Une anode semi-transparente et une cathode réfléchissante permettent respectivement l'injection des trous et des électrons dans la structure lorsqu'ils sont soumis à une tension électrique.
- Les charges se déplacent ensuite dans l'empilement comme décrit dans le diagramme de bande de la Figure 1-2. Les trous suivent la direction du champ électrique au sein des orbitales moléculaires HOMO, tandis que les électrons se déplacent en sens inverse dans les orbitales moléculaires LUMO.
- Les charges sont acheminées jusqu'à la couche émettrice EML (Emission Layer) par l'intermédiaire de la couche de transport des trous HTL (Hole Transport Layer) et la couche de transport des électrons ETL (Electron Transport Layer).
- Ils se recombinent ensuite sous forme d'excitons qui émettent de la lumière lorsque la molécule excitée retourne à son état fondamental.
- Les couches bloqueuses d'électrons (EBL) et bloqueuses de trous (HBL) permettent de forcer les charges à se recombiner au sein de la couche émissive [2].
- La lumière est ensuite extraite du dispositif à travers l'anode et le substrat de verre.

Dans certaines structures, des couches d'injection sont également ajoutées entre les électrodes et les couches organiques afin de faciliter l'injection des charges dans le dispositif. Il est à noter qu'en pratique, une couche peut avoir plusieurs rôles [5]. Les couches organiques peuvent être constituées de petites molécules sublimées ou de longues chaînes polymères déposées par voie liquide. Cependant, ces dernières sont moins facilement synthétisables. Elles ne permettent également pas d'empiler un nombre important de couches, chacune des couches doit donc remplir plusieurs rôles. C'est pour cela qu'en général, des petites molécules sont utilisées.

Les performances d'une OLED sont mesurées à l'aide de l'efficacité quantique externe (EQE). Cette valeur représente le nombre de photons émis par l'OLED par rapport au nombre de charges injectées dans l'empilement [6] [7]. L'EQE dépend de l'efficacité quantique interne (IQE) et de l'efficacité d'extraction (η_{out}), elle s'exprime selon l'équation suivante :

$$EQE = IQE * \eta_{out}$$

$$et \quad IQE = \gamma * \eta_{s/t} * q$$

Dans cette équation, γ est le facteur d'équilibre des charges. Il représente le pourcentage de charge se recombinant dans le matériau émetteur. Ce facteur peut être très proche de 100% dans une structure multicouche optimisée tel que présentée dans la Figure 1-2 [8]. Le paramètre $\eta_{s/t}$ est le ratio d'excitons se recombinant dans un état singulet et non dans un état triplet. Les recombinaisons depuis des états singulets étant les seules recombinaisons radiatives [6]. Pour des molécules fluorescentes, $\eta_{s/t}$ est limité à 25%. Cependant, il est

possible d'atteindre $\eta_{s/t} = 100\%$ lorsque l'on utilise des molécules phosphorescentes [9]. C'est pour cette raison que les émetteurs phosphorescents sont privilégiés pour l'OLED. Le facteur q est l'efficacité quantique radiative, il représente l'efficacité avec laquelle l'énergie de désexcitation de l'exciton sera transformée en rayonnement électromagnétique. Et enfin η_{out} est l'efficacité d'extraction, le pourcentage d'énergie lumineuse extrait du dispositif. Ces deux derniers paramètres, q et η_{out} , dépendent de l'empilement OLED et sont les deux seuls paramètres encore très inférieurs à 100% [7]. À ce jour, le facteur $q \cdot \eta_{out}$ d'une OLED classique sans structure d'extraction est de 20%. Afin d'améliorer l'EQE d'une OLED, ce sont sur ces deux paramètres qu'il faut agir. La première partie du chapitre 2 sera consacrée à la compréhension théorique de ces mécanismes de pertes.

1.1.2 Spécificités des OLEDs en architecture Top-émission

Il existe trois types d'OLEDs usuellement utilisées, présentées en Figure 1-3.

- Les OLEDs en architecture bottom-émission émettent de la lumière à travers leur substrat. Celui-ci est en général du verre ou un substrat polymère plastique (PET, PEN...) sur lequel une électrode transparente est déposée. L'électrode supérieure est opaque et réfléchissante.
- Les OLEDs en architecture top-émission émettent la lumière à l'opposé de leur substrat. Cela implique que l'électrode supérieure doit être transparente ou semi-transparente.
- Les OLEDs transparentes sont une combinaison des architectures bottom et top-émissions.

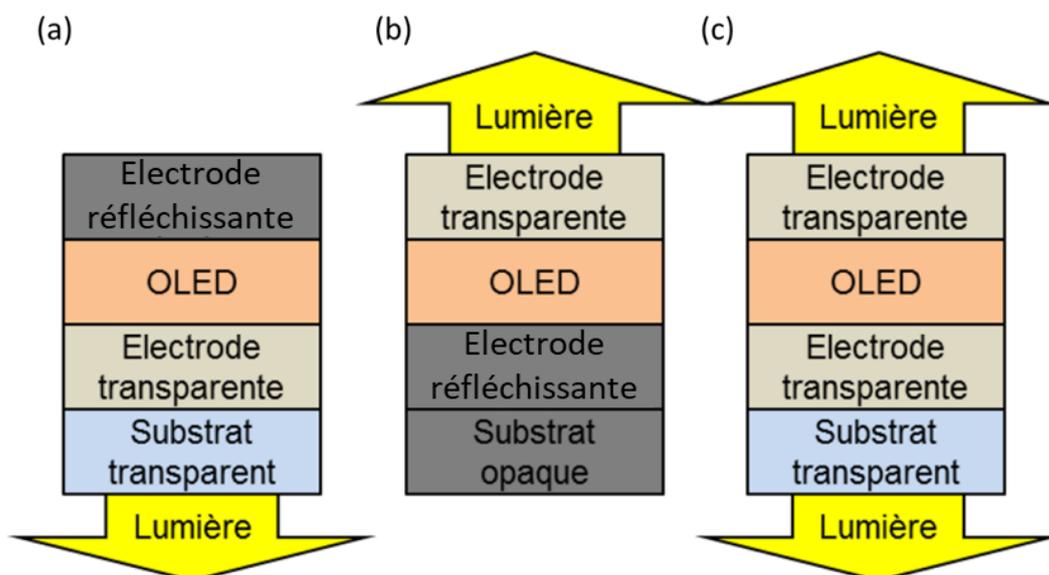


Figure 1-3 : Schéma de principe des OLEDs en architectures (a) bottom-émission (b) top-émission et (c) transparente.

Tout au long de ce travail de thèse et de manière générale dans notre laboratoire, nous utilisons des OLEDs en architecture top-émission. L'architecture top-émission possède un avantage sur les architectures bottom-émission ou transparente. En effet, étant donné que son substrat ne nécessite pas d'être transparent, il est possible de déposer l'empilement sur un circuit d'adressage (matrice active) de type CMOS (Complementary Metal Oxide semiconductor). Cela permet ainsi de créer une pixellisation de l'adressage électrique directement sous l'OLED, c'est-à-dire de créer un écran avec matrice active. C'est pour cette raison que les OLEDs en architecture top-émission sont en général utilisées pour l'affichage, tandis que le bottom-émission est limité à l'éclairage.

Type	Material	Transparency ^a (%)	Sheet resistance ^a (Ω/\square)	Compatibility with flexible substrate	Use as top electrode	Stability
Doped metal oxide	Indium-tin oxide	80 to 95	10 to 50	No	Difficult (sputtering damage, high temperature process)	Good
	ZnO:Al	80 to 95	10 to 100	No	Difficult (sputtering damage, high temperature process)	Poor stability when they are ultrathin ²⁴
Thin metal layer	Thin metal layers	40 to 60	1 to 80	Yes	Yes	Depend on metal material
	Dielectric/metal/dielectric multilayers	70 to 85	1 to 80	Yes	Yes	Unknown
	Metal grids	~80	6 to 50	Yes	Difficult (patterning issue)	Unknown
Transparent conductive polymer	Poly(3,4-ethylene dioxythiophene): polystyrene sulfonic acid	75 to 90	50 to 1000	Yes	Yes	Degrade under humidity, high temperature, and UV exposure ^{25,27}
Nanoscale material	Graphene	60 to 95 90, 97.4 ⁴⁷	100 to 3000 30, 125 ⁴⁷	Yes	Difficult (complicated process)	Unknown
	Carbon nanotube	50 to 95	20 to 1000	Yes	Difficult (complicated process)	Unknown
	Ag nanowire	70 to 90	5 to 200	Yes	Yes	Corrode through chemical reaction, such as oxidation and sulfidation ^{38,49}

^aTransparency and sheet resistance values are obtained from the same references as listed in Fig. 2.

Tableau 1-1 : Liste des paramètres clés de différents types de matériaux conducteurs et transparents utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans les dispositifs optoélectroniques organiques [7].

Ce type d'architecture est cependant contraignante. Les matériaux organiques ne peuvent supporter des températures supérieures à 100°. Or les cathodes semi-transparentes usuellement utilisées en optoélectronique nécessitent de hautes températures de dépôts. C'est le cas de l'ITO, par exemple, qui doit être déposé à une température de 300°C pour avoir de bonnes propriétés de conductivité et de transparence [10]. De plus, les matériaux organiques ne supportent pas le procédé de dépôt par pulvérisation cathodique nécessaire pour l'élaboration de l'ITO [11]. Dans une architecture top-émission, l'électrode semi-transparente étant déposée après les couches organiques (cf. Figure 1-3), il n'est pas possible d'utiliser ce type de matériaux. Il est à noter que ces processus sont également un problème pour le bottom-émission si le substrat utilisé est un substrat flexible qui sera lui aussi sensible aux fortes températures [10].

Dans leurs travaux, Cao et al [10] présentent les différents types d'électrodes utilisables en optoélectronique ainsi que leurs qualités et défauts respectifs. Leurs résultats sont donnés dans le Tableau 1-1. Les oxydes de métaux dopés, dont fait partie l'ITO, ne sont pas utilisables tels quels étant donné leur température de dépôt et la forte énergie du dépôt par pulvérisation cathodique. Les polymères transparents conducteurs peuvent être utilisés, mais leur conductivité n'est pas bonne et des problèmes de stabilité sont toujours à déplorer. Les matériaux nanométriques tels que le graphène, les nanotubes de carbone ou les nanofils d'argent peuvent être des pistes intéressantes, mais les technologies ne sont pas encore suffisamment matures pour être industrialisables.

La dernière solution est d'utiliser des couches métalliques suffisamment fines pour atteindre des transparences supérieures à 60%. C'est cette solution qui est majoritairement utilisée de nos jours dans les laboratoires et en industrie. Les couches minces sont constituées d'Ag ou d'Al (L'Ag est utilisé dans le cas des structures OLEDs développées au CEA-LETI et dans le cadre de ma thèse). Les couches minces métalliques ne sont cependant pas stables à l'air libre et ne sont pas en mesure de protéger les couches organiques, dont la durée de vie est également un paramètre limitant de cette technologie. Il est donc important de mettre en place des techniques d'encapsulation pour protéger les cathodes et les couches organiques.

1.1.3 Le vieillissement des OLEDs top-émission

Le vieillissement désigne l'évolution des caractéristiques d'une OLED avec le temps. Les caractéristiques étudiées peuvent être la luminance, le courant, la tension, ainsi que les dérives de la couleur émise et l'apparition de points noirs [12]. Il existe deux types de vieillissement.

- Le vieillissement intrinsèque

Il concerne l'évolution de l'OLED isolée de l'air ambiant. Ce vieillissement est en général homogène sur la surface de l'OLED et est causé par le stress électrique [13]. Les mécanismes à l'origine de ce vieillissement sont nombreux. Il peut s'agir de la formation de pièges au sein des semi-conducteurs organiques, empêchant la recombinaison radiative des charges [14]. La structure chimique des molécules organiques évolue également au cours du temps en fonction de la réactivité intrinsèque de la molécule [15] et de sa stabilité en température pour

les utilisations à haute tension [16]. Un dernier mécanisme notable est l'électromigration ou la diffusion des espèces au sein de l'empilement. Les électrodes sont spécialement sensibles à l'électromigration due au potentiel électrique appliqué dans l'empilement. Des travaux ont pu constater l'électromigration de l'indium des électrodes d'ITO [17] ainsi que l'Ag des cathodes métalliques couches minces [18]. Cependant, ce mécanisme reste encore discuté dans la littérature [15].

- Le vieillissement extrinsèque

Il représente le vieillissement de l'OLED dû à son environnement. Il se traduit en général par l'apparition de points noirs non émissifs comme décrits en Figure 1-4 : Impact de la progression des dégradations extrinsèques sur la surface émissive d'OLEDs blanches développées au CEA-LETI [13]. Ils peuvent être dus à des défauts de fabrication ou à la dégradation chimique extrinsèque des matériaux organiques et métalliques dus à la lumière, l'oxygène et l'eau présents dans l'environnement [17]. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter des couches dites d'encapsulation sur l'empilement l'OLED pour empêcher l'infiltration de l'eau et d'oxygène [13].

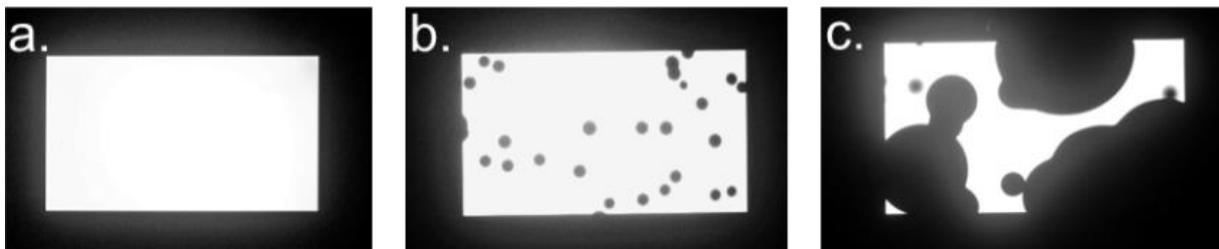


Figure 1-4 : Impact de la progression des dégradations extrinsèques sur la surface émissive d'OLEDs blanches développées au CEA-LETI [10]

La technologie de dépôt par ALD (Atomic Layer Deposition) est une bonne alternative au dépôt par PVD usuellement utilisé pour l'encapsulation. L'ALD permet de travailler à basse température, tout en ayant des dépôts conformables à la géométrie de la structure, une bonne uniformité sur de grandes surfaces et une densité de couche suffisante pour obtenir de bonnes propriétés barrières [19]. Au cours de ce travail de thèse, les OLEDs sont recouvertes par une couche de SiO déposée par évaporation thermique ainsi qu'une couche d'Al₂O₃ déposée par ALD [20].

Cette première partie a permis de décrire le fonctionnement général des OLEDs, les spécificités de l'architecture top-émission ainsi que les considérations de durée de vie à prendre en compte. Nous allons maintenant entrer dans le cœur du sujet en nous intéressant à l'extraction de lumière dans les OLEDs top-émission.

1.2 L'extraction de lumière dans les OLEDs top-émissions

Comme expliqué dans la partie 1.1.1, les problèmes d'extraction de la lumière limite l'EQE d'une OLED top-émission à 20% [6], sans structure d'extraction. Dans cette deuxième partie, les sources des pertes optiques seront présentées, ainsi que les principales techniques d'extraction existantes.

1.2.1 Les sources de pertes optiques

L'OLED est un empilement de couches de différentes natures. L'anode et la cathode sont métalliques, les couches de transport et d'émission sont organiques, et les couches d'encapsulation sont majoritairement des oxydes. Ces matériaux ont des indices optiques différents, présentés dans la Figure 1-5. Pour une longueur d'onde de 520 nm, les matériaux organiques et les diélectriques sont considérés comme transparents ($k = 0$) et la partie réelle de leur indice optique n est environ de 1,8. Au contraire, les couches métalliques ne sont pas transparentes : $k_{\text{cathode}} = 2,8$ & $k_{\text{anode}} = 5,2$. La partie réelle de l'indice optique n des couches métalliques est d'environ de 0,65. Ce sont ces différences d'indices qui sont à la source des pertes optiques. En effet, l'émission et la propagation de la lumière au sein de la couche émettrice seront influencées par cet environnement.

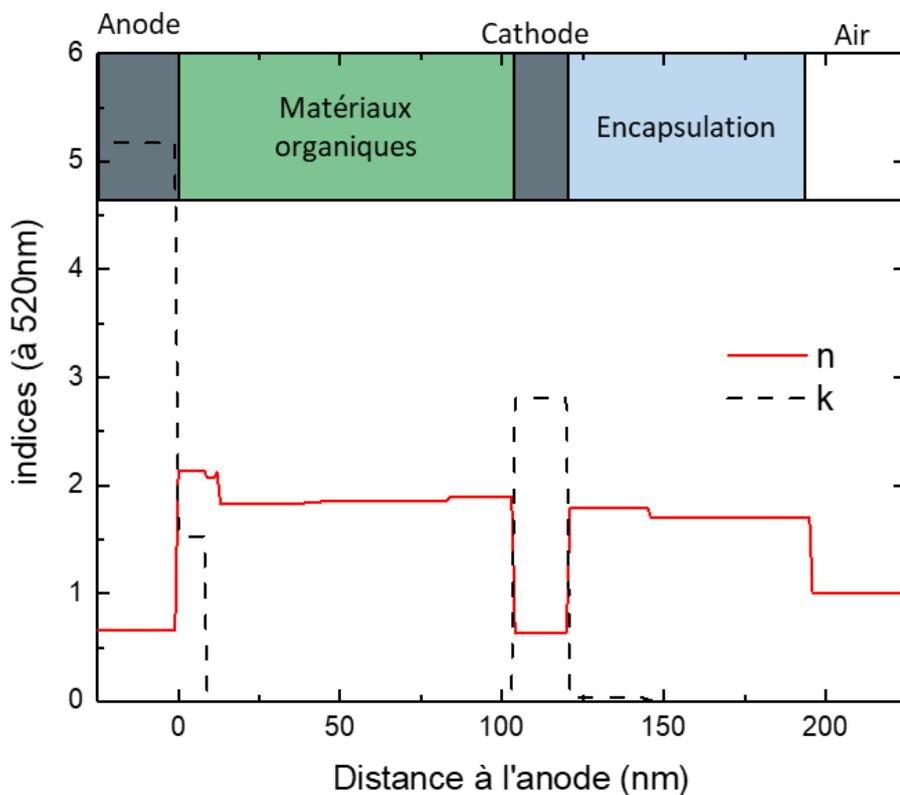


Figure 1-5 : Distribution de la partie réelle et imaginaire n & k de l'indice optique des différentes couches composant l'OLED pour une longueur d'onde de 520 nm. L'origine de l'échelle des abscisses est placée à l'interface entre l'anode et les matériaux organiques, car la lumière ne se propage pas au travers de l'anode métallique.

Au sein de la couche émettrice, la lumière est émise de manière omnidirectionnelle. L'énergie lumineuse se répartit ensuite de la manière suivante (cf. Figure 1-6-a) :

- **La lumière extraite.** Elle constitue environ 20% de l'énergie totale émise.
- **La lumière piégée par les modes guidés.** Les différences d'indices de l'empilement détaillés plus haut sont à l'origine de deux cavités optiques dans la structure : la cavité d'encapsulation située entre la cathode et l'air, et la cavité organique située entre l'anode et la cathode. Elles jouent le rôle de guides d'ondes et vont piéger une partie de l'énergie lumineuse en la forçant à se propager dans le plan de l'OLED.
- **La lumière piégée par les résonances plasmoniques de surfaces.** Ces pertes ont lieu aux interfaces entre les couches métalliques et les couches diélectriques. La lumière entre en résonance avec le gaz d'électrons libres du métal et se retrouve confinée aux interfaces métal/diélectriques. Il est à noter que plus le métal est conducteur plus il possède d'électrons libres et donc plus la résonance plasmonique peut être forte.
- **La lumière absorbée.** Cette source de perte est en général faible, elle est due majoritairement à l'absorption de la lumière au travers de la cathode semi-transparente.

Ces mécanismes seront abordés plus en détail dans la partie théorique du chapitre 2.

La Figure 1-6-b présente une approximation de la quantité d'énergie répartie au sein des différents modes [21]. Ce résultat est obtenu en utilisant le modèle d'approximation dipolaire combiné à une matrice de transfert, décrit par Furno et al [22]. Ce graphique met en avant la dépendance de la lumière extraite à la structure de l'empilement : lorsque l'épaisseur de la couche de transport d'électrons varie (ETL), la répartition d'énergie entre les modes est impactée [21].

Ce type de simulation est particulièrement utile pour comprendre comment se comporte la lumière au sein de l'OLED. Cependant, les pertes par modes guidés et les pertes par résonances plasmoniques étant fortement dépendantes l'une de l'autre, il est difficile de les différencier de cette façon. De plus, la répartition de ces modes sera très différente d'une structure OLED à une autre. Or les moyens mis en place pour contrer ces pertes optiques sont tous profondément dépendants de la nature du mode de perte. Il semble important de pouvoir affirmer avec certitude quel mode de perte est majoritaire dans quelle structure, afin de pouvoir mettre en place la méthode d'extraction adaptée.

Dans le chapitre 3, nous étudierons une technique permettant de vérifier expérimentalement la répartition des pertes optiques dans une structure OLED de référence. C'est à notre connaissance la première fois que les pertes optiques des OLEDs sont étudiées autrement que par la simulation pour des OLEDs en architecture top-émission. Cette technique pourrait permettre de mieux choisir les méthodes d'extraction de lumière à mettre en place pour les OLEDs en architecture top-émission.

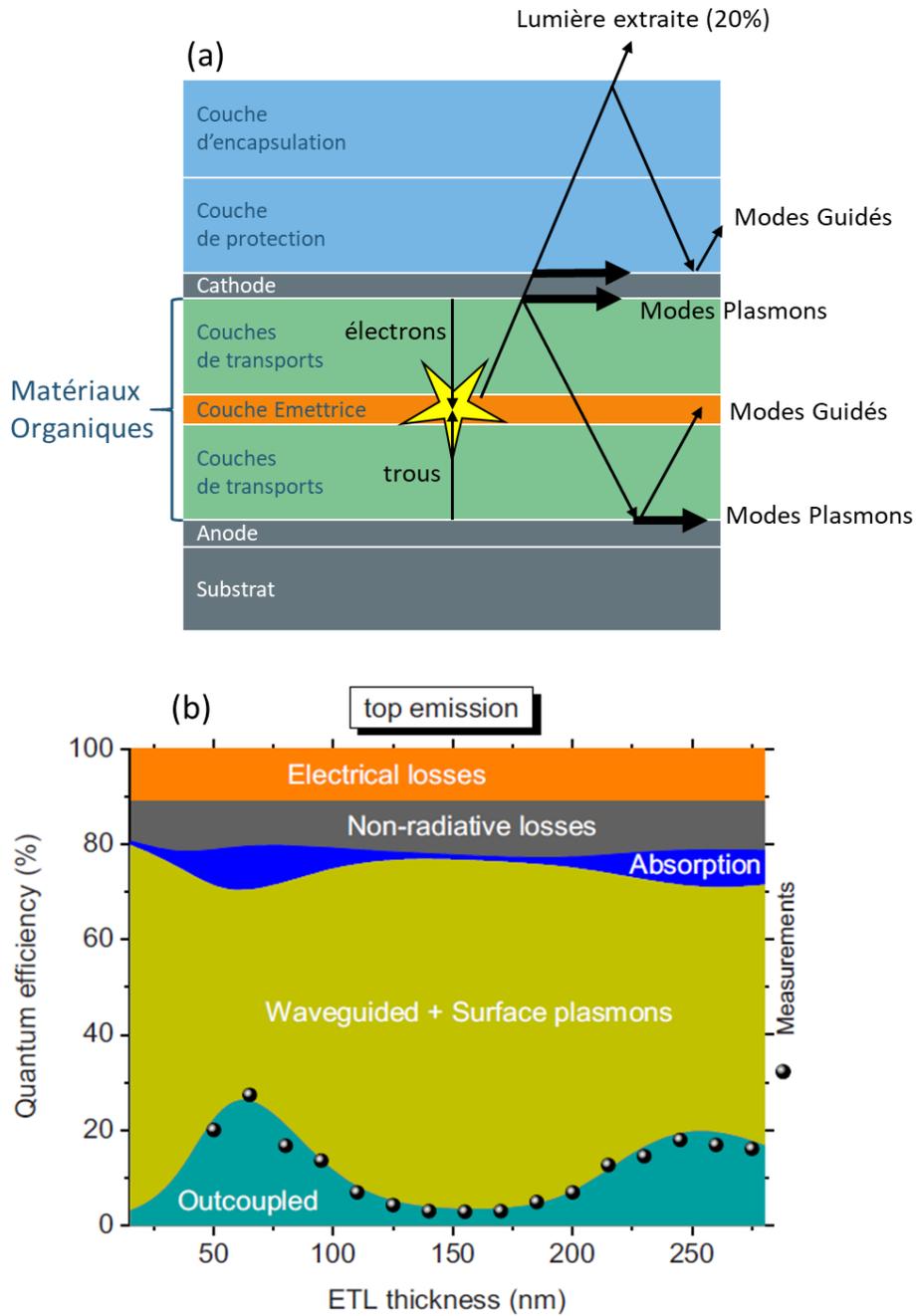


Figure 1-6 : (a) schéma d'un empilement OLED top-émission et sources de pertes et (b) répartition de l'énergie émise par une OLED top-émission rouge réalisés par Meerheime et al. [1] entre lumière émise (outcoupled), modes guidés et modes plasmons (Waveguided + Surface Plasmon), absorbé (absorption), pertes non radiatives et pertes électriques, en fonction de l'épaisseur de la couche émettrice (ETL thickness).

Malgré le manque d'informations expérimentales sur la répartition des modes dans les OLEDs, un certain nombre de méthodes ont été mises en place pour améliorer l'extraction de lumière des OLEDs. Dans la partie suivante, nous présenterons ces différentes techniques en nous concentrant plus particulièrement sur celles applicables aux OLEDs en architecture top-émission.

1.2.2 Les méthodes d'extraction applicables aux OLEDs top-émissions

Les méthodes d'extractions existantes peuvent être regroupées en deux catégories. La première consiste à modifier les matériaux composant l'OLED ou l'alternance des couches, tout en conservant un empilement planaire. La deuxième approche consiste à structurer l'OLED, c'est-à-dire modifier la géométrie planaire de l'empilement à l'aide de texturation ou de microlentilles par exemple.

1.2.2.1 Les modifications de l'empilement

Le piégeage optique de la lumière dans l'OLED est dû au fait que l'empilement est composé d'un ensemble de couches possédant chacune différents indices optiques. Ces changements d'indices contraignent fortement la trajectoire de la lumière dans l'empilement. Il est possible de modifier ces alternances d'indices afin de limiter les pertes.

- Modification de la cathode

La cathode supérieure métallique joue un rôle très important dans les pertes optiques, elle est responsable du fort effet de microcavité des OLEDs top-émission ainsi que des pertes par résonances plasmoniques dues à l'interface diélectrique/métal. Comme expliqué précédemment il n'est pas possible d'utiliser une cathode d'ITO comme c'est le cas en bottom émission, car le procédé de dépôt de l'ITO se fait pulvérisation cathodique, un procédé trop énergétique pour ne pas détériorer les couches déposées en dessous [11].

Kim et al. [23] ont proposé en 2014 la structure décrite en Figure 1-7-a afin de pallier à ce problème. Une couche d'HATCN de 50nm d'épaisseur est utilisée en tant que couche protectrice permettant le dépôt d'une cathode d'IZO par pulvérisation cathodique sans dégradation des couches organiques. Ils parviennent ainsi à augmenter l'EQE de leur dispositif de 13,8% à 23,4% par rapport à une OLED possédant une cathode Ag (20 nm), pour une luminance de 1000 Cd/m². La première tentative d'insertion de couche protectrice avait été réalisée par Hung *et al.* en 1999 à l'aide d'une couche de CuPc [3]. Elle avait permis d'égaliser les propriétés d'émission d'une OLED avec une cathode de Mg:Ag déposée par évaporation thermique mais avait nécessité l'ajout d'une couche mince de Li pour améliorer l'injection d'électrons.

Une autre solution consiste à remplacer la cathode monocouche par un tricouche diélectrique/métal/diélectrique. Huang et al. [24] propose d'utiliser une cathode Ca:WO₃/Ag/WO₃ en remplacement de leur cathode Mg:Ag (cf. Figure 1-7-b). Cela leur permet d'augmenter l'EQE d'OLEDs blanches en top-émission de 13,5% à 17,5%. Les raisons de cette amélioration sont attribuées généralement à une optimisation des réflexions de la couche métallique ainsi qu'à une réduction des pertes plasmoniques en modifiant l'environnement direct de la couche métallique. Nous nous interrogerons sur le bien-fondé de ces hypothèses dans la première partie du chapitre 3.

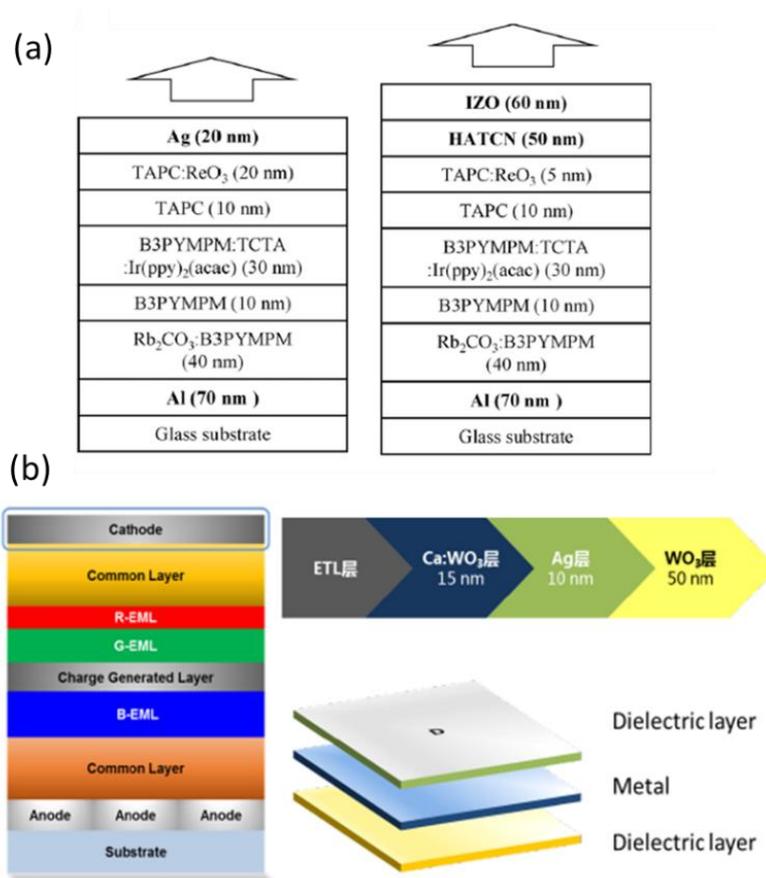


Figure 1-7 : (a) schéma de la structure OLED avec cathode HATCN/IZO proposée par Kim *et al.*, en 2014 [23] et [b] structure avec cathode tricouche proposée par Huang *et al.* [21]

- Modification de l'encapsulation

Les couches d'encapsulation et plus généralement les couches situées au-dessus de la cathode peuvent également être modifiées afin d'optimiser l'extraction lumineuse.

La méthode la plus ancienne, la plus simple et la plus largement utilisée de nos jours consiste à utiliser une capping layer [25] [26] [27]. Cette technique, décrite en Figure 1-8-a, consiste à ajouter un diélectrique au-dessus de la cathode pour optimiser les effets de microcavité. En pratique, des couches de diélectriques sont de toute façon déposées au-dessus de la cathode afin d'encapsuler l'OLED. La technique de la capping layer consiste alors simplement à optimiser l'épaisseur de ces diélectriques pour minimiser les pertes. Des calculs détaillés sur le fonctionnement du capping layer sont donnés par K.Leo *et al.* [28].

La Figure 1-8-b présente une structure de cristal photonique déposé sur la cathode. L'objectif est d'exciter le mode Tamm Plasmon-Polariton et ainsi d'extraire une longueur d'onde supplémentaire, en plus de celle supportée par la microcavité [29]. Cette innovation peut s'avérer particulièrement intéressante pour les OLEDs blanches.

Une dernière méthode consiste à déposer une couche diffusante en surface de l'OLED [30] [31] [32]. L'objectif est de modifier la distribution angulaire de la lumière pour réduire les modes guidés supportés par les couches d'encapsulation. Un des procédés de création d'une

couche diffusante est donné en Figure 1-8-b : l'OLED est trempée dans une solution contenant des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2). Cette pratique a permis d'améliorer l'EQE de 4,7% à 7,4% [31]. Cette méthode a cependant un inconvénient, l'utilisation d'une couche diffusante peut nuire fortement à la qualité de l'image d'un écran. Elle est donc plus adaptée aux applications d'éclairage.

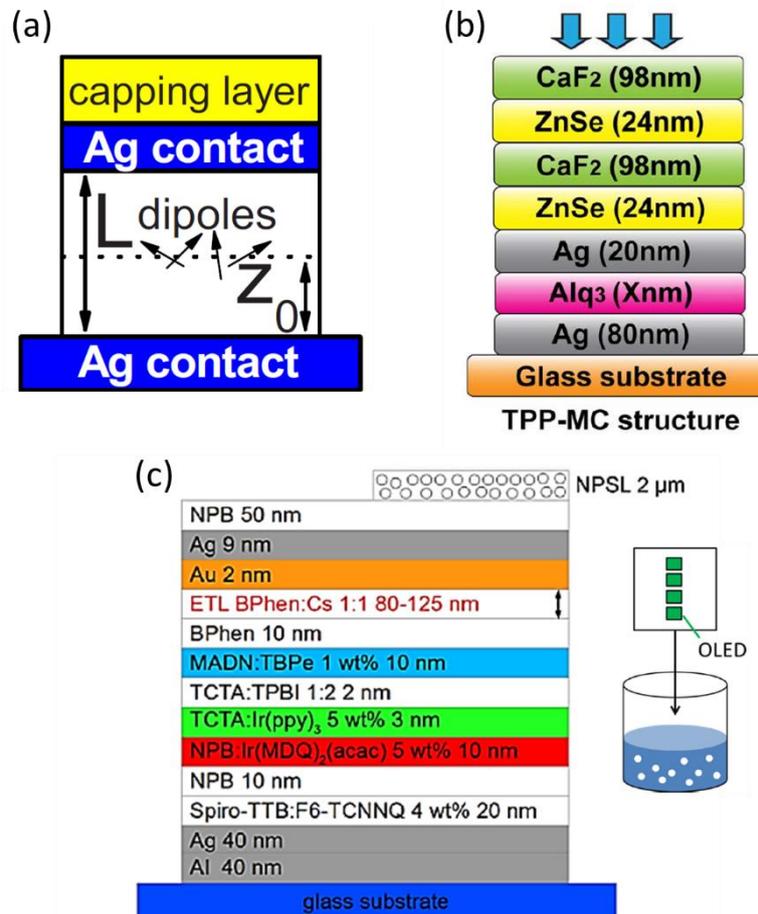


Figure 1-8 : (a) TE-OLED avec capping layer [23], (b) structure d'hybridation Tamm-polariton sur TE-OLED [27] et (c) ajout d'une couche de diffusion en sortie de l'OLED [29].

- Modification de la couche organique émettrice

Les centres émetteurs de lumière peuvent être assimilés à des dipôles (approximation dipolaire). L'orientation de ces dipôles a beaucoup d'influence sur l'extraction de lumière [33]. Un dipôle orienté horizontalement mènera à une forte extraction lumineuse par rapport à un dipôle vertical dont la lumière émise aura tendance à se coupler aux modes guidés. La plupart des matériaux émetteurs n'ont pas de direction dipolaire privilégiée, mais il est possible de leur en donner une en influençant la disposition des molécules émettrices au sein de la couche. Dans leurs travaux, Kim et al [34] démontrent qu'il est possible de favoriser l'orientation de molécules émettrices à base d'iridium en ajoutant des substituants longs et planaires. L'utilisation de molécules orientées leur permet d'augmenter l'EQE d'OLED bottom émission de 27,2% à 38,1%. À notre connaissance, cette méthode n'a pas encore été reportée pour des OLEDs top-émission, mais aucune limitation technique ne s'y oppose théoriquement.

1.2.2.2 La structuration des OLEDs top-émissions

Afin d'améliorer l'extraction de lumière, il est également possible de structurer l'empilement, c'est-à-dire modifier la géométrie de l'OLED afin de modifier le trajet de la lumière dans l'empilement et donc d'optimiser l'extraction optique. Ces méthodes ont été beaucoup utilisées sur les OLEDs en architecture bottom-émission, mais ce n'est pas le cas des OLEDs top-émission. En effet, pour ces dernières il est nécessaire de se restreindre à des procédés non intrusifs afin de ne pas endommager les couches organiques. Il existe cependant des structururations compatibles avec les OLEDs top-émissions : la lithographie douce (soft lithography), l'évaporation de matériaux organiques, le report de couche et enfin la structuration complète de l'empilement.

- La lithographie douce

La lithographie douce consiste à déposer un moule structuré sur une couche polymérisable liquide déposée par spin-coating en surface de l'OLED. À l'aide d'un rayonnement ultra-violet, la couche organique se polymérise et devient solide, conservant la forme du moule qui peut ensuite être retiré. Dans les deux travaux présentés en Figure 1-9 par Wrzesniewski et al [35] et Liu et al [36], le moule utilisé est du polydiméthylsiloxane (PDMS) et la couche polymérisable est du NOA (Norland Optical Adhésive). Cette méthode permet de réduire les modes guidés de l'encapsulation. Wrzesniewski et al reportent une augmentation de l'EQE de 20 à 43% pour leur OLED top-émission avec ou sans couche de microlentilles. Le diamètre des microlentilles est de 100 μm . Cette technologie est compatible avec des applications d'éclairage ou d'écran classique. Cependant, le diamètre est trop important pour être adaptable sur des micros-écrans OLEDs, dont les surfaces de pixels sont de l'ordre de 10 μm^2 . Liu et al ont montré qu'il était possible de descendre à une structuration d'une échelle de 350 nm, ce qui serait adapté aux applications pour les micros-écrans. Cependant, l'augmentation d'efficacité n'est pas aussi bonne dans ce cas : 9,26 Cd/A sans structuration et 12,36 Cd/A avec structuration.

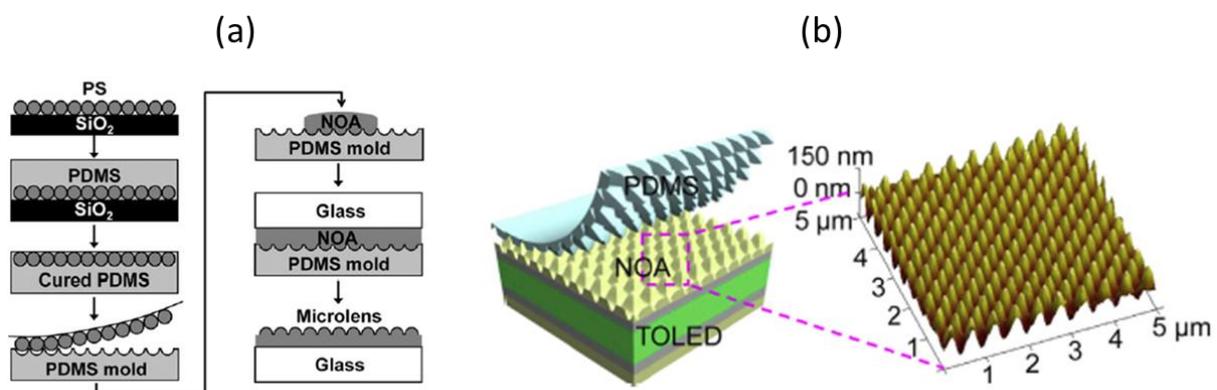


Figure 1-9 : Descriptions des étapes technologiques de lithographie douce des OLEDs top-émission de (a) Wrzesniewski et al [37] (le schéma présenté est en réalité une OLED bottom-émission, mais le papier annonce avoir réalisé ce même procédé en top-émission en déposant les couches organiques entre le NOA et le verre) & (b) Liu et al [36]

- L'évaporation de matériaux organiques au travers de masques souples

Des structurations en surface de l'OLED peuvent également être obtenues en évaporant thermiquement des matériaux organiques à travers un masque. Dans leurs travaux, J.-B. Kim et al [37][38] montrent qu'il est possible d'obtenir des microlentilles ou des microcônes en faisant varier la vitesse de dépôt de l'espèce organique, la vitesse de dépôt jouant sur le facteur de remplissage des ouvertures du masque. La Figure 1-10 présente deux exemples d'OLEDs structurées par évaporation de matériau organique. Dans les deux cas, le matériau organique évaporé est du 4,4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl (α -NPD). La couche de microlentilles de l'OLED top-émission présentée en Figure 1-10-a, a permis une augmentation de l'EQE de ce dispositif de 27,6% à 44,7%. L'OLED présentée en Figure 1-10-b est une OLED transparente ayant bénéficié d'une structuration du côté top et d'une autre du côté bottom [38]. L'EQE d'un tel dispositif n'est pas comparable à celui des OLEDs top-émission standard, cependant l'amélioration de l'EQE de ce dispositif est notable. Sans structuration, elle est de 18,2% contre 47,3% avec la structuration.

Cette méthode est prometteuse pour extraire les modes guidés de la couche d'encapsulation. Cependant, la taille minimale de la structure de ces dispositifs est limitée par la précision de la technique de masquage. Pour l'instant, ce type de technologie n'est pas compatible avec les applications de types micro-écran.

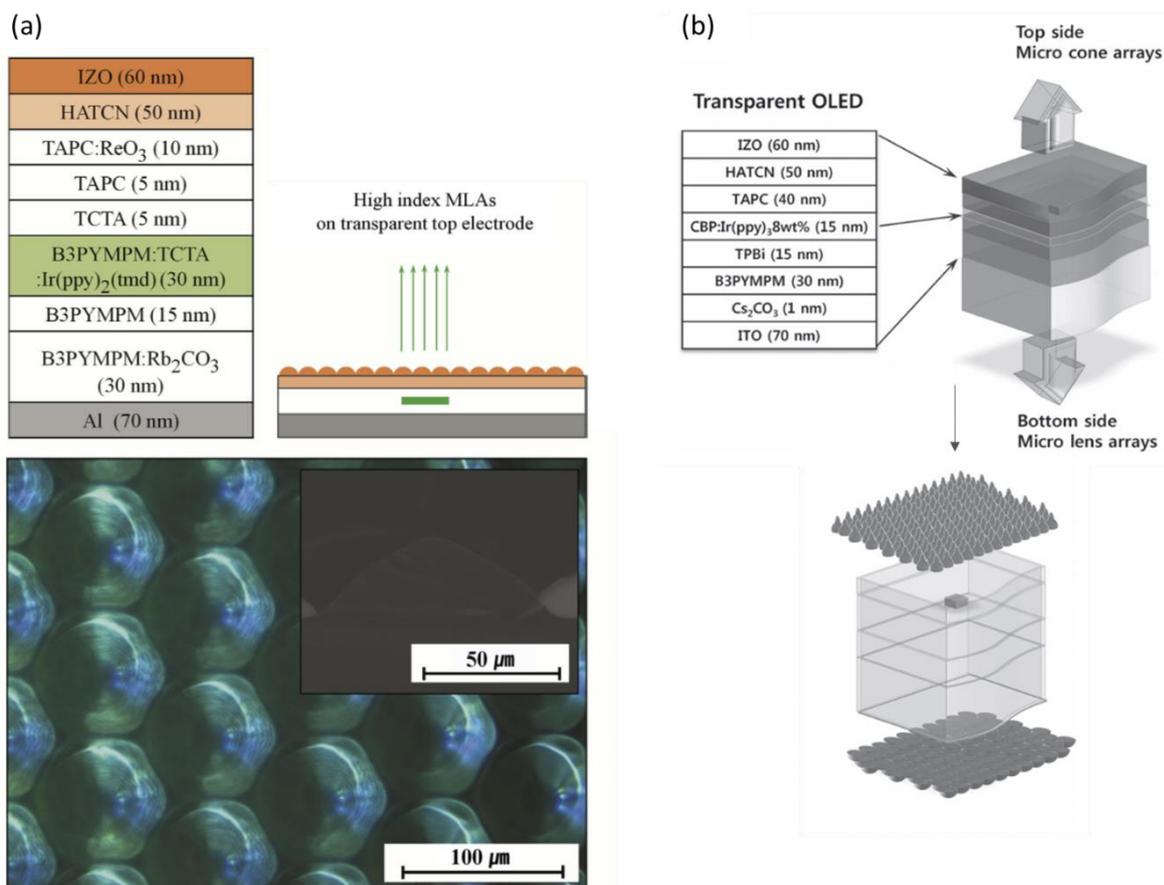


Figure 1-10 : (a) OLED top-émission avec microlentilles déposées par évaporation thermique [37] et (b) OLED transparente avec microlentilles et microcônes déposés par évaporation thermique [38]

- Le report de couches

Il existe une dernière méthode permettant la structuration en surface de l'OLED. Elle a été présentée en 2012 par Thomschke et al [39] et elle consiste à reporter une couche de microlentilles sur l'OLED top-émission à l'aide d'une capping layer. La Figure 1-11 présente la méthode d'élaboration de cette structure OLED. Une couche de NPB est déposée sur l'OLED top-émission ainsi que sous la couche de microlentilles (1). L'ensemble NPB/microlentilles est chauffé à 55°C (2), les deux couches de NPB sont accolées (3) et pressées ensemble (4).

En chauffant et pressant les deux couches de NPB l'une sur l'autre, il est possible de les lier ensemble sans dégrader les couches organiques. L'avantage de cette méthode est que les microlentilles sont élaborées au préalable et leur diamètre peut donc être faible (9 µm dans ce cas) ; ce qui les rend applicables aux applications de micro-écrans. Cette méthode permet de passer d'une EQE de 21,3% pour une OLED de référence sans microlentilles à une EQE de 26,3% pour le même dispositif avec la couche de microlentilles.

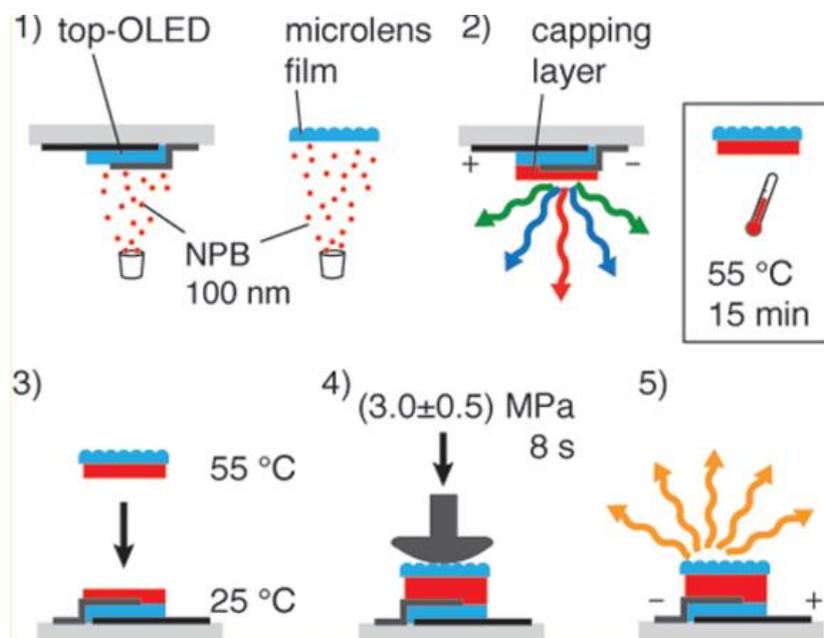


Figure 1-11 : procédé de report d'une couche de microlentilles sur une OLED top-émission par l'intermédiaire d'un capping layer proposé par Thomschke et al [39].

- Structuration de l'empilement complet

Nous avons vu précédemment les méthodes permettant de structurer la surface d'une OLED top-émission sans endommager les matériaux organiques. Il est également possible de structurer l'empilement complet. Pour cela, la structuration est réalisée sur le substrat avant de déposer les couches organiques. Le reste de l'empilement étant déposé sur un substrat structuré, il sera lui-même structuré. Trois exemples de cette méthode d'extraction sont donnés en Figure 1-12.

La Figure 1-12-a est une structuration aperiodique de l'empilement obtenue en créant des îlots nanométriques d'Ag sur le substrat [40]. Cette structuration permet d'obtenir une augmentation de l'EQE de 13% à 17% pour une luminance de 100 Cd/m². La Figure 1-12-b est basée sur le même principe, mais possède une périodicité 1D dans sa structuration [41].

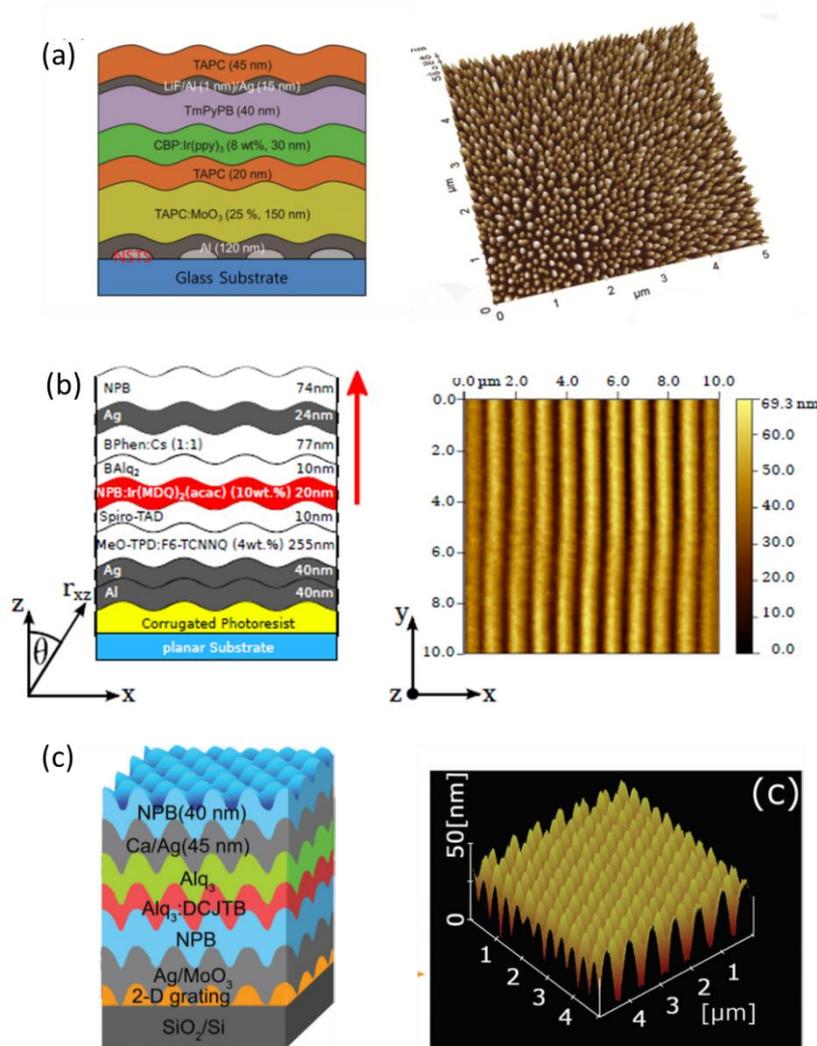


Figure 1-12 : Trois exemples d'OLEDs possédant une structuration complète de l'empilement, chaque structure est accompagnée d'un cliché AFM de la structuration du substrat avant dépôt de l'OLED. (a) Schéma de la structure réalisée par Park *et al.* [41], (b) schéma de la structure réalisée par Schwab *et al.* [42] et (c) schéma de la structure réalisée par Jin *et al.* [43].

L'objectif est de réaliser une diffraction par effet de Bragg des modes guidés et plasmoniques. Cette structure permet d'augmenter l'EQE du dispositif de 15% à 17,5%. Enfin, la Figure 1-12-c utilise une périodicité 2D [42]. Cette structure permet d'augmenter l'efficacité de l'OLED de 5,3 Cd/A à 7,4 Cd/A pour une densité de courant à 100 mA/cm².

Il semble exister un effet de la structuration sur l'extraction de lumière. Cependant, cet effet est mineur et ne permet pas encore de réaliser des OLEDs à haute efficacité. D'autres exemples d'OLEDs utilisent néanmoins cette structuration du substrat avec plus de succès. Elles sont présentées en Figure 1-13.

L'OLED développée par Qu et al [43] comporte une anode inférieure structurée diffusante pour l'extraction des modes guidés ainsi que pour la réduction des résonances plasmoniques (Figure 1-13-a). L'EQE de cette OLED est de 30% avec la structuration contre 20% sans la structuration. Il est à noter que cette structure utilise également une électrode supérieure d'IZO déposée par pulvérisation cathodique et non une couche mince métallique déposée par évaporation thermique comme c'est le cas usuellement. Une couche protectrice de MoO₃ a été déposée entre les couches organiques et l'IZO afin de limiter les dommages dû à la pulvérisation.

L'OLED présentée en Figure 1-13-b utilise cette fois-ci la forme du pixel pour améliorer l'extraction de lumière [44]. Cela en fait une méthode particulièrement adaptée aux applications d'écran ou de micro-écran. L'anode réfléchive est étendue sur les bords du pixel afin de créer des miroirs latéraux, couplés à l'ajout d'une couche à fort indice (filler). Cette méthode permet d'atteindre des EQE de 73,1% contre 27,3% pour la même OLED en configuration 2D. Ce résultat présenté au cours de la SID 2019 en fait une méthode prometteuse pour le futur de l'extraction de lumière applicable au micro-écran. Il est à noter que les deux dernières structures présentées possèdent toutes deux des cathodes non métalliques en complément de leur structuration.

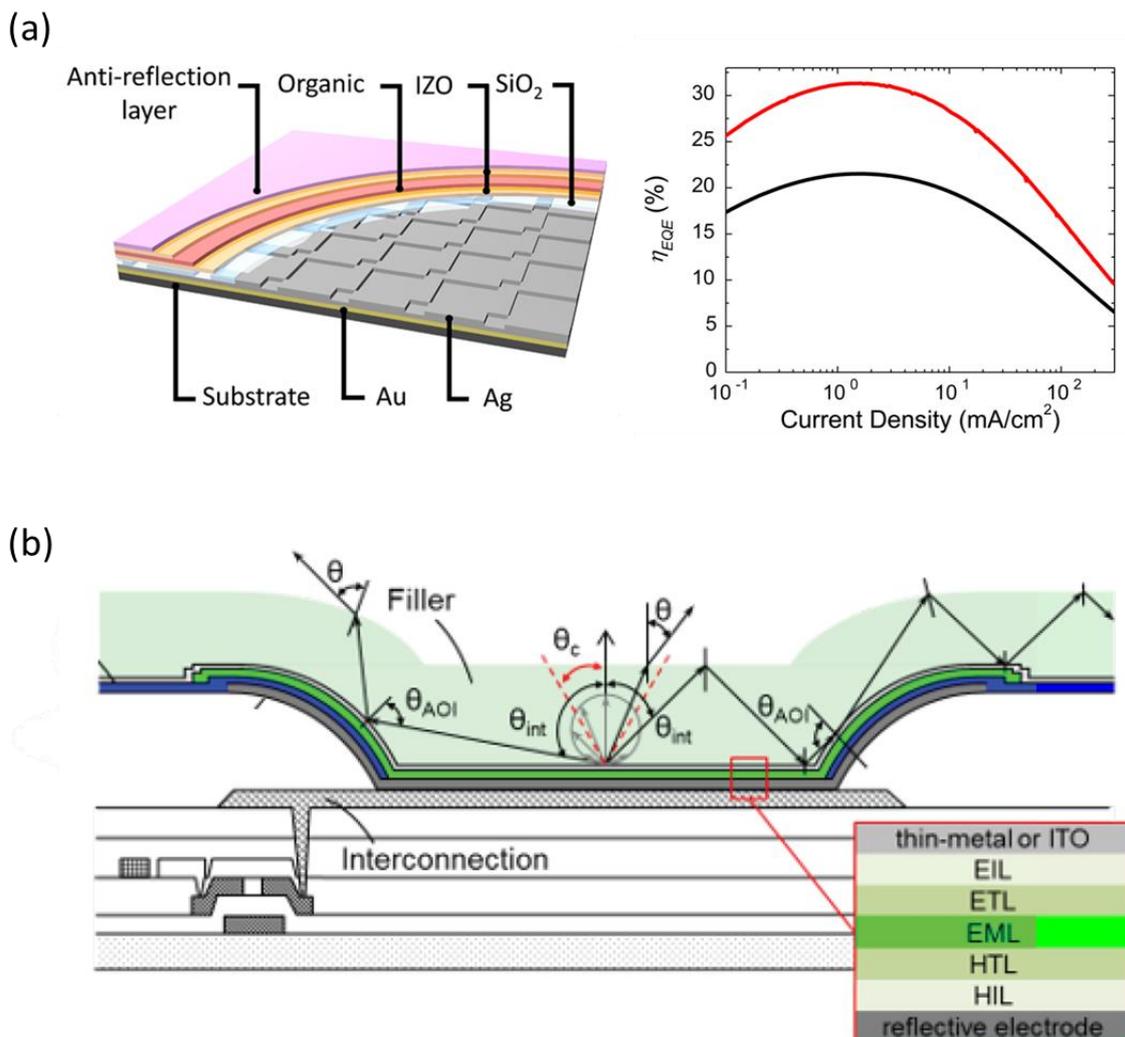


Figure 1-13 : (a) Structure OLED comprenant une anode réfléchive sous forme de grille couplée à une cathode IZO [43] et (b) OLED comprenant une structuration 3D utilisant la forme du pixel pour améliorer l'extraction [44].

1.2.2.3 Bilan des méthodes d'extractions applicables aux OLEDs top-émissions

Dans cette partie, nous avons vu les différentes méthodes d'extractions compatibles avec les contraintes technologiques des OLEDs en architecture Top-émission. Les publications records sont détaillées dans le Tableau 1-2, inspiré et complété de la publication review de Salehi et al publiée en 2019 [33]. À ce jour, il est possible d'atteindre des EQE de 44,7% à l'aide de microlentilles pour une OLED verte phosphorescente (Ir(ppy)_2) [37]. En modifiant la forme du pixel et en utilisant une cathode supérieure en TCO, une EQE record de 73,1% est obtenue pour une OLED également verte et phosphorescente (Ir(ppy)_2) [44].

Méthode	Détails de la structure d'extraction	Modes extraits	EQE (%)	Ref
Modif. cathode	Cathode IZO + HATCN	Guidés + plasmons	13,8 → 23,4	[23]
Modif. cathode	Tricouche Ca:WO ₃ /Ag/WO ₃	Guidés + plasmons	13,5 → 17,5	[24]
Modif. encaps	Couche diffusante nano-particules dispersées	Guidés	4,7 → 7,4	[31]
Modif. organique	Orientation des dipôles	Guidés + plasmons	27,2 → 38,1	[34]
Lithographie douce	Microlentilles NOA	Guidés	20 → 43	[35]
Evap. organique	Microlentilles	Guidés	27,6 → 44,7	[37]
Report de couche	Microlentilles + capping layer	Guidés	21,3 → 26,8	[39]
Structuration périodique	Résine photosensible patternée 1D	Guidés + plasmons	15 → 17,5	[41]
Structuration périodique	Anode grille (cathode IZO)	Guidés + plasmons	20 → 30	[43]
Structuration du pixel	Anode reflective étendue + filler à haut indice (cathode ITO)	Guidés + plasmons	27,3 → 73,1	[44]

Tableau 1-2 : EQE records des différentes méthodes d'extractions applicables en architecture top-émission.

Ces EQE records sont des pistes intéressantes d'améliorations, mais sont encore des résultats minoritaires et non reproduits. En moyenne, les EQE des OLEDs top-émission restent inférieur à 40%. Il existe une marge de progression pour atteindre les 100% d'EQE. Nous pensons que cette limitation est en partie due à une faible connaissance des effets réels des méthodes d'extraction sur les modes de pertes. En effet, si dans chaque publication les auteurs font des hypothèses sur les types de pertes affectés par leur technique (modes guidés, modes plasmons ou les deux), il n'existe pas encore de moyen de les vérifier expérimentalement. Or nous avons vu en partie 1.2.1 que les modes sont tous dépendants les uns des autres et qu'il est difficile de les différencier. Dans le chapitre 3 de ce travail, nous proposons une méthode expérimentale dont l'objectif est d'étudier la répartition des différents modes guidés et des modes de résonances plasmoniques dans une structure OLED top-émission. Nous pensons que cette technique pourrait permettre de mieux comprendre le comportement de la lumière au sein de l'empilement et donc de mieux cibler les méthodes d'extractions à mettre en place.

Nous en avons également profité pour mettre en place une nouvelle technique de structuration de surface par photolithographie. La photolithographie est encore absente de la littérature en tant qu'outil de structuration des OLEDs top-émission. Elle est considérée comme trop agressive pour les matériaux organiques. Nous montrerons dans le chapitre 3 qu'il est possible de l'appliquer sur des OLEDs top-émissions à la condition d'utiliser une encapsulation ALD robuste. Nous espérons que ce travail permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives pour améliorer la structuration de surface des OLEDs top-émission.

Le dernier axe de travail de la thèse qui sera développé en chapitre 4 consiste à ne plus seulement réfléchir en termes d'extraction de lumière, mais en termes de contraste. Dans la dernière partie de ce chapitre d'état de l'art, nous nous intéressons aux méthodes utilisées de nos jours pour améliorer le contraste des OLEDs.

1.3 Amélioration du contraste des OLEDs top-émission

Comme expliqué en introduction, il est important que les OLEDs soient non seulement fortement émissives, mais également peu réfléchissantes de la luminosité ambiante. En effet, une OLED trop réfléchissante aura beau être lumineuse, l'utilisateur aura beaucoup de mal à l'utiliser en extérieur ou dans des endroits trop éclairés.

1.3.1 L'importance du contraste pour les écrans

Le contraste (C) est défini par la formule ci-dessous [1]. L_{ON} et L_{OFF} sont les luminances du dispositif lorsqu'il est respectivement allumé et éteint. Le paramètre L_{OFF} est nul pour les pixels d'écrans OLEDs qui n'émettent aucune lumière lorsqu'ils sont éteints. Par contre, L_{off} est non nul pour les pixels de LCD à cause de la backlight utilisée dans cette technologie [45]. C'est pour cette raison que les écrans émissifs montrent des contrastes en général très élevés par rapport aux écrans LCD. La luminosité ambiante L_{amb} dépend de l'environnement lumineux. Dans un salon de nuit, L_{amb} est environ égal à 60 lux. Dans des bureaux, L_{amb} varie autour de 320-500 lux [46]. Pour un jour couvert, L_{amb} est de l'ordre de grandeur de 1 000 lux. Et pour un jour ensoleillé, L_{amb} est supérieur à 10 000 lux [47].

$$C = \frac{L_{ON} + R_L * \frac{L_{amb}}{\pi}}{L_{OFF} + R_L * \frac{L_{amb}}{\pi}}$$

La réflexion lumineuse (R_L) s'exprime selon la formule ci-dessous [1], où V est la sensibilité spectrale de l'œil, R est la réflexion spectrale du dispositif et S est le spectre de la lumière ambiante créée par le soleil. Les paramètres V et S utilisées dans la partie expérimentale sont données en Annexe 1.1. Le calcul de R_L permet donc d'évaluer comment la réflexion du dispositif sera perçue par un utilisateur dans des conditions d'utilisation classiques. Dans notre cas, nous souhaitons connaître le contraste dans le spectre visible de la lumière. Les bornes d'intégration sont donc 400 et 800 nm.

$$R_L = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} V(\lambda) R(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}$$

Le contraste est un paramètre à prendre en compte pour tous types d'écrans, mais il est particulièrement important pour les OLEDs top-émission et bottom émission. En effet, les électrodes métalliques utilisées classiquement dans ces dispositifs les rendent très réfléchissants et détériorent leur contraste. La Figure 1-14 compare le contraste d'un écran LCD (Sony 75" X940E LCD TV) et OLED (Sony 77" A1E OLED TV) en fonction de la luminosité ambiante [46]. Pour une luminosité ambiante nulle, le LCD a un contraste de 5000:1 tandis que l'OLED dont le L_{off} est nul possède un contraste infini. Cependant à partir d'une luminosité ambiante de 63 lux, le contraste du LCD devient supérieur au contraste de l'OLED. Sachant que 60 lux correspond à l'ambiance lumineuse d'un salon faiblement éclairé, il est possible de

conclure que le LCD a un contraste plus favorable que l'OLED dans la majorité des applications, en particulier pour les écrans de téléphones portables, souvent utilisées en extérieur.

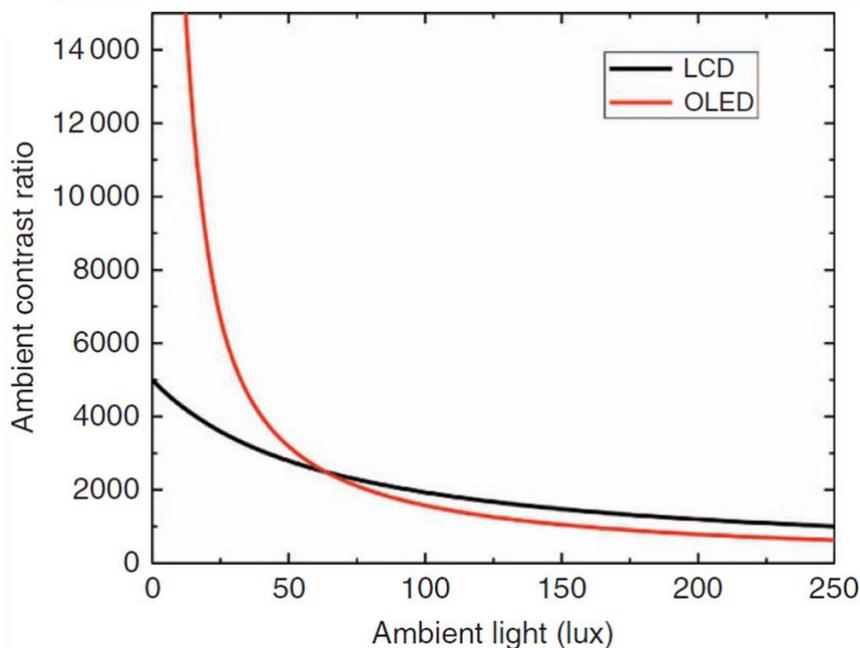


Figure 1-14 : Comparaison du contraste d'un écran LCD (Sony 75" X940E LCD TV) et OLED (Sony 77" A1E OLED TV) en fonction de la luminance ambiante [45]

1.3.2 Les méthodes pour améliorer le contraste des OLEDs top-émissions

Il existe des techniques mises en place pour améliorer le contraste des OLEDs top-émissions. Nous présentons les principales ci-dessous.

- **Les polariseurs circulaires**

Les polariseurs circulaires peuvent être utilisés afin de bloquer les réflexions de lumière ambiante comme expliqué en Figure 1-15 [1]. Un polariseur linéaire et une lame quart d'onde polarisent circulairement la lumière ambiante. Celle-ci change de sens de polarisation en se reflétant sur un miroir (ie : les électrodes métalliques dans le cas des OLEDs). La lumière réfléchie ne peut donc plus traverser la lame quart d'onde et le polariseur linéaire. Elle reste bloquée dans le dispositif.

Cette méthode est une des plus communément utilisées du fait de sa simplicité de mise en place [48]. Elle possède cependant un certain nombre de défauts. Tout d'abord, si elle réduit efficacement les réflexions de lumière ambiante, elle bloque également 50% de la lumière émise par l'OLED. De plus, les polariseurs circulaires sont des systèmes épais et ne peuvent pas être élaborés avec des technologies de dépôt couches minces. Cela implique que leur utilisation ajoute des coûts de production et qu'ils ne sont pas applicables à des OLEDs flexibles [1].

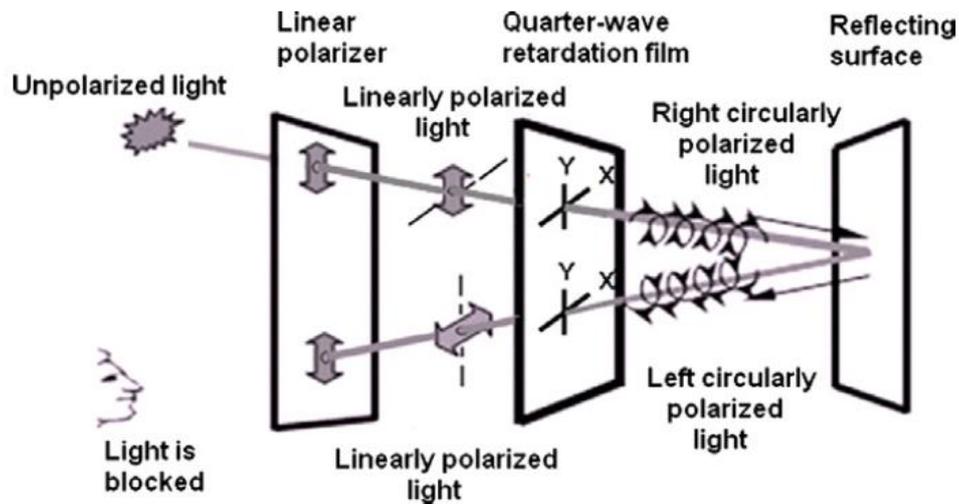


Figure 1-15 : Schéma de principe de l'amélioration du contraste à l'aide d'un polariseur circulaire et d'une lame quart d'onde [1]

Peu de travaux récents reportent une tentative d'amélioration des polariseurs circulaires pour l'amélioration du contraste. Il est cependant possible de mentionner Goto *et al.* [49] qui proposent une solution pour réaliser une lame quart d'onde flexible. Leur objectif est de rendre le polariseur circulaire déposable par des technologies couches minces pour qu'il puisse être intégré directement dans l'empilement. La plupart des travaux actuels portent sur des alternatives à l'utilisation de polariseurs circulaires, que nous présentons ci-dessous.

- **Les filtres interférentiels (ou antireflets)**

Les filtres interférentiels peuvent être des monocouches ou des multicouches déposées sur l'OLED. Le principe général est donné en Figure 1-16 pour une OLED bottom émission. Il consiste à réduire les réflexions parasites à l'aide d'interférences destructives. Le fonctionnement est le même pour une OLED top-émission à la différence que la couche d'antireflet est déposée sur la couche d'encapsulation de l'OLED. L'inconvénient de l'antireflet monocouche est sa sélectivité en longueur d'onde. Afin d'avoir un impact sur un spectre lumineux le plus large possible, des antireflets multicouches peuvent être utilisés.

La Figure 1-17 décrit l'OLED top-émission développée par Kim *et al.* en [50]. Il s'agit à notre connaissance de l'utilisation de filtre interférentiel la plus efficace pour l'augmentation du contraste dans une OLED top-émission. La réflectivité de la lumière ambiante est presque aussi faible que lorsqu'un polariseur circulaire est utilisé. De plus, l'efficacité de ce dispositif atteint 86,4% de l'efficacité de l'OLED de référence. En comparaison, les polariseurs circulaires réduisent de moitié l'efficacité du dispositif de référence (49,3%). Les filtres interférentiels sont déposables par évaporation thermique. C'est un avantage pour la mise en place de cette technique, car cela signifie que le filtre peut être intégré directement à l'empilement OLED et n'a pas besoin d'être ajouté par la suite comme c'est le cas d'un polariseur circulaire. Par contre, cela complexifie la structure de l'OLED en ajoutant des couches dont les épaisseurs doivent toutes être soigneusement optimisées. De plus, cette méthode est fortement dépendante de l'angle d'observation et d'illumination.

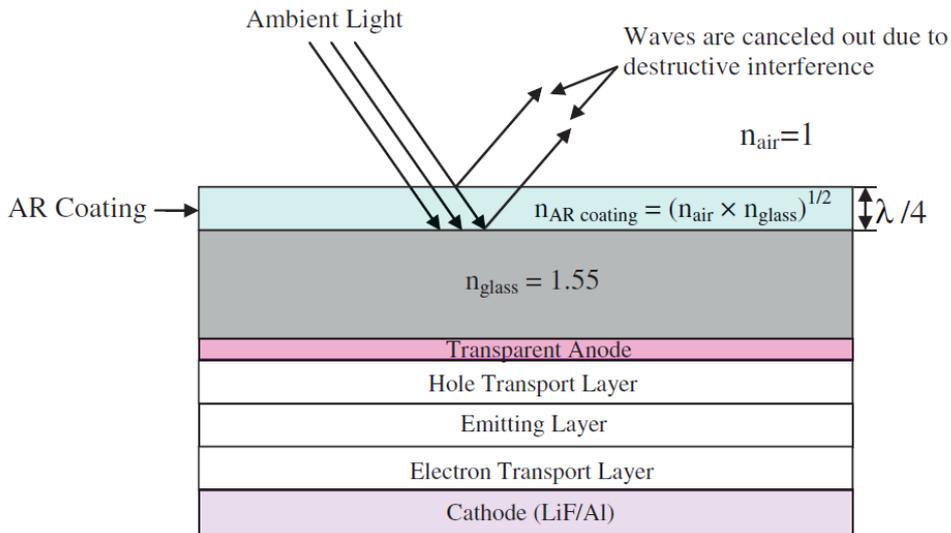


Figure 1-16 : Principe de fonctionnement d'un filtre interférentiel monocouche sur une OLED bottom-émission [45]

En bottom émission, de nombreux travaux ont étudié la possibilité d'utiliser des cathodes tricouches métal/diélectrique/métal en guise de filtre interférentiel [51] [52] [53] [54] [55] [56] [57] [58]. Le principe est le même que précédemment, une nouvelle cavité optique est créée et peut être optimisée afin de réduire les réflexions de luminosité ambiante. Cela permet de limiter le nombre de couches à ajouter dans l'empilement, tout en atteignant un contraste similaire à celui obtenu avec un polariseur circulaire [55]. Cependant, à notre connaissance, cette méthode n'a jamais été essayée en architecture top-émission.

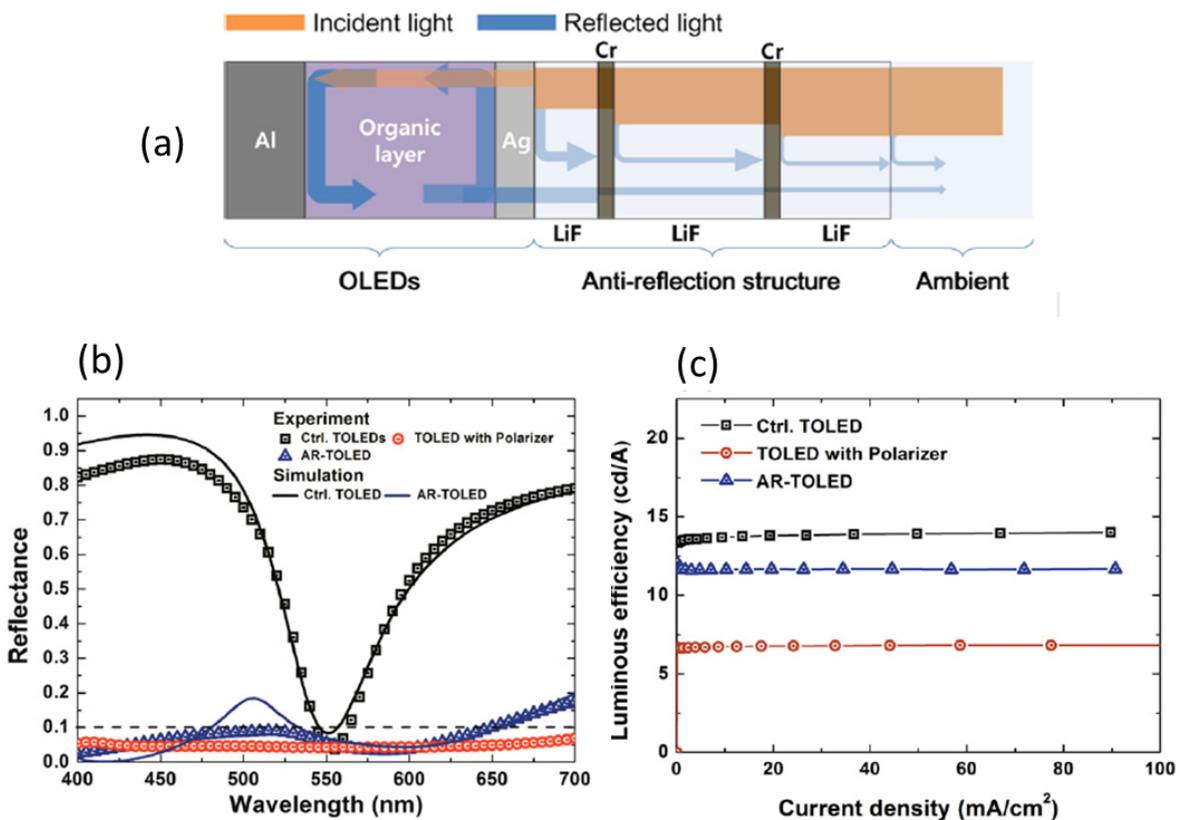


Figure 1-17 : (a) OLED top-émission verte avec une structure antireflet composée d'une alternance de LiF et de Cr. (b) spectres de réflectivités et (c) efficacité lumineuse comparée à une OLED sans antireflet ou avec un filtre polariseur [51].

• Les couches absorbantes

Il existe une dernière méthode, encore peu étudiée, pour réduire le contraste : l'utilisation de couches absorbantes dont le rôle est d'empêcher la réflexion de la lumière ambiante en l'absorbant.

La première approche est celle dite de black matrix dans laquelle l'espace autour des pixels est entouré par des matériaux absorbants [59]. Cela permet de diminuer la réflexion globale de l'écran sans avoir à modifier l'empilement optique. Mais cette technique est limitée, car la réflexion au niveau des pixels reste présente. Lee et al montrent qu'il est possible d'égaliser le contraste d'une OLED avec polariseur circulaire en utilisant un antireflet sur les pixels couplé à une black matrix [59].

L'autre possibilité est d'insérer des couches absorbantes dans l'empilement OLED. L'objectif est alors d'utiliser des matériaux les moins absorbants possibles sur la gamme de longueurs d'onde émise par l'OLED, mais très absorbantes sur le reste du spectre. En général, ce sont des cathodes absorbantes qui sont utilisées en remplacement des cathodes métalliques classiques dont la forte réflectivité nuit au contraste. Ces cathodes sont des mélanges céramiques/métal, communément appelés des cermets.

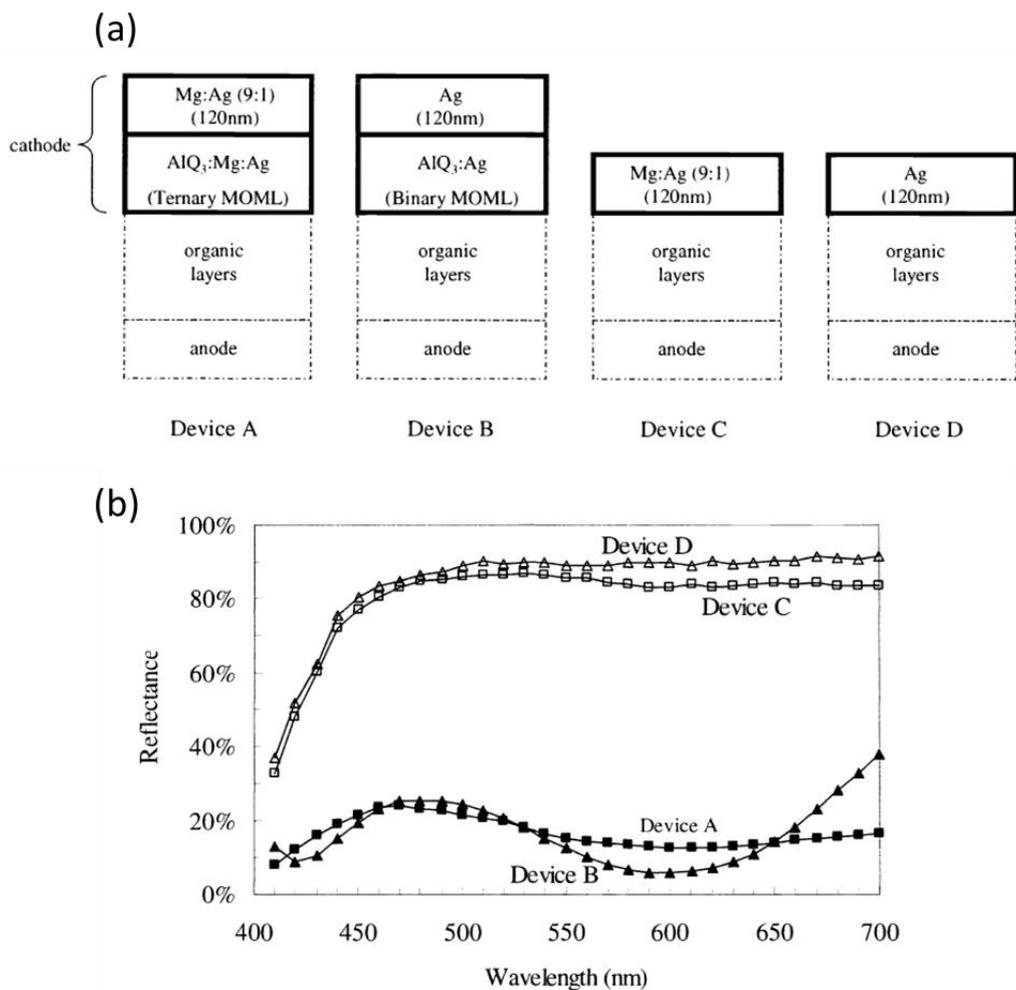


Figure 1-18 : (a) schéma d'empilements OLEDs avec ou sans cathode cermet AlQ₃:Mg:Ag ou AlQ₃:Ag ainsi que (b) leurs spectres de réflexions respectifs [63].

Les cathodes cermet ont été appliquées aux OLEDs pour la première fois par K.-S. Choi *et al.* en 2003 [60]. Ils ont remarqué que des cathodes constituées d'un mélange d'Ag (20%) et d'AlQ₃ (80%) possédaient de fortes propriétés d'absorption lumineuse. Leur hypothèse était que cette absorption est due à la présence de nanoparticules métalliques dont les résonances plasmoniques sont fortement absorbantes. Cette hypothèse est aujourd'hui vérifiée [61] et il existe quelques exemples d'utilisation efficace de cathodes cermet dans les OLEDs.

Une étude sur des OLEDs en architecture bottom-émission a permis de montrer l'intérêt de l'utilisation de cathode cermet AlQ₃:Ag et AlQ₃:MgAg, par rapport à des cathodes métalliques Ag et MgAg, sur la réflectivité de l'OLED [62]. Le spectre de réflexion des différents dispositifs testés, ainsi que les détails de leurs empilements sont donnés en Figure 1-18. La baisse de réflexion est associée à l'absorption de la lumière ambiante par les nanoparticules métalliques. Le contraste n'a pas été calculé dans ce cas, mais la luminance des OLEDs avec la cathode cermet était environ divisée par deux.

Il existe peu de travaux sur ce sujet pour les OLEDs en architecture top-émission, car la cathode supérieure doit rester suffisamment conductrice pour assurer de bonnes propriétés d'injections électrique. Ce qui n'est pas le cas du bottom-émission où une électrode épaisse peut être déposée en dessous de l'électrode absorbante pour assurer une bonne conductivité électrique. Han *et al.* ont cependant montré qu'il était possible d'optimiser les propriétés d'un cermet Al:SiO et de le rendre suffisamment conducteur pour être appliqué en tant que cathode supérieure d'une OLED en architecture top-émission [63]. L'utilisation de telles cathodes reste peu étudiée dans la littérature. Pourtant cette méthode permet théoriquement de réaliser des OLEDs avec un bon contraste sans avoir à ajouter de couches supplémentaires. La difficulté de cette approche consiste à trouver un cermet approprié (et à vérifier que ce nouveau matériau n'impacte pas la durée de vie de l'OLED [1]).

Park *et al.* ont montré en 2018 qu'il était possible d'obtenir une absorption plasmonique à l'aide de cermet d'Ag:MoO₃ et d'Ag:WO₃ [64]. Ils ont également montré que le cermet Ag:WO₃ est suffisamment conducteur pour réaliser une OLED fonctionnelle. L'utilisation d'un tel matériau en tant que cathode permet selon eux d'améliorer le contraste d'OLED rouge, verte et bleue de 9,8 ; 13,6 ; et 86,7% respectivement, comparé à des OLEDs de la même couleur possédant une cathode Mg:Ag standard. Cependant, des zones d'ombres restent à explorer dans ce travail : l'ajout d'un capping layer de NPB sur les OLEDs avec cathode cermet a pu fausser les résultats. De plus, le cermet Ag:WO₃ n'a pas été étudié plus en détail car il était considéré comme trop résistif.

Dans le chapitre 4, nous montrerons que ce cermet est en réalité suffisamment conducteur pour être utilisé dans un empilement OLED. Le cermet Ag:WO₃ permettra d'améliorer le contraste de nos OLEDs top-émission. Dans la dernière partie de ce chapitre d'état de l'art, nous nous intéressons au cermet Ag:WO₃ dans la littérature.

1.3.3 Le cermet Ag:WO₃

Le cermet Ag:WO₃ est surtout connu pour ses facultés de détection de gaz [65]. Le WO₃ seul est régulièrement utilisé dans les OLEDs pour sa basse température de dépôt le rendant compatible avec les matériaux organiques. Son fort indice optique le rend intéressant pour être utilisé en couche d'extraction [66] [23] [24]. Il est également compatible avec des OLEDs flexibles [67]. À notre connaissance, le cermet Ag:WO₃, quant à lui, n'a été considéré qu'une seule fois pour une application OLED [64]. Dans ce cas, les propriétés de conductivité électriques ont été jugées insuffisantes pour que ce matériau soit utilisé en tant que cathode.

Il existe plusieurs méthodes pour élaborer un cermet métal oxyde [68]. L'évaporation thermique en fait partie. C'est cette méthode qui est la plus intéressante dans le cadre de cette thèse, car c'est celle qui est utilisée dans l'élaboration des OLEDs. De plus, il a été montré que cette technique permet d'obtenir des cermets avec la structure recherchée pour une cathode absorbante : des nanocristaux métalliques entourés par une matrice de diélectrique amorphe [69] [70]. La Figure 1-19 présente les structures de deux cermets élaborés par évaporation thermique et utilisés en tant qu'électrode absorbante d'OLED. La Figure 1-19-a est un cliché TEM d'un cermet Al(84%):SiO [63]. La structure du cermet est un mélange de SiO amorphe et de nanocristaux d'Al d'une taille de quelques dizaines de nm. Choi *et al.* [60] parviennent à un résultat similaire pour un cermet Ag:Alq₃ également déposé par évaporation thermique. Les résultats TEM de leur étude sont donnés en Figure 1-19-c et d.

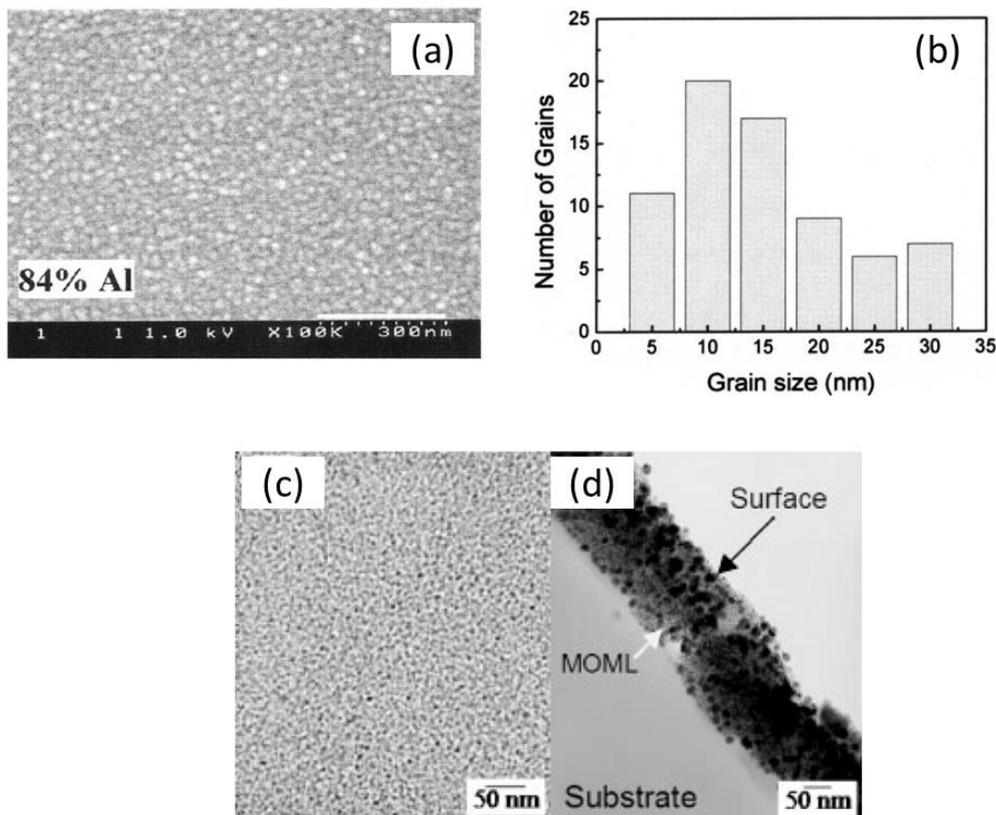


Figure 1-19 : (a) Image TEM d'un échantillon de cermet Al:SiO préparé par co-évaporation thermique et (b) distribution de la taille des grains d'Al du même échantillon [60] . (c) Vue du dessus TEM d'une couche d'Ag:Alq₃ 80:20 et (d) coupe TEM du même échantillon [61]

L'intérêt de cette structure est qu'elle permet d'utiliser les résonances plasmoniques des nanocristaux pour améliorer l'absorbance des cathodes. Ce qui peut être la source d'une amélioration du contraste. Cet effet d'absorption lumineuse des nanoparticules métalliques est étudié en détail par Mandal *et al.* [71] dans le cas d'un cermet Al:SiO déposé par pulvérisation cathodique à haute pression. Les résultats sont présentés en Figure 1-20. Leur cermet est un mélange de nanocristaux métalliques, d'une taille moyenne de 3,8 nm, dans une matrice diélectrique amorphe. Un pic d'absorption est visible aux alentours de 500 nm. La position de ce pic est en accord avec la théorie de Mie, qui permet de prévoir le comportement de la lumière en présence de nanoparticules [72]. Les auteurs l'ont donc attribué à l'absorption par résonances plasmoniques des nanocristaux d'Al. Dans leurs travaux, S.-J. Ko *et al.* ont démontré un comportement similaire pour un cermet composé de nanoparticules d'Ag dans une matrice organique de PEDOTT:PSS poly (3,4-ethylene dioxythiophene):poly (styrenesulfonate) [73].

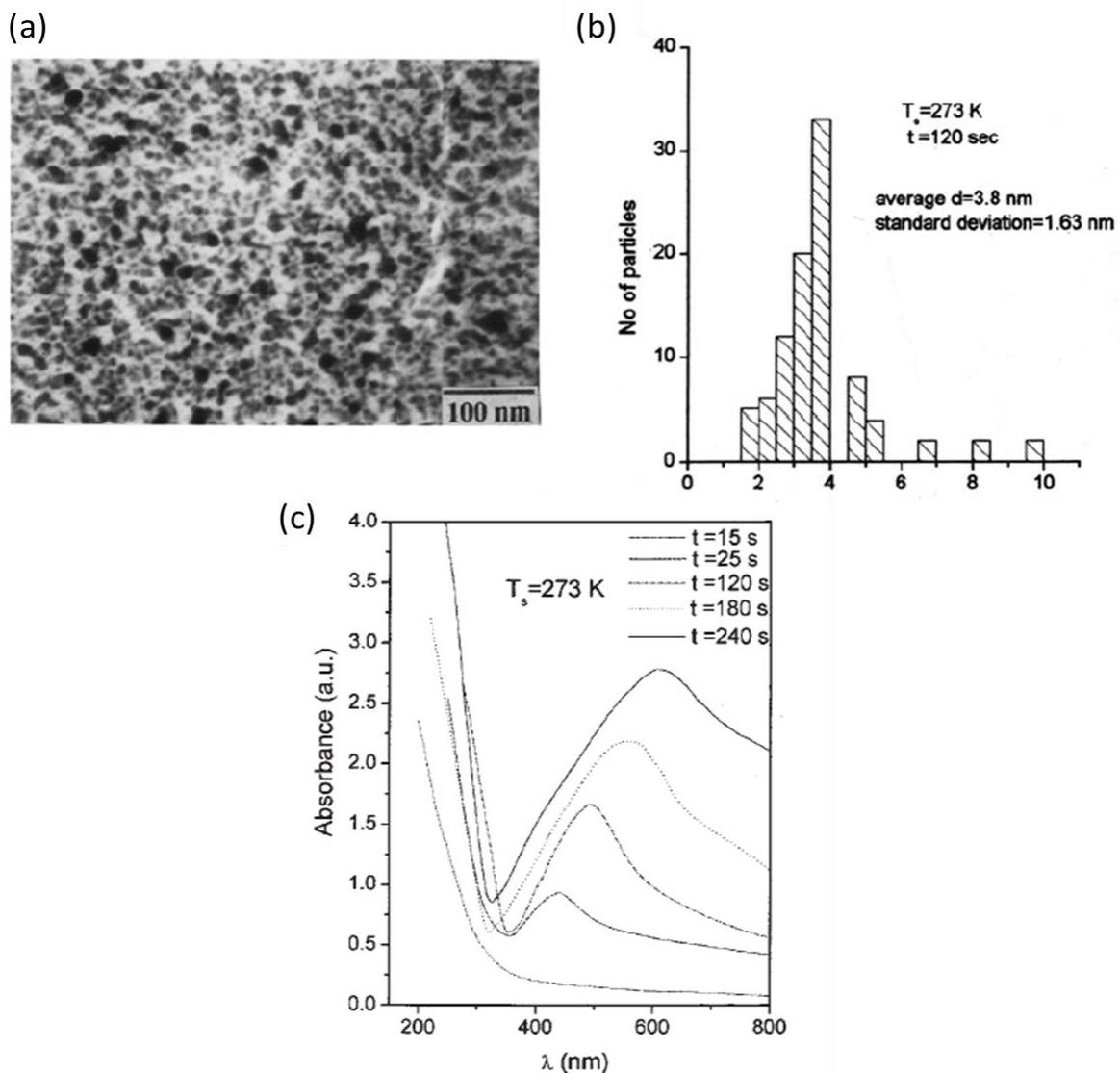


Figure 1-20 : (a) Cliché TEM d'un échantillon de cermet Al:SiO déposé à $T=273\text{K}$ et pendant 120s, (b) distribution de taille des nanoparticules métalliques de ce même échantillon et (c) absorbance d'échantillons d'Al:SiO déposé à 273K en fonction du temps de dépôt [74].

S'il n'existe pas à notre connaissance d'étude similaire sur l'Ag:WO₃ élaboré par évaporation thermique, certaines études approchantes prêtent à penser que ce cermet peut avoir un comportement similaire. Kavitha *et al.* ont observé un phénomène d'absorption plasmonique pour un cermet Cu:WO₃ [74]. Pang *et al.* ont déposé une couche d'Ag sur un substrat de WO₃ et mettent également en lumière un phénomène de résonance plasmonique. En effet, lorsque l'épaisseur d'Ag déposée est suffisamment faible, la couche n'est pas continue et l'Ag se regroupe sous forme d'îlots à la surface du substrat. Ces îlots agissent de la même manière que des nanoparticules et sont à l'origine de résonances plasmoniques [75]. Enfin, une étude par simulation confirme que le cermet Ag:WO₃ peut être à la source de résonances plasmoniques [76].

L'objectif du chapitre 3 de ce travail sera de valider les hypothèses suivantes sur les propriétés optiques, structurales, mais aussi électriques de l'Ag:WO₃.

- Quelle est la structure du cermet Ag:WO₃ déposé par évaporation thermique ?
- Quelles sont ses propriétés optiques ? Existe-t-il une absorption par résonance plasmonique qui rend ce matériau applicable en tant que cathode absorbante ?
- Les propriétés de conduction électrique sont-elles suffisantes pour qu'une électrode réalisée à l'aide du cermet Ag:WO₃ soit applicable dans une OLED top-émission ?

Notre objectif fut ensuite de réussir à incorporer l'Ag:WO₃ en tant que cathode absorbante et d'améliorer le contraste de nos dispositifs.

Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en lumière les verrous scientifiques et technologiques limitant les performances lumineuses des OLEDs en architecture top-émission.

Le premier verrou est l'amélioration de l'extraction lumineuse. Il existe un grand nombre de méthodes permettant d'augmenter l'extraction de lumière en modifiant les couches de l'empilement ou en le structurant. Des résultats intéressants sont observables. Cependant, l'EQE des OLEDs est encore limitée autour de 40% pour les meilleurs dispositifs intégrant une méthode d'extraction spécifique permettant de considérablement augmenter le η_{out} .

Il est possible que ce blocage soit en partie dû à une mauvaise compréhension des phénomènes physiques à l'origine des pertes de lumière. Dans la partie théorique du chapitre 2, nous rentrerons plus en détail dans les mécanismes d'émission et de pertes de lumière au sein de l'empilement OLED. De mauvaises hypothèses sur les sources de pertes peuvent mener à des erreurs sur les moyens d'extraction les plus efficaces à mettre en place. Nous nous intéresserons à ce sujet dans la première partie du chapitre 3 en étudiant l'impact des cathodes tricouches diélectrique/métal/diélectrique sur l'extraction de lumière dans les OLEDs.

Dans la deuxième partie du chapitre 3, nous tenterons de vérifier expérimentalement les sources de pertes optiques d'une OLED de référence. L'objectif étant d'améliorer encore notre compréhension de l'optique sous-jacente et d'utiliser les moyens d'extractions de manière appropriée.

Le deuxième verrou technologique est le contraste des OLEDs. Les OLEDs, et en particulier les OLEDs top-émission, qui doivent être les moins réfléchissantes possible pour offrir une bonne qualité d'image à l'utilisateur. Tenter d'améliorer le contraste consiste à limiter au maximum la réflectivité du dispositif tout en conservant une bonne luminance.

La méthode usuelle pour obtenir un bon contraste est le polariseur circulaire, mais elle possède un certain nombre de défauts (baisse de 50% de la luminance, mauvaise flexibilité). Les scientifiques cherchent des alternatives aux polariseurs. Les filtres interférentiels ont montré de bons résultats, mais nécessitent l'ajout de couches supplémentaires dans la structure ce qui complexifie la fabrication et l'optimisation de l'empilement. Il existe une autre méthode qui consiste à utiliser des cathodes absorbantes sur le spectre du visible afin de limiter la luminosité ambiante. Cette méthode est peu utilisée en bottom-émission et encore moins en top-émission. Pourtant, elle a l'avantage de ne pas nécessiter l'ajout de couche supplémentaire dans l'empilement. Le défi consiste à trouver la bonne cathode absorbante pour réaliser une cathode à la fois conductrice, transparente aux longueurs d'onde émises et suffisamment absorbantes sur le reste du spectre.

Les cermets constituent une piste intéressante. Ils peuvent être composés de nanocristaux métalliques dans une matrice diélectrique, ce qui les rend à la fois conducteurs et absorbants grâce aux résonances plasmoniques de surface des nanoparticules d'Ag. Le chapitre 4 de ce travail sera consacré à l'étude du cermet Ag :WO₃ réalisé dans notre laboratoire, en tant que cathode absorbante pour améliorer le contraste d'OLEDs en architecture top-émission.

Bibliographie

- [1] R. Singh, K. N. Narayanan Unni, A. Solanki, et Deepak, « Improving the contrast ratio of OLED displays: An analysis of various techniques », *Opt. Mater.*, vol. 34, n° 4, p. 716-723, févr. 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2011.10.005.
- [2] R. Meerheim, B. Lussem, et K. Leo, « Efficiency and Stability of p-i-n Type Organic Light Emitting Diodes for Display and Lighting Applications », *Proc. IEEE*, vol. 97, n° 9, p. 1606-1626, sept. 2009, doi: 10.1109/JPROC.2009.2022418.
- [3] L. S. Hung, L. S. Liao, C. S. Lee, et S. T. Lee, « Sputter deposition of cathodes in organic light emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 8, p. 4607-4612, oct. 1999, doi: 10.1063/1.371410.
- [4] A. Islam, M. Rabbani, M. H. Bappy, M. A. R. Miah, et N. Sakib, « A review on fabrication process of organic light emitting diodes », in *2013 International Conference on Informatics, Electronics and Vision (ICIEV)*, Dhaka, Bangladesh, mai 2013, p. 1-5, doi: 10.1109/ICIEV.2013.6572656.
- [5] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, et K. Leo, « White organic light-emitting diodes: Status and perspective », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85, n° 3, p. 1245-1293, juill. 2013, doi: 10.1103/RevModPhys.85.1245.
- [6] K. Saxena, V. K. Jain, et D. S. Mehta, « A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices », *Opt. Mater.*, vol. 32, n° 1, p. 221-233, nov. 2009, doi: 10.1016/j.optmat.2009.07.014.
- [7] S. Nowy, J. Frischeisen, et W. Brütting, « Simulation based optimization of light-outcoupling in organic light-emitting diodes », août 2009, p. 74151C, doi: 10.1117/12.824858.
- [8] T. Tsutsui, E. Aminaka, C. P. Lin, et D.-U. Kim, « Extended molecular design concept of molecular materials for electroluminescence: sublimed-dye films, molecularly doped polymers and polymers with chromophores », *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 355, n° 1725, p. 801-814, avr. 1997, doi: 10.1098/rsta.1997.0045.
- [9] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, et S. R. Forrest, « Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 10, p. 5048-5051, nov. 2001, doi: 10.1063/1.1409582.
- [10] W. Cao, J. Li, H. Chen, et J. Xue, « Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review », *J. Photonics Energy*, vol. 4, n° 1, p. 040990, oct. 2014, doi: 10.1117/1.JPE.4.040990.
- [11] T. Dobbertin *et al.*, « Inverted top-emitting organic light-emitting diodes using sputter-deposited anodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 2, p. 284-286, janv. 2003, doi: 10.1063/1.1535743.
- [12] Y. Murat, « Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs », PhD Thesis, Université de Bordeaux, 2017.
- [13] M. Provost, « Intégration de couches hybrides de base sol-gel dans les architectures de passivation de dispositifs OLED », p. 231.
- [14] D. Y. Kondakov, J. R. Sandifer, C. W. Tang, et R. H. Young, « Nonradiative recombination centers and electrical aging of organic light-emitting diodes: Direct connection between accumulation of trapped charge and luminance loss », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, n° 2, p. 1108-1119, janv. 2003, doi: 10.1063/1.1531231.

- [15] F. Wölzl, « Degradation Mechanisms in Small Molecule Organic Electronic Devices », Dresden University of Technology, Germany, 2016.
- [16] P. Fenter, F. Schreiber, V. Bulović, et S. R. Forrest, « Thermally induced failure mechanisms of organic light emitting device structures probed by X-ray specular reflectivity », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 277, n° 5-6, p. 521-526, oct. 1997, doi: 10.1016/S0009-2614(97)00941-X.
- [17] E. Langlois' *et al.*, « Degradation mechanisms in organic light-emitting diodes », p. 6.
- [18] W. Song, S. K. So, J. Moulder, Y. Qiu, Y. Zhu, et L. Cao, « Study on the interaction between Ag and tris(8-hydroxyquinoline) aluminum using x-ray photoelectron spectroscopy », *Surf. Interface Anal.*, vol. 32, n° 1, p. 70-73, août 2001, doi: 10.1002/sia.1008.
- [19] S. Lee, J.-H. Han, S.-H. Lee, G.-H. Baek, et J.-S. Park, « Review of Organic/Inorganic Thin Film Encapsulation by Atomic Layer Deposition for a Flexible OLED Display », *JOM*, vol. 71, n° 1, p. 197-211, janv. 2019, doi: 10.1007/s11837-018-3150-3.
- [20] T. Maindron, T. Jullien, et A. André, « Defect analysis in low temperature atomic layer deposited Al₂O₃ and physical vapor deposited SiO₂ barrier films and combination of both to achieve high quality moisture barriers », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 34, no 3, p. 031513, mai 2016, doi: 10.1116/1.4947289.
- [21] R. Meerheim, M. Furno, S. Hofmann, B. Lüssem, et K. Leo, « Quantification of energy loss mechanisms in organic light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no 25, p. 253305, déc. 2010, doi: 10.1063/1.3527936.
- [22] M. Furno, R. Meerheim, M. Thomschke, S. Hofmann, B. Lüssem, et K. Leo, « Outcoupling efficiency in small-molecule OLEDs: from theory to experiment », 2010, vol. 7617, p. 761716-761716-12, doi: 10.1117/12.840043.
- [23] J.-B. Kim, J.-H. Lee, C.-K. Moon, et J.-J. Kim, « Highly efficient inverted top emitting organic light emitting diodes using a transparent top electrode with color stability on viewing angle », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 7, p. 073301, févr. 2014, doi: 10.1063/1.4865765.
- [24] Q. Huang, X. Liu, H. Yan, Z. Jiao, J. Yang, et G. Yuan, « P-191: Dielectric-Metal-Dielectric Structure and Its Application as Top Cathode in Highly Efficient Top-Emitting WOLEDs », *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 50, n° 1, p. 1946-1949, juin 2019, doi: 10.1002/sdtp.13347.
- [25] X. Zhu, J. Sun, X. Yu, M. Wong, et H.-S. Kwok, « High-performance top-emitting white organic light-emitting devices », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 7R, p. 4054, 2007.
- [26] Q. Huang, K. Walzer, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, et T. Stübinger, « Performance improvement of top-emitting organic light-emitting diodes by an organic capping layer: An experimental study », *J. Appl. Phys.*, vol. 100, n° 6, p. 064507, sept. 2006, doi: 10.1063/1.2338145.
- [27] D.-Y. Kim, C. S. Choi, J. Y. Kim, D. H. Kim, et K. C. Choi, « Phosphorescent transparent organic light-emitting diodes with enhanced outcoupling efficiency: Reduction of surface plasmon losses », *Org. Electron.*, vol. 15, n° 6, p. 1222-1228, juin 2014, doi: 10.1016/j.orgel.2014.03.010.
- [28] M. Thomschke, R. Nitsche, M. Furno, et K. Leo, « Optimized efficiency and angular emission characteristics of white top-emitting organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 8, p. 083303, 2009, doi: 10.1063/1.3088854.
- [29] X.-L. Zhang *et al.*, « Hybrid Tamm plasmon-polariton/microcavity modes for white top-emitting organic light-emitting devices », *Optica*, vol. 2, n° 6, p. 579, juin 2015, doi: 10.1364/OPTICA.2.000579.

- [30] B. Pyo *et al.*, « A nanoporous polymer film as a diffuser as well as a light extraction component for top emitting organic light emitting diodes with a strong microcavity structure », *Nanoscale*, vol. 8, n° 16, p. 8575-8582, 2016, doi: 10.1039/C6NR00868B.
- [31] T. Schaefer, T. Schwab, S. Lenk, et M. C. Gather, « White top-emitting organic light-emitting diodes with solution-processed nano-particle scattering layers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 23, p. 233301, déc. 2015, doi: 10.1063/1.4937004.
- [32] C.-C. Liu *et al.*, « Microcavity top-emitting organic light-emitting devices integrated with diffusers for simultaneous enhancement of efficiencies and viewing characteristics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 10, p. 103302, 2009, doi: 10.1063/1.3097354.
- [33] A. Salehi, X. Fu, D.-H. Shin, et F. So, « Recent Advances in OLED Optical Design », *Adv. Funct. Mater.*, p. 1808803, févr. 2019, doi: 10.1002/adfm.201808803.
- [34] K.-H. Kim, E. S. Ahn, J.-S. Huh, Y.-H. Kim, et J.-J. Kim, « Design of Heteroleptic Ir Complexes with Horizontal Emitting Dipoles for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes with an External Quantum Efficiency of 38% », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 20, p. 7505-7510, oct. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03428.
- [35] E. Wrzesniewski *et al.*, « Enhancing Light Extraction in Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices Using Molded Transparent Polymer Microlens Arrays », *Small*, vol. 8, n° 17, p. 2647-2651, sept. 2012, doi: 10.1002/sml.201102662.
- [36] Y.-F. Liu *et al.*, « Polymer encapsulation of flexible top-emitting organic light-emitting devices with improved light extraction by integrating a microstructure », *Org. Electron.*, vol. 15, n° 11, p. 2661-2666, nov. 2014, doi: 10.1016/j.orgel.2014.07.023.
- [37] J.-B. Kim, J.-H. Lee, C.-K. Moon, K.-H. Kim, et J.-J. Kim, « Highly enhanced light extraction from organic light emitting diodes with little image blurring and good color stability », *Org. Electron.*, vol. 17, p. 115-120, févr. 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2014.12.006.
- [38] J.-B. Kim, J.-H. Lee, C.-K. Moon, S.-Y. Kim, et J.-J. Kim, « Highly Enhanced Light Extraction from Surface Plasmonic Loss Minimized Organic Light-Emitting Diodes », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 26, p. 3571-3577, juill. 2013, doi: 10.1002/adma.201205233.
- [39] M. Thomschke, S. Reineke, B. Lüssem, et K. Leo, « Highly Efficient White Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes Comprising Laminated Microlens Films », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 1, p. 424-428, janv. 2012, doi: 10.1021/nl203743p.
- [40] W.-Y. Park, Y. Kwon, C. Lee, et K.-W. Whang, « Light outcoupling enhancement from top-emitting organic light-emitting diodes made on a nano-sized stochastic texture surface », *Opt. Express*, vol. 22, n° S7, p. A1687, déc. 2014, doi: 10.1364/OE.22.0A1687.
- [41] T. Schwab, C. Fuchs, R. Scholz, A. Zakhidov, K. Leo, et M. C. Gather, « Coherent mode coupling in highly efficient top-emitting OLEDs on periodically corrugated substrates », *Opt. Express*, vol. 22, n° 7, p. 7524, avr. 2014, doi: 10.1364/OE.22.007524.
- [42] Y. Jin *et al.*, « Solving Efficiency-Stability Tradeoff in Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices by Employing Periodically Corrugated Metallic Cathode », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 9, p. 1187-1191, mars 2012, doi: 10.1002/adma.201103397.
- [43] Y. Qu, C. Coburn, D. Fan, et S. R. Forrest, « Elimination of Plasmon Losses and Enhanced Light Extraction of Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices Using a Reflective Subelectrode Grid », *ACS Photonics*, vol. 4, n° 2, p. 363-368, févr. 2017, doi: 10.1021/acsp Photonics.6b00847.
- [44] C.-C. Chen *et al.*, « 12-2: 3D Pixel Configurations for Optical Out-Coupling of OLED Displays — Part II: Experimental Validation », *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 50, n° 1, p. 145-148, juin 2019, doi: 10.1002/sdtp.12876.

- [45] H. Chen, G. Tan, et S.-T. Wu, « Ambient contrast ratio of LCDs and OLED displays », *Opt. Express*, vol. 25, n° 26, p. 33643, déc. 2017, doi: 10.1364/OE.25.033643.
- [46] H.-W. Chen, J.-H. Lee, B.-Y. Lin, S. Chen, et S.-T. Wu, « Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives », *Light Sci. Appl.*, vol. 7, n° 3, p. 17168-17168, mars 2018, doi: 10.1038/lssa.2017.168.
- [47] R. S. Cok et A. D. Arnold, « P-155: Ambient Contrast for OLED Displays », *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 38, n° 1, p. 784-787, mai 2007, doi: 10.1889/1.2785423.
- [48] J. Xie *et al.*, « Blue top-emitting organic light-emitting devices based on wide-angle interference enhancement and suppression of multiple-beam interference », *Org. Electron.*, vol. 12, n° 2, p. 322-328, févr. 2011, doi: 10.1016/j.orgel.2010.11.018.
- [49] M. Goto, G. Suzuki, et S. Toriyama, « 61-1: Form Birefringence-Based Achromatic Quarter-Wave Film for Anti-Reflection of OLEDs », in *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2018, vol. 49, p. 804–807.
- [50] S.-Y. Kim, J.-H. Lee, J.-H. Lee, et J.-J. Kim, « High contrast flexible organic light emitting diodes under ambient light without sacrificing luminous efficiency », *Org. Electron.*, vol. 13, n° 5, p. 826-832, mai 2012, doi: 10.1016/j.orgel.2012.01.015.
- [51] Y. C. Zhou *et al.*, « High contrast organic light-emitting devices with improved electrical characteristics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 23, p. 233505, juin 2006, doi: 10.1063/1.2207844.
- [52] C.-K. Yen, C.-I. Chao, E.-C. Chang, et C.-T. Yueh, « P-185: Black Electrode for Organic Light-Emitting Device », in *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2005, vol. 36, p. 867–869.
- [53] F. L. Wong, M. K. Fung, X. Jiang, C. S. Lee, et S. T. Lee, « Non-reflective black cathode in organic light-emitting diode », *Thin Solid Films*, vol. 446, n° 1, p. 143-146, janv. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.10.003.
- [54] Z. Y. Xie et L. S. Hung, « High-contrast organic light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 7, p. 1207-1209, févr. 2004, doi: 10.1063/1.1647689.
- [55] J.-X. Man, S.-J. He, T. Zhang, D.-K. Wang, N. Jiang, et Z.-H. Lu, « Black Phase-Changing Cathodes for High-Contrast Organic Light-Emitting Diodes », *ACS Photonics*, vol. 4, n° 6, p. 1316-1321, juin 2017, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b00203.
- [56] G. Tan *et al.*, « High ambient contrast ratio OLED and QLED without a circular polarizer », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, n° 31, p. 315101, août 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/31/315101.
- [57] T.-L. Chiu *et al.*, « Absorptive and conductive cavity cathode with silver nanoparticles for low-reflection organic light-emitting devices », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 9, p. 095102, mars 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/9/095102.
- [58] P. Y. Chen, M. Yokoyama, et H. Y. Ueng, « Increasing the Contrast Ratio of Organic Light-Emitting Diode by Organic–Metal Light-Absorbing Layer in Black Cathode », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, n° 1, p. 012102, janv. 2010, doi: 10.1143/JJAP.49.012102.
- [59] B. D. Lee *et al.*, « Characteristics of contrast of active-matrix organic light-emitting diodes containing a black matrix and antireflection layers », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, n° 3, p. 734-737, déc. 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.096.
- [60] K.-S. Choi, E. W. McFarland, et G. D. Stucky, « Light-absorption Phenomena in Novel low-reflectance cathodes for organic light emitting devices utilizing metal organic mixtures », *Adv. Mater.*, vol. 15, n° 23, p. 2018–2021, 2003.

- [61] S.-H. Jeong, H. Choi, J. Y. Kim, et T.-W. Lee, « Silver-Based Nanoparticles for Surface Plasmon Resonance in Organic Optoelectronics », *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 32, n° 2, p. 164-175, févr. 2015, doi: 10.1002/ppsc.201400117.
- [62] H. M. Aziz, Y.-F. Liew, et Z. Popovic, « Novel cathode for organic light-emitting devices with reduced optical reflectivity », San Diego, California, USA, févr. 2004, p. 277, doi: 10.1117/12.512505.
- [63] S. Han, D. Grozea, C. Huang, Z. H. Lu, R. Wood, et W. Y. Kim, « Al:SiO thin films for organic light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 1, p. 709-714, juill. 2004, doi: 10.1063/1.1751233.
- [64] M. J. Park, S. K. Kim, R. Pode, et J. H. Kwon, « Low absorption semi-transparent cathode for micro-cavity top-emitting organic light emitting diodes », *Org. Electron.*, vol. 52, p. 153-158, janv. 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2017.10.020.
- [65] Y. Yao *et al.*, « Ag Nanoparticle-Sensitized WO₃ Hollow Nanosphere for Localized Surface Plasmon Enhanced Gas Sensors », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 28, p. 18165-18172, juill. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b04692.
- [66] J. Y. Kim, C. S. Choi, W. H. Kim, D. Y. Kim, D. H. Kim, et K. C. Choi, « Extracting optical modes of organic light-emitting diodes using quasi-periodic WO₃ nanoislands », *Opt. Express*, vol. 21, n° 5, p. 5424–5431, 2013.
- [67] J. H. Han *et al.*, « Highly Conductive Transparent and Flexible Electrodes Including Double-Stacked Thin Metal Films for Transparent Flexible Electronics », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 19, p. 16343-16350, mai 2017, doi: 10.1021/acsami.7b04725.
- [68] Y. Ye *et al.*, « Plasmonics of Diffused Silver Nanoparticles in Silver/Nitride Optical Thin Films », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 20227, déc. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-56719-x.
- [69] J. K. Pollard, R. L. Bell, et G. G. Bloodworth, « The Structure and Electrical Properties of Evaporated Gold/Silicon Monoxide Cermet Films », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 4, p. 702-705, juill. 1969, doi: 10.1116/1.1315735.
- [70] J. Beynon et N. R. P. Milway, « On the electrical resistivity and structural properties of evaporated manganese/silicon oxide cermet films », *Thin Solid Films*, vol. 14, n° 2, p. 387-396, déc. 1972, doi: 10.1016/0040-6090(72)90438-5.
- [71] S. K. Mandal, R. K. Roy, et A. K. Pal, « Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver particles embedded in SiO₂ matrix », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 17, p. 2198, 2002.
- [72] H. Horvath, « Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 110, n° 11, p. 787-799, juill. 2009, doi: 10.1016/j.jqsrt.2009.02.022.
- [73] S.-J. Ko *et al.*, « Highly efficient plasmonic organic optoelectronic devices based on a conducting polymer electrode incorporated with silver nanoparticles », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 6, p. 1949, 2013, doi: 10.1039/c3ee40190a.
- [74] V. S. Kavitha, S. R. Chalana, R. R. Krishnan, K. G. Gopchandran, et V. P. M. Pillai, « High quality, highly transparent Cu incorporated WO₃ thin films suitable for blue LED application », *Vacuum*, vol. 172, p. 109044, févr. 2020, doi: 10.1016/j.vacuum.2019.109044.
- [75] Y. Pang, Q. Chen, X. Shen, L. Tang, et H. Qian, « Size-controlled Ag nanoparticle modified WO₃ composite films for adjustment of electrochromic properties », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 8, p. 1920-1924, févr. 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.07.138.

- [76] H. Deng, D. Yang, B. Chen, et C.-W. Lin, « Simulation of surface plasmon resonance of Au–WO_{3-x} and Ag–WO_{3-x} nanocomposite films », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 134, n° 2, p. 502-509, sept. 2008, doi: 10.1016/j.snb.2008.05.032.

2

Physique des modes de propagation de la lumière & méthodes expérimentales

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les outils qui seront utiles à une bonne compréhension des chapitres suivants. Nous commencerons par entrer en détail dans la théorie de l'émission de lumière dans une structure OLED. L'objectif de cette partie est de poser clairement les concepts physiques qui seront utilisés au cours des chapitres suivants et en particulier dans le chapitre 3 qui sera consacré à l'étude expérimentale des modes de perte dans les OLEDs. Pour cela, nous nous intéresserons à l'approximation dipolaire, ainsi qu'au concept de champ proche et à son comportement dans un empilement multicouches.

Puis dans un second temps, nous présenterons les différents outils que nous avons utilisés pour mener à bien ce travail. Ils peuvent être regroupés en trois catégories :

- Les outils de simulation, utilisés pour optimiser les propriétés d'un empilement ou étudier les propriétés optiques d'un empilement. Dans notre cas, il s'agit du logiciel SETFOS de la société Fluxim.
- Les outils de fabrication par évaporation thermique et par ALD (Atomic Layer Deposition). Ils nous ont permis de réaliser expérimentalement des dépôts couches minces ainsi que des empilements OLEDs complets.
- Et enfin des outils de caractérisations optiques, électriques ou morphologiques à l'aide desquels nous avons pu caractériser en détail le cermet Ag:WO_3 présenté en chapitre 4, ainsi que tous les dispositifs OLEDs de ce travail.

2.1 Les pertes optiques dans les OLEDs

La réduction des pertes optiques dans les OLEDs est un enjeu important pour l'amélioration de leurs performances. En effet, comme nous avons pu le constater dans le chapitre 1, la majorité de la lumière créée dans la couche émettrice est perdue et ne sera pas extraite du dispositif [1]. Les pertes optiques sont dues à trois mécanismes :

- L'absorption de la lumière par les matériaux absorbant de l'empilement
- Le guidage optique de la lumière dans les cavités de la structure
- Et les résonances plasmoniques aux interfaces entre les métaux et les diélectriques.

Les modes guidés et les résonances plasmoniques sont les sources de perte majoritaires des OLEDs et il existe des techniques visant à limiter l'une ou l'autre. Le problème dans les OLEDs en architecture top-émission est la présence de la cathode métallique supérieure qui est en partie responsable à la fois des pertes par modes guidés et par modes plasmons. Il est donc difficile de discerner ce qui relève de l'un ou de l'autre de ces mécanismes et donc quelle technique d'extraction serait la plus intéressante à mettre en place [1].

Pour résoudre ce problème, nous allons d'abord expliquer comment la lumière est créée au sein de la couche émettrice et comment elle se propage dans une structure OLED. Pour cela, nous allons commencer par nous intéresser au concept d'approximation dipolaire.

2.1.1 L'approximation dipolaire

Au sein de l'OLED, un photon est créé lorsqu'un électron et un trou, injectés respectivement par la cathode et par l'anode, se recombinent au niveau d'un des atomes de la molécule émettrice. Si l'exciton formé par cette recombinaison se désexcite de manière radiative, il y aura émission de lumière. Un modèle permet de simplifier la physique de l'émission du photon : il s'agit de l'approximation dipolaire [2].

L'approximation dipolaire consiste à comparer un atome à un dipôle oscillant composé d'une charge positive fixe (le noyau) et d'une charge négative (un électron) [2]. À l'état d'équilibre, le dipôle est statique, ses lignes de champs sont données en Figure 2-1-a. La création d'un exciton cause la mise en mouvement de l'électron, ce qui va perturber le champ électromagnétique du dipôle. La Figure 2-1-b représente la perturbation des lignes de champs du dipôle lorsque l'électron passe d'une position initiale O à une position O' en un temps Δt . Cette perturbation se propage dans l'espace sous forme d'onde électromagnétique, il s'agit de la lumière émise. [3]

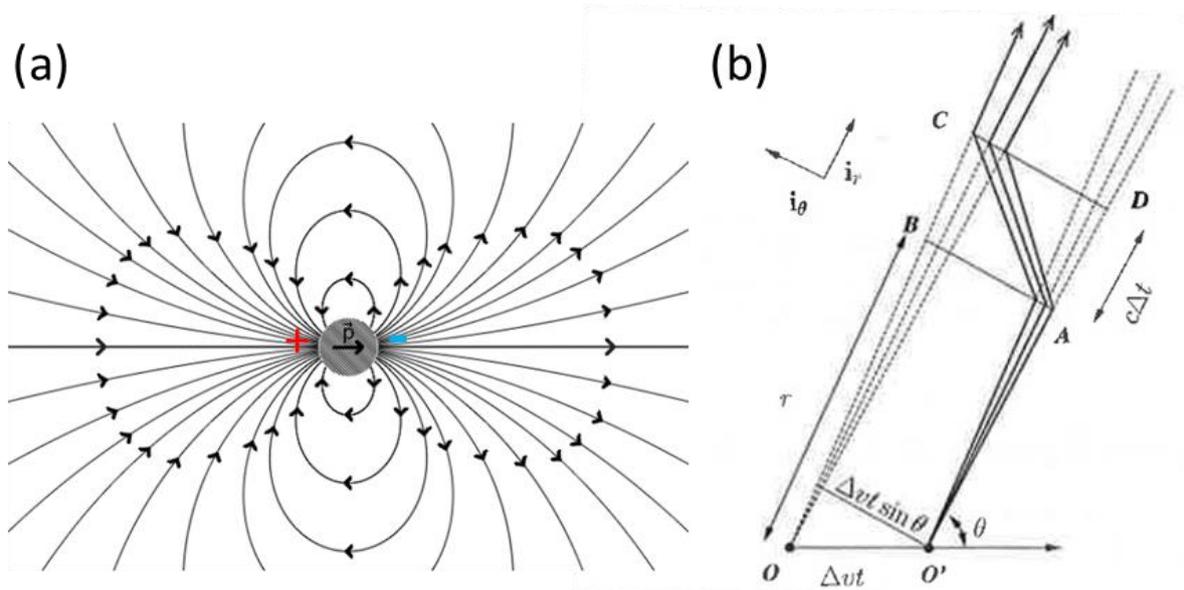


Figure 2-1 : (a) Lignes de champ électrique d'un dipôle statique (b) Lignes de champ électrique pour une charge initialement au repos et accélérée d'une quantité Δv en un temps Δt [2]

L'émission de cette lumière correspond à une perte d'énergie qui peut être interprétée comme une interaction entre le champ électromagnétique du dipôle après Δt et le champ électromagnétique du dipôle avant Δt , qui n'a pas encore reçu la perturbation. Cette interaction est équivalente à une force de freinage qui va tendre à amortir le mouvement d'oscillation de l'électron. Il est possible de définir le temps d'amortissement τ du mouvement selon l'équation suivante [2].

$$\tau = \frac{3c}{2r_0\omega_0^2}$$

Dans cette formule, la vitesse de la lumière est désignée par c , r_0 correspond à la position d'équilibre de l'électron vis-à-vis du noyau et ω_0 est la pulsation de résonance propre du dipôle en oscillation harmonique (en l'absence d'amortissement).

Ce modèle ne prend en compte ni l'aspect quantique du problème ni la complexité des phénomènes de recombinaisons qui peuvent avoir lieu au sein des molécules organiques. Malgré tout, il permet d'expliquer très facilement les différents phénomènes optiques qui peuvent se produire dans une OLED. Mais avant de passer au cas d'une OLED complète, nous allons nous intéresser à la modification de l'émission lorsque le dipôle est à proximité d'une interface entre deux matériaux.

2.1.2 Émission à proximité d'une interface : réflexions et plasmons de surfaces

La Figure 2-2 illustre cette situation pour un dipôle parallèle ou perpendiculaire à la surface. Le rayon II est réfléchi par la surface et perturbe le champ électromagnétique du dipôle. Il va donc avoir un impact sur l'amortissement de l'oscillation du dipôle. Ainsi la présence d'une surface peut modifier le temps d'amortissement du dipôle. Si le champ réfléchi est en phase avec le mouvement, la durée de vie de l'oscillation sera plus longue. Et inversement la durée de vie sera plus courte s'il est en opposition de phase.

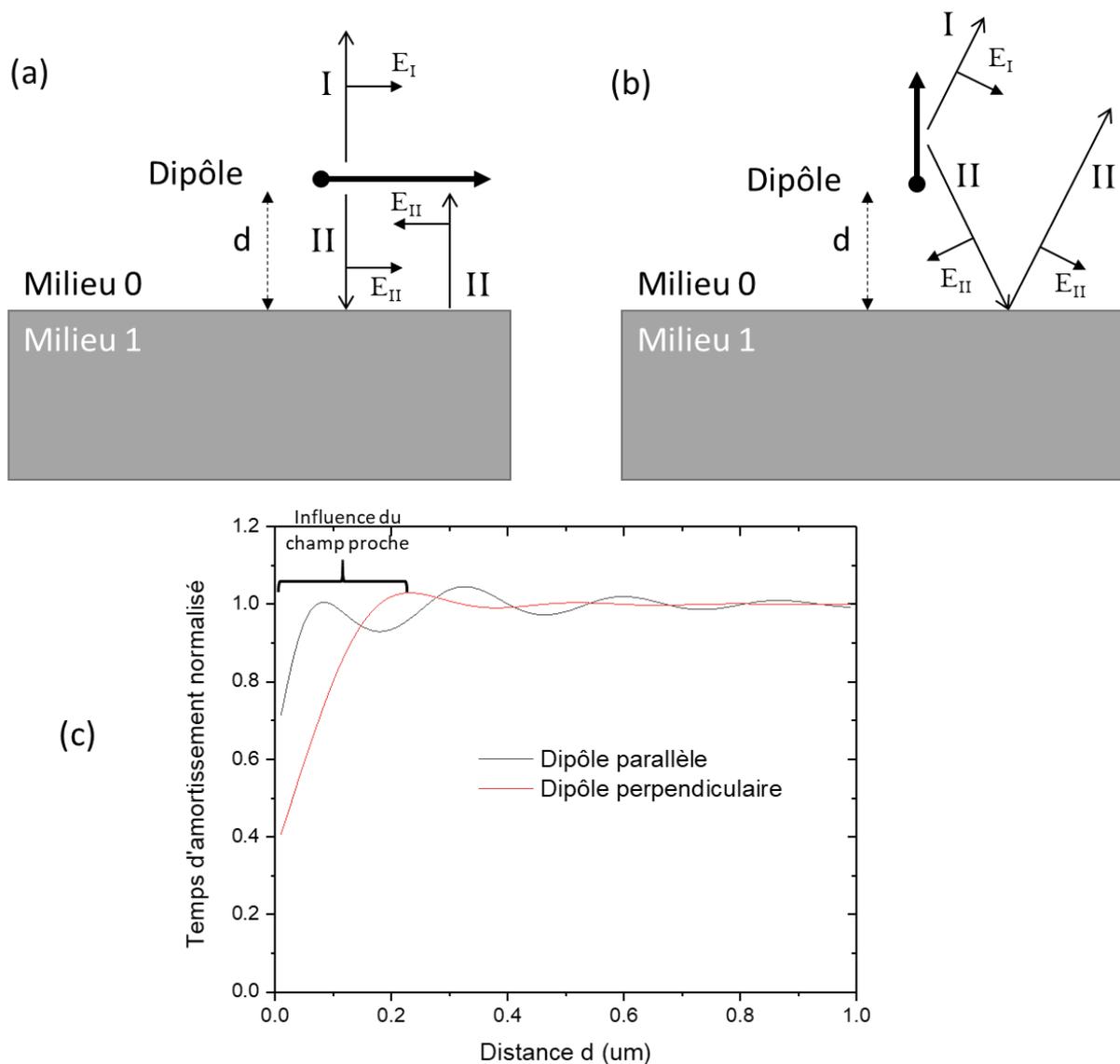


Figure 2-2 : Émission de lumière par dipôle situé proche d'une interface pour (a) un dipôle parallèle à la surface (b) un dipôle perpendiculaire à la surface et (c) évolution du temps d'amortissement du dipôle en fonction de la distance de la séparant d'une interface entre le milieu 0 (air : $n=1$) et le milieu 1 (SiO_2 : $n=1,7$ à 520nm). Ces résultats ont été obtenus à l'aide du logiciel de simulation Setfos, présenté en partie 2.2.1.

Cet effet dépend de la distance d séparant le dipôle de l'interface. La Figure 2-2-c représente le temps d'amortissement d'un dipôle dans l'air, situé à une distance d d'un matériau diélectrique transparent, dans le cas d'un dipôle parallèle ou perpendiculaire à la surface. Les oscillations correspondent au déphasage entre l'oscillation du dipôle et le champ réfléchi.

Remarque : Dans le cas du dipôle perpendiculaire, le temps d'amortissement ne devrait pas être modifié par la distance à l'interface si l'on se réfère à la Figure 2-1-a. En effet, le long de l'axe du dipôle, l'énergie dissipée est nulle. Malgré cela, des variations du temps d'amortissement en fonction de la distance sont observables pour ce dipôle sur la Figure 2-2-c. L'explication est la suivante : la carte de champ présentée plus haut ne représente que les champs décroissants en $1/r$ et non ceux décroissants en $1/r^2$ et $1/r^3$ qui sont usuellement négligés dans les cas classiques d'étude des dipôles. Ce sont ces champs du deuxième et troisième ordre qui sont à l'origine des variations du temps d'amortissement observées.

Cependant, dans le cas limite où le dipôle perpendiculaire est à une distance inférieure à $1 \mu\text{m}$, on observe une chute de la durée de vie du dipôle. Or cela ne devrait pas être le cas si l'on prend en compte seulement l'impact du champ réfléchi sur le dipôle : en effet si le dipôle était en contact avec la surface, les oscillations du dipôle seraient parfaitement en phase avec le champ réfléchi, ce qui devrait mener à une augmentation de la durée de vie.

Pour comprendre ce phénomène, il faut s'intéresser au champ proche du dipôle. Pour l'instant nous ne nous étions intéressés qu'au champ lointain, c'est-à-dire le champ émis par le dipôle. Mais il existe un autre champ, le champ proche, qui représente les ondes évanescentes créées par le dipôle, mais qui ne s'en échappe pas. Ces ondes sont contenues dans une sphère d'un rayon approchant λ , la longueur d'onde d'émission du dipôle (cf. Figure 2-3). Si le dipôle est contenu dans un milieu homogène transparent, ce champ proche n'a pas d'influence sur l'émission en champ lointain. L'énergie du champ proche n'est pas perdue par le dipôle. C'est pour cette raison qu'il est rare que l'on en tienne compte. En revanche, le champ proche prend toute son importance si le dipôle n'est pas isolé mais est à une distance inférieure à λ d'une interface.

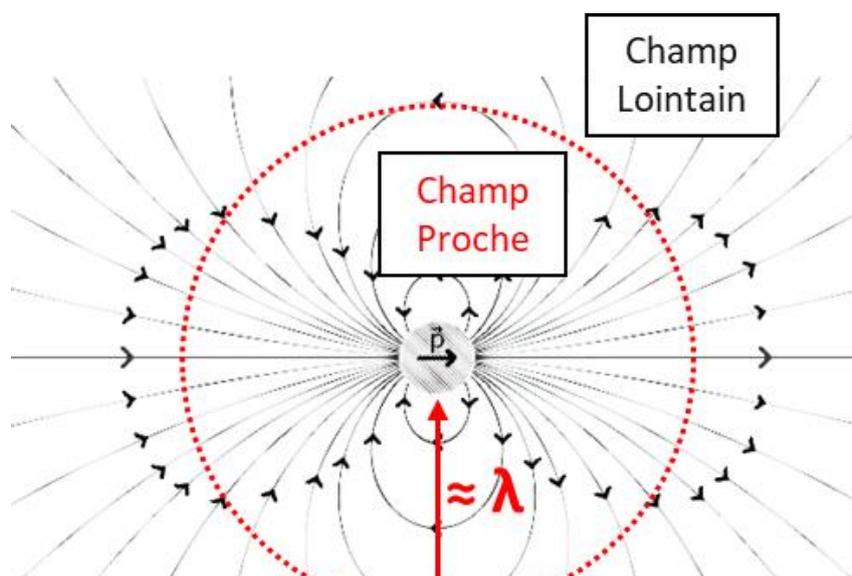


Figure 2-3 : Limite approximative de propagation des ondes évanescentes du champ proche d'un dipôle émettant de la lumière à une longueur d'onde λ

Le champ proche peut être considéré comme un réservoir d'énergie du dipôle. Lorsque le dipôle est dans un milieu homogène, ce réservoir d'énergie reste intègre. Mais si un milieu différent est approché à l'intérieur de ce champ proche, une partie de l'énergie du dipôle sera perdue et son temps d'amortissement sera plus court, ce qui explique les observations de la Figure 2-2-c. Cette énergie perdue représentera in fine une perte d'émission de lumière du dipôle. La manière dont l'énergie est perdue dépend du type de matériau considéré.

- Dans le cas d'un matériau diélectrique transparent (cf. Figure 2-2-a) : certaines ondes évanescentes du champ proche deviennent propagatrices dans le diélectrique pour des angles supérieurs à θ_c (angle limite de réflexion totale). L'énergie du dipôle sera perdue par réflexion totale frustrée d'une partie du champ proche.
- Dans le cas d'un diélectrique absorbant (cf. Figure 2-2-b) : les ondes évanescentes se propageant jusqu'à l'interface seront absorbées par le diélectrique absorbant.
- Dans le cas d'un métal (cf. Figure 2-2-c) : le même phénomène se produit et est renforcé par un couplage de certaines ondes évanescentes aux modes de résonances du nuage d'électrons libres du métal. Ces résonances sont appelées des résonances plasmoniques de surface. Plus un métal est conducteur plus le nuage d'électrons libres sera dense et plus le couplage sera fort. C'est le cas notamment de l'Ag, comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

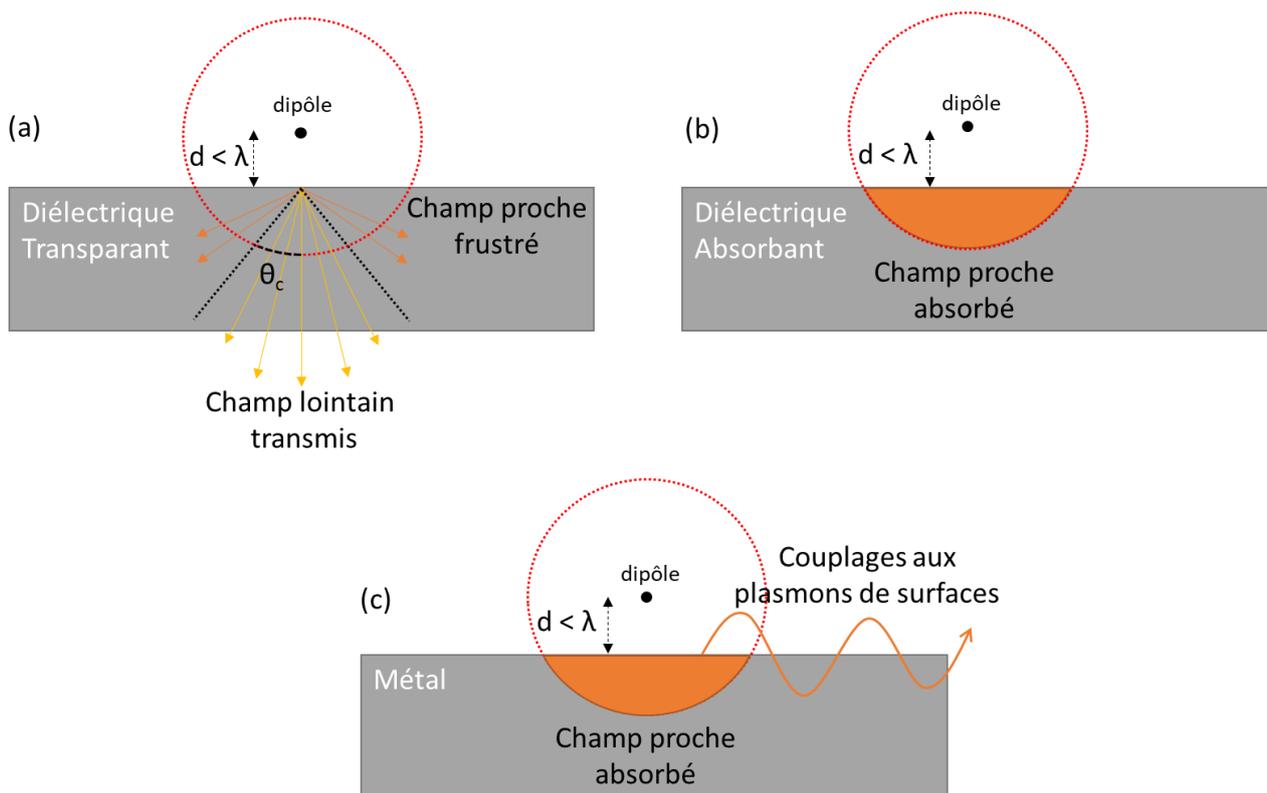


Figure 2-4 : Schémas représentant l'origine des pertes d'énergie d'un dipôle dû à des interactions de champ proche dans le cas (a) d'un diélectrique transparent (b) d'un diélectrique absorbant et (c) d'un métal.

Ce concept de champ proche joue un rôle prépondérant dans la physique des OLEDs. En effet, les dipôles émetteurs que sont les molécules émettrices ont des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 800 nm. Or, dans une OLED, ces dipôles sont placés dans des cavités d'une épaisseur d'environ 100 nm, constituées de plusieurs interfaces entre milieux diélectriques et métalliques. Le champ proche des molécules est donc fortement perturbé par leur environnement dans un empilement OLED.

2.1.3 Émission dans une cavité : les modes guidés

Nous allons maintenant nous intéresser au cas où le dipôle est placé dans une cavité dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde d'émission du dipôle. En plus des perturbations du champ proche, des effets de guidage de la lumière ont également lieu. Les électrodes de l'OLED jouent le rôle de miroirs. Certaines ondes réfléchies sont en condition d'interférences constructives et se propagent dans l'empilement. Dans le cas d'une OLED d'épaisseur classique (environ 100 nm), seuls les modes fondamentaux des modes transverses magnétiques (TM) et des modes transverses électroniques (TE) peuvent se propager.

Les modes TE ne peuvent être excités que par les dipôles horizontaux et les modes TM sont majoritairement excités par les dipôles verticaux, plus légèrement par les dipôles horizontaux (cf. Figure 2-5) [4]. Ces conclusions sont obtenues en se basant sur les équations de Maxwell et les conditions de continuités des champs électroniques et magnétiques aux interfaces entre les différents matériaux d'une cavité.

Il est à noter que les modes TM peuvent également se coupler aux résonances plasmoniques de surface si le milieu 1 et/ou le milieu 2 sont des métaux [5].

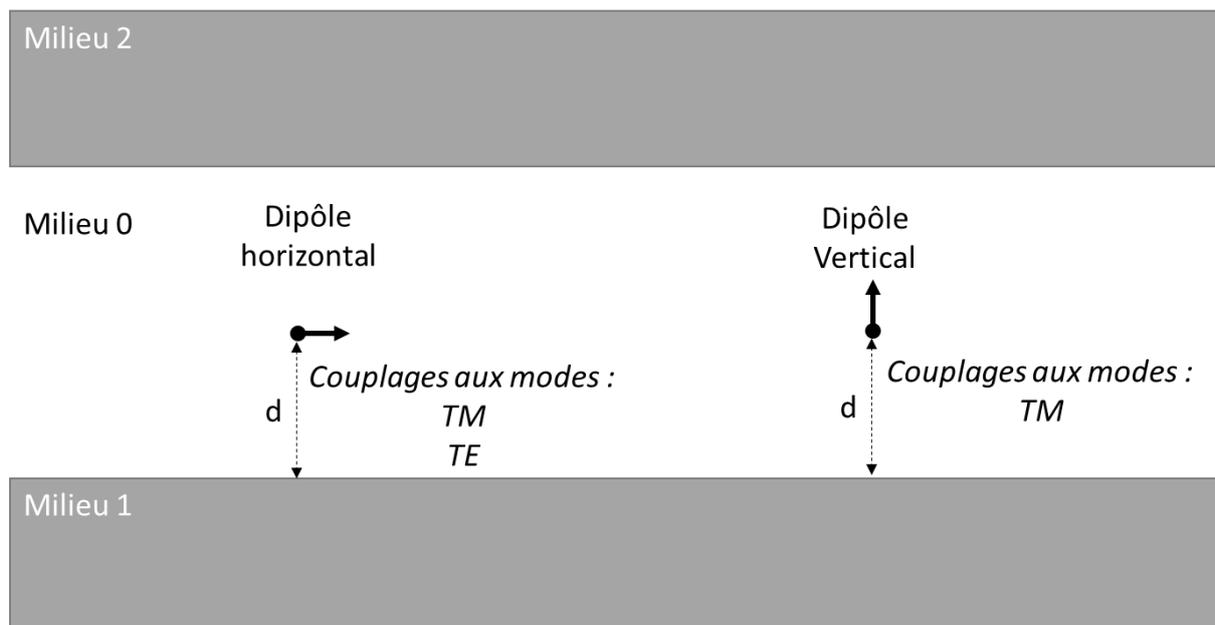


Figure 2-5 : Bilan des modes pouvant être excités par un dipôle vertical ou horizontal dans une cavité optique

2.1.4 L’OLED : l’analyse d’une cavité modale

Cette étude nous a permis de prendre conscience qu’un grand nombre de mécanismes influencent l’émission de lumière émise par un dipôle dans un environnement non homogène. Des effets d’interférences en champ lointain modifient le champ électromagnétique dans la cavité et ne laisseront exister qu’un certain nombre de modes guidés. En parallèle, des effets de champ lointain et de champ proche modifient le temps de vie du dipôle en frustrant son énergie, en l’absorbant ou en la couplant à des modes de surfaces dans le cas d’une interface diélectrique/métal. Et enfin, une partie de la lumière en champ lointain sera extraite de la cavité et constituera la lumière perçue par l’utilisateur de l’OLED. Tous ces phénomènes sont interdépendants et sont difficiles à distinguer les uns des autres.

Cependant, il existe une manière simple de représenter et d’interpréter ces différents effets. En effet, toute la lumière émise par un dipôle peut être décomposée en une somme d’ondes planes qui auront chacune leur propre vecteur d’onde k . Il s’agit du Formalisme de Lukosv détaillé dans les travaux de Furno *et al.* [4] et Frédérique de Fornel [2]. Ce vecteur d’onde est complexe. La partie imaginaire de k donne des informations sur l’amortissement des ondes au cours de leur propagation mais c’est la partie réelle de k qui nous informe sur la répartition de l’énergie entre les différents modes. Pour l’instant, seule la partie réelle de k nous intéresse.

La Figure 2-6 représente un multicouche composé de p couches. On note k^i le vecteur d’onde d’une onde plane se propageant avec un angle θ^i dans le milieu i d’indice optique n_i . On appelle k_x la projection de k^i dans le plan de l’interface. Son expression est donnée en Figure 2-6.

La composante k_x du vecteur d’onde est constante dans toute la structure d’après la loi de Bragg. Ainsi, une onde plane se propageant dans le multicouche gardera le même k_x . En étudiant comment se répartit l’énergie du dipôle en fonction de k_x , il sera donc possible d’observer les ondes planes qui peuvent se propager dans le multicouche et ainsi évaluer les sources de pertes d’une OLED. En pratique, nous utiliserons l’indice de réfraction effectif du multicouche n_{eff} à la place de k_x . L’expression de n_{eff} est donnée en Figure 2-6.

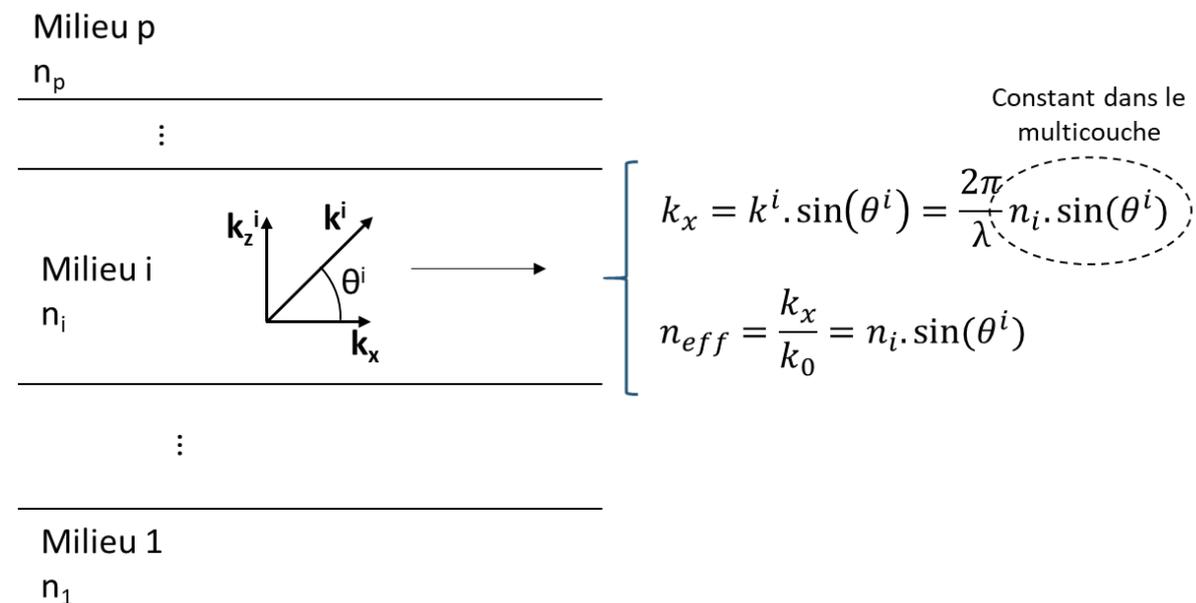


Figure 2-6 : Caractérisation d’une onde plane se propageant dans un multicouche et définition de l’indice effectif.

En observant comment se répartit l'énergie totale dissipée par la source en fonction de l'indice effectif, il est possible d'obtenir une distribution de l'énergie telle que présentée dans l'exemple de la Figure 2-7-b. Cette figure est l'analyse des indices effectifs se propageant dans notre OLED de référence (définie dans le chapitre 3). Elle a été obtenue à l'aide du logiciel Setfos présenté dans la deuxième partie de ce chapitre. Dans cet exemple, pour $0 < n_{\text{eff}} < 1$, l'énergie du dipôle est extraite de l'OLED. Pour $1 < n_{\text{eff}} < 1,7$, les pics correspondent aux modes guidés diélectriques à l'intérieur du dispositif. Et enfin pour $n_{\text{eff}} > 1,7$ les ondes correspondent aux modes guidés se couplant aux résonances plasmoniques de surface des électrodes métalliques.

Remarque : Tous les modes de pertes de l'OLED sont en réalité des modes guidés. Ces modes guidés sont soit diélectriques, soit couplés aux résonances plasmoniques. Pour se conformer à la littérature dans la suite de ce travail, le terme 'modes guidés' fera référence aux modes guidés diélectriques et le terme 'modes de résonances plasmoniques' fera référence aux modes guidés se couplant aux plasmons de surfaces des électrodes.

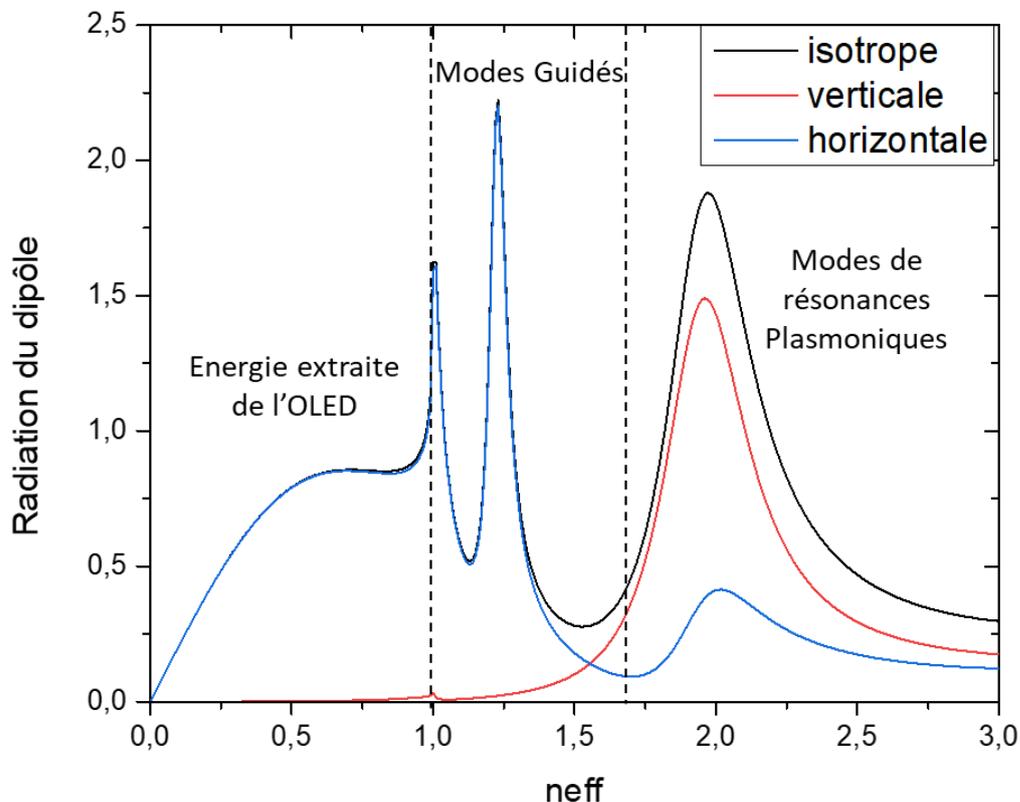


Figure 2-7 : Répartition en fonction de leur indice effectif des modes de propagations de la lumière dans une structure OLED de référence top-émission, pour des dipôles possédant une orientation verticale, horizontale avec la surface ou Dans notre structure de référence, nous avons donc théoriquement deux modes guidés excités par le dipôle horizontal seul. Il s'agit donc de deux modes TE. Un autre pic apparaît vers $n_{\text{eff}} = 2$, excité par les deux orientations de dipôles, mais majoritairement par le dipôle vertical. Il s'agit donc du mode guidé TM, couplé aux modes plasmons.

Ce type de graphique est un outil particulièrement intéressant et très utilisé pour comprendre théoriquement comment la lumière se comporte au sein d'un empilement OLED. Cependant à notre connaissance, il n'existe pas de vérifications expérimentales de ce type de résultat. Ce sera l'objet du chapitre suivant. Mais avant d'aborder ces questions, nous allons présenter les différents outils utilisés au cours de ce travail.

2.2 Méthodes expérimentales

Dans cette partie, nous présentons les méthodes expérimentales utilisées pour réaliser et caractériser les OLEDs ainsi que les matériaux qui les composent.

2.2.1 Optimisation de l'empilement : logiciel Setfos

2.2.1.1 Présentation du logiciel Setfos

Setfos est un solveur à interface graphique développé par la société Fluxim. Ce logiciel permet de modéliser le comportement de la lumière au sein d'un empilement de couches minces.

À l'aide du formalisme des matrices de transfert appliqué à la définition du tenseur de Green, il est possible de simuler le comportement de l'empilement soumis à une source de lumière externe. Le principe de ce formalisme consiste à utiliser les relations de passage du champ électromagnétique à une interface. La Figure 2-8 présente le comportement d'une onde électromagnétique lorsqu'elle traverse l'interface entre un milieu 1 et un milieu 2. Les relations de passages sont obtenues à partir des équations de Maxwell où $(\mu_0 * j_s)$ est le courant surfacique et (σ/ϵ_0) est la densité surfacique de charge.

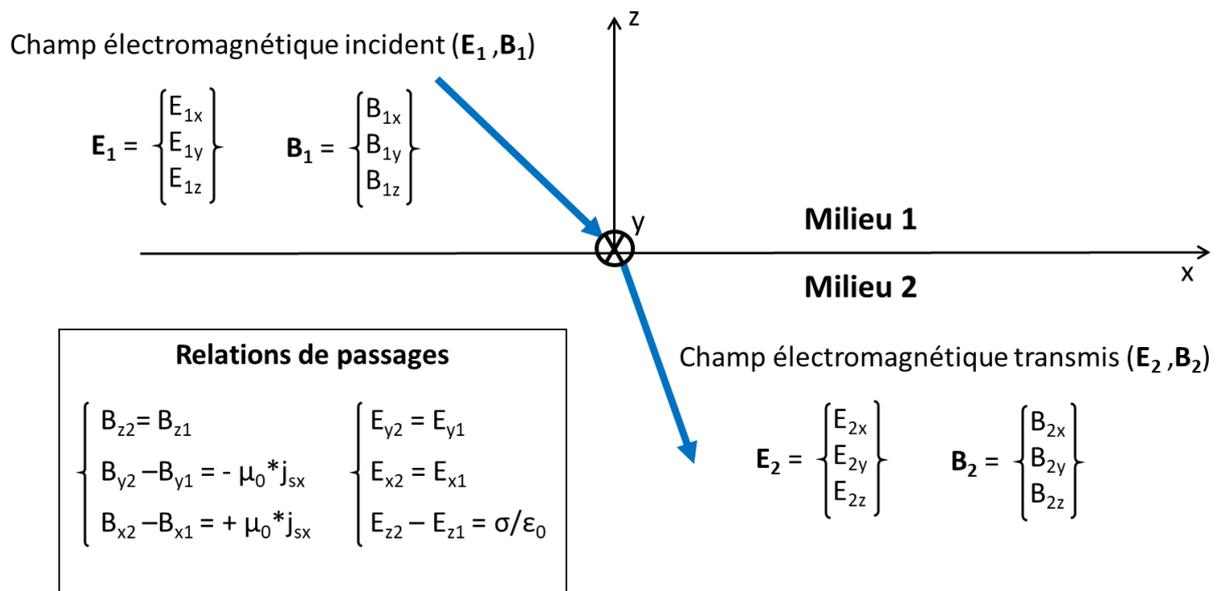


Figure 2-8 : Comportement d'une onde électromagnétique (E,B) au passage d'une interface entre un milieu 1 et 2 et relations de passage.

En généralisant ce calcul à toutes les interfaces de l'empilement, il est possible de simuler le comportement de la lumière dans toute la structure par FDTD. Ce formalisme est décrit en détail par Paulus *et al.*[6] et permet d'avoir accès à la réflectance (R%), la transmittance (T%) et l'absorbance (A%) de l'empilement à partir des indices optiques des couches le composant, en fonction de la longueur d'onde.

En combinant le formalisme des matrices de transfert avec le modèle de l'émission dipolaire développé par Chance *et al.* [7] et présenté dans la partie théorique 2.1 de ce chapitre, Setfos peut également simuler le comportement de la lumière directement émise au sein de l'empilement.

Cet outil est donc très intéressant pour évaluer les propriétés optiques des OLEDs. Il permet d'obtenir les spectres de luminance, d'absorbance, de transmittance et de réflectance en fonction des longueurs d'onde. Mais il donne également des informations sur la répartition de l'énergie lumineuse entre les différents modes présents dans l'OLED : les modes guidés, les modes de résonances plasmoniques, les modes extraits et la lumière absorbée.

En effet, à partir du calcul de la matrice de transfert et de l'approximation dipolaire, Setfos a accès à l'expression de l'indice effectif et peut mesurer l'énergie se répartissant dans chaque mode de propagation de l'empilement, permettant ainsi d'obtenir le graphique présenté dans la Figure 2-7 de la partie précédente. Les détails de ce calcul ne sont pas détaillés ici, mais peuvent être retrouvés dans le manuel d'utilisation de Setfos 5.0. [8]. Les pages concernées sont retranscrites dans l'annexe 2.1.

Pour fonctionner, Setfos a besoin de plusieurs données d'entrée :

- L'ordre des couches de l'empilement
- L'épaisseur de chaque couche
- Les indices optiques réels et imaginaires des couches en fonction de la longueur d'onde
- Le spectre de photoluminescence de la couche émettrice
- La position et l'orientation des dipôles émetteurs au sein de cette couche (dans le cadre de ce travail, les dipôles sont considérés isotopes et situés au centre de la couche émettrice)
-

Les conditions suivantes doivent également être remplies :

- Le matériau émetteur doit être transparent
- Les surfaces sont considérées comme infiniment étendues
- La longueur d'onde et l'écartement entre la zone d'émission et les premières interfaces rencontrées doivent être suffisamment grands par rapport à l'extension spatiale du dipôle afin de pouvoir considérer le dipôle comme un point
- Le dipôle doit être à une distance $\lambda/50$ de tout matériau absorbant
- Les matériaux de l'empilement doivent être non magnétiques
- L'empilement doit posséder des pertes lumineuses (extraite, guidée, absorbée)

Au cours de ce travail, Setfos a été majoritairement utilisé pour optimiser les structures de nos OLEDs et les rendre fortement émissives.

2.2.2 Procédés de fabrication des empilements OLEDs

Les OLEDs présentées dans cette thèse ont été élaborées en environnement de salle blanche sur des substrats de 200 mm. Ces substrats sont des wafers de silicium sur lesquelles a été déposée une couche métallique de 200nm d'épaisseur composées d'un alliage de Cu (5%) et d'Al. Cette couche est l'anode du dispositif. Une couche mince de TiN est ensuite déposée en surface de l'anode pour éviter son oxydation. Ces substrats sont réalisés par la société Altis et sont placés en étuve sous vide pendant 12h à leur entrée dans nos salles blanches afin d'évacuer l'humidité qu'ils contiennent.

Chaque wafer est divisé en plusieurs champs, permettant de déposer jusqu'à 60 OLEDs indépendantes par substrat. La Figure 2-9 est une photographie d'un wafer Altis sur lequel un empilement OLED a été déposé. Le détail d'un champ est également précisé. La zone émissive possède une surface de 0,24 cm². Chaque champ possède deux zones émissives. L'une est pixélisée et permet de simuler l'émission d'une OLED sous forme d'écran. Au cours de notre travail, nous ne nous intéresserons qu'à la zone émissive non pixélisée. Des contacts métalliques déportés permettent d'allumer l'OLED.

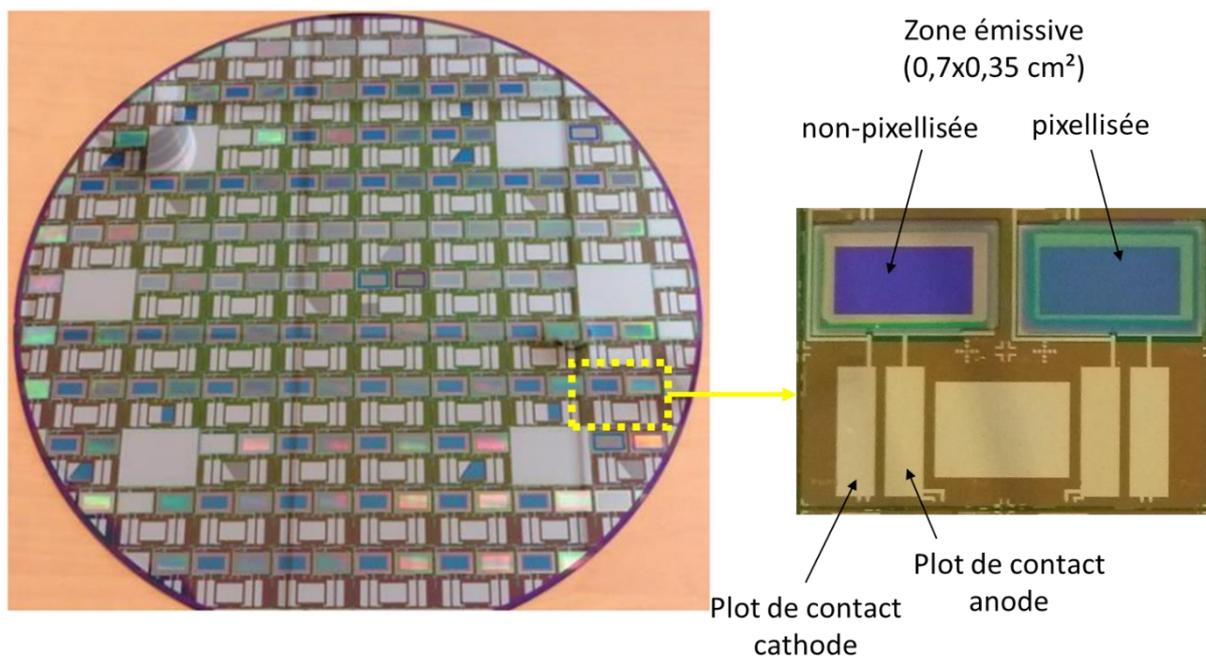


Figure 2-9 : Photographie d'un substrat Altis 200mm sur lequel a été déposé un empilement OLED & détails d'un champ OLED

Sur ce substrat, les couches organiques, oxydes et métalliques sont déposées l'une après l'autre afin de constituer l'empilement OLED. À part l' Al_2O_3 dont nous parlerons dans la partie suivante, toutes les couches sont déposées par évaporation thermique dans un bâti d'évaporation Super-SPECTROS 200 de la société Kurt J. Lesker Company (cf. Figure 2-10).

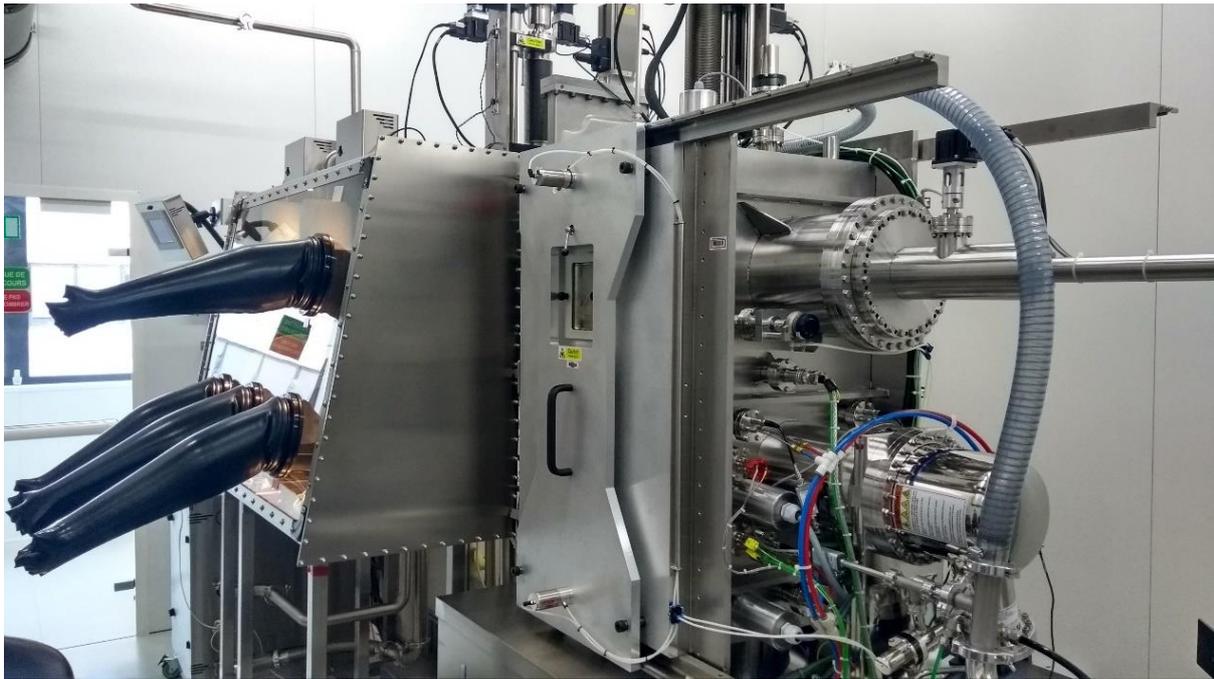


Figure 2-10 : Photographie du bâti d'évaporation thermique Lesker à droite, reliée à la boîte à gant permettant l'entrée des plaques et le transfert vers le bâti de dépôt ALD à gauche.

La chambre d'évaporation contient 10 creusets pour les matériaux organiques, 4 creusets pour les métaux et oxydes, et 2 creusets pour les matériaux nécessitant une haute température d'évaporation tel que le WO_3 . Pendant le dépôt, les creusets sont chauffés à la température d'évaporation du matériau qu'ils contiennent. Ce dernier s'évapore et se dépose en surface du substrat, situé au-dessus de lui. Le substrat est en rotation pendant le dépôt afin que l'épaisseur déposée soit la plus homogène possible.

Les vitesses d'évaporation s'expriment en Angström déposé par seconde ($\text{\AA}/\text{s}$). Elles sont déterminées par la température appliquée au creuset et sont contrôlées par des vibrations d'un oscillateur à quartz. Afin de calibrer ces quartz, des dépôts monocouches sont réalisés et leur épaisseur est mesurée par des méthodes qui seront présentées dans la partie suivante.

Une fois la dernière couche déposée, le substrat est transféré du bâti d'évaporation thermique jusqu'au bâti d'encapsulation par ALD. Afin de limiter les contaminations, ces deux bâtis sont reliés par une boîte à gants sous atmosphère inerte de N_2 , dont l'environnement est contrôlé en oxygène et en humidité.

Le bâti d'ALD est l'Infinity 200, développé par la société Encapsulix. Il permet de déposer à basse température la dernière couche de l'empilement : 25 nm d' Al_2O_3 . L'utilisation de l'ALD à basse température permet de réaliser une couche avec très peu de défauts et donc d'obtenir de très bonnes propriétés barrières. La possibilité d'effectuer le dépôt à basse température rend ce procédé compatible avec la présence de matériaux organiques dans l'empilement. Ces résultats ont été mis en lumière dans notre laboratoire en 2013 [9]. Le procédé consiste à déposer des monocouches d' Al_2O_3 à partir de deux précurseurs : de l'eau et du TMA (triméthyle d'aluminium). Au bout de 225 cycles, une épaisseur de 25 nm d' Al_2O_3 est déposée.

Le Tableau 2-1 est un récapitulatif de toutes les caractéristiques de dépôts utilisées pour réaliser notre OLED de référence. Les matériaux composant les couches sont donnés, ainsi que l'épaisseur déposée, la vitesse de déposition et la technique de dépôt utilisée.

Couche	Matériau	Épaisseur (nm)	Vitesse de déposition (Å/s)	Méthode de dépôt
Encapsulation haute qualité	Al ₂ O ₃	25	----	ALD
Encapsulation	SiO	25	1,0	Evaporation thermique
Cathode	Ag	10	1,0	
Injection d'électrons	Ca	7	0,6	
Transport d'électrons	Bphen : n-dopant	20	1 : 0,2	
Blocage de trous	ETM036	5	0,5	
Emetteur	TMM147 : TEG341 (12%)	35	1 : 0,24	
Blocage d'électron	NPB	5	0,5	
Transport de trous	HTM014 : F4TCNQ (1%)	26	2 : 0,2	
Injection de trous	HATCN	1	0,1	
Anode	Al:Cu (5%)	200	----	
Substrat	Si/TiN	0,5 mm	----	

Tableau 2-1 : Récapitulatif des caractéristiques de dépôts utilisées pour l'optimisation de notre structure de référence par optimisation de l'épaisseur de SiO

2.2.3 Outils de caractérisations des matériaux couches minces

Afin de maîtriser au mieux, les propriétés électriques et optiques de notre empilement OLED, il est nécessaire de connaître les propriétés des matériaux déposés. Pour cela des monocouches de matériau sont déposées sur des substrats de verre ou de silicium et caractérisées à l'aide de différents outils.

2.2.3.1 Mesure de l'épaisseur des couches

L'épaisseur des couches doit être mesurée pour pouvoir calibrer les quartz du bâti d'évaporation thermique. Elle est également nécessaire pour l'étude des propriétés optiques et électriques des matériaux comme nous le verrons dans la suite. Plusieurs outils permettent d'obtenir l'épaisseur de nos matériaux.

Pour les matériaux diélectriques ou organiques, considérés comme transparents dans le visible, l'épaisseur est obtenue à l'aide d'un système de mesure de la transmittance et de la réflectance par FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) développé par la société Nanometrix.

Pour les matériaux métalliques, il est nécessaire d'utiliser une mesure par réflexion aux rayons X (XRR), car ces matériaux sont transparents à ces longueurs d'onde. Le principe de mesure XRR est décrit en Figure 2-11. L'échantillon est illuminé par un faisceau de rayons X faisant un angle θ avec la surface de l'échantillon. Un détecteur capte le faisceau réfléchi. En faisant varier l'angle θ , il est possible d'observer un phénomène d'interférence, dont la période est liée à la longueur d'onde et à l'épaisseur de la couche, selon la formule donnée en Figure 2-11. Il est à noter que cette mesure permet également de remonter à la densité de la couche et à sa rugosité.

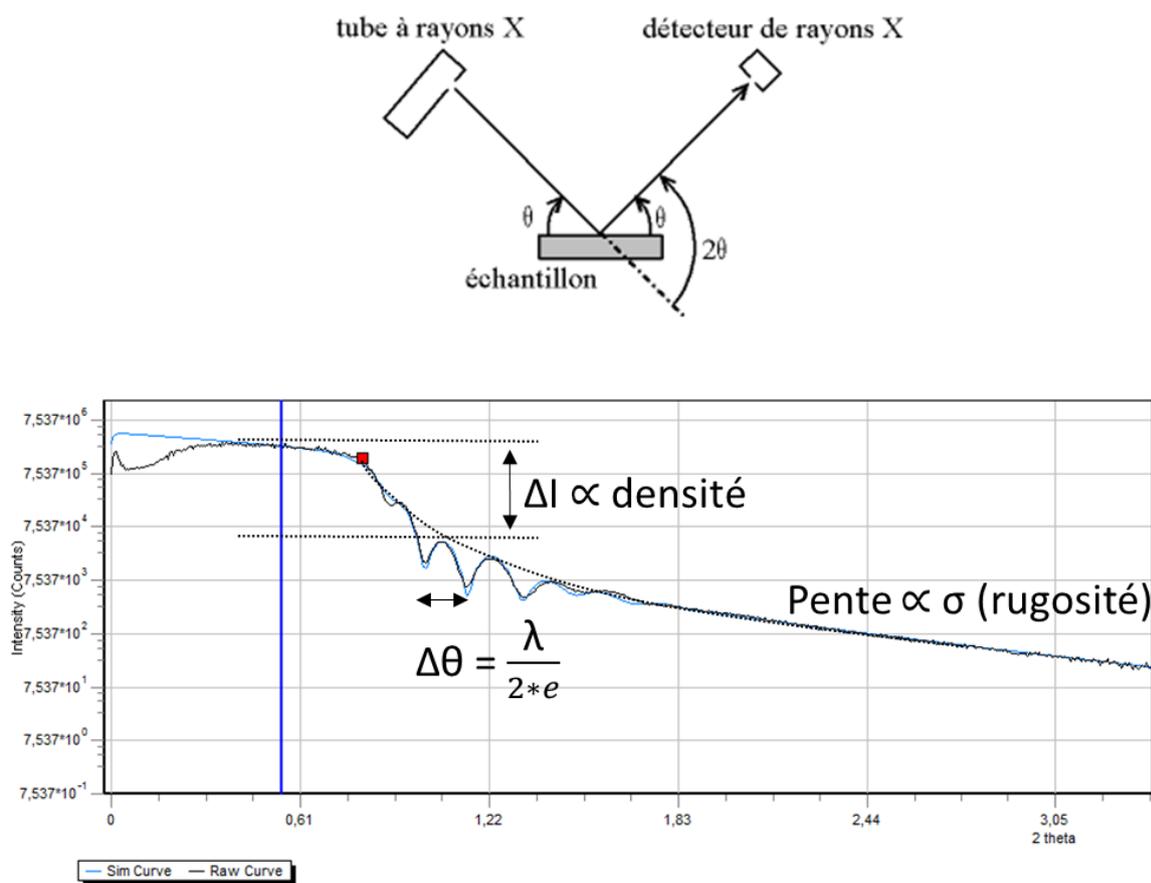


Figure 2-11 : Schéma de principe d'une mesure XRR et exemple de courbe obtenue en variant l'angle d'incidence du faisceau.

2.2.3.2 Propriétés optiques des couches

Afin de mesurer l'absorbance (A%), la transmittance (T%) et la réflectance (R%) des matériaux, un spectrophotomètre UV-visible-proche IR Cary 7000 développé par Agilent Technology est utilisé. Cet outil permet de mesurer T% et R% sur des échantillons de matériaux de quelques

dizaines de nanomètres, déposés sur un substrat verre. L'absorbance $A\%$ est ensuite obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$T\% + R\% + A\% = 100$$

Au cours de ce travail, les spectres de $T\%$, $R\%$ et $A\%$ ont été mesurés entre 200 et 900 nm avec un pas de 2 nm.

Pour pouvoir simuler des empilements dans l'outil de simulation Setfos, il est également nécessaire de connaître les indices optiques réels et imaginaires des matériaux utilisés. Pour cela nous avons utilisé un ellipsomètre. Le principe de l'ellipsométrie est donné en Figure 2-12. La mesure consiste à observer le changement d'état d'une lumière polarisée après réflexion sur l'échantillon dont on souhaite connaître les propriétés. Cette réflexion implique une modification du module du champ électrique ainsi qu'un déphasage du champ E . Si l'épaisseur de l'échantillon et ses indices n & k théoriques sont connus, alors la mesure par ellipsométrie permet d'obtenir les indices n & k expérimentaux du matériau.

Cette méthode de mesure appliquée à des échantillons de 30 nm déposés sur substrat de silicium a permis d'obtenir les indices optiques expérimentaux de tous les matériaux utilisés au cours de ce travail.

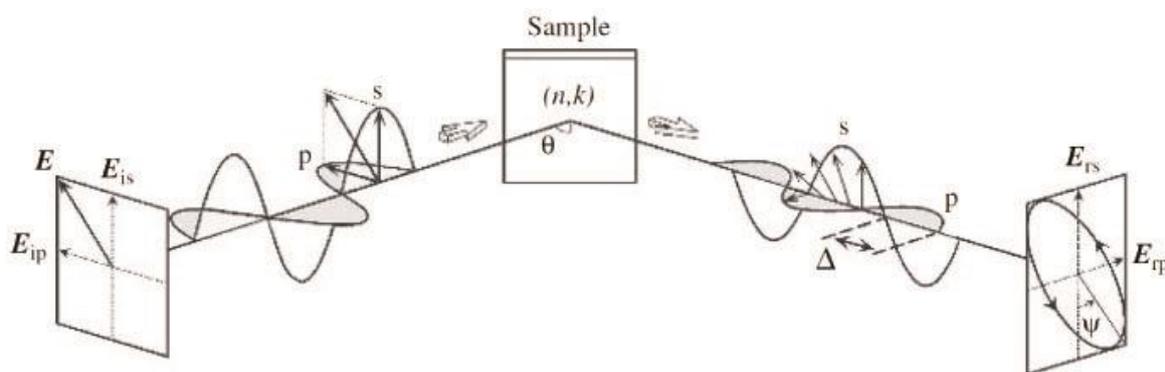


Figure 2-12 : Schéma de principe d'une mesure d'ellipsométrie. Une onde électromagnétique polarisée circulairement est réfléchiée par l'échantillon à étudier. La modification de l'amplitude ψ ainsi que le déphasage Δ du champ E sont ensuite mesurés.

2.2.3.3 Propriétés électriques des couches

Au cours de ce travail, les propriétés de transport d'électrons et de trous des matériaux organiques n'ont pas été étudiées. Cependant, le développement d'une nouvelle cathode dans le chapitre 4 a nécessité de s'intéresser à ses propriétés de conduction électrique. Pour cela nous avons utilisé un banc de mesure 4 pointes. Cet outil permet de mesurer la résistance de feuille (R_{sh}) d'un échantillon, exprimé en $\Omega.sq$. Il est ensuite possible d'obtenir sa résistivité ($\Omega.cm$) en multipliant R_{sh} par l'épaisseur de la couche, définie au préalable par XRR. Le banc utilisé est un RESMAP de la société CDE dont la gamme de mesure est $1 \Omega.sq - 10 M\Omega.sq$.

2.2.3.4 Propriétés morphologiques du matériau

Enfin, il a été nécessaire de s'intéresser à la morphologie du cermet Ag:WO₃ présentée dans le chapitre 4, afin de définir notamment les tailles des nanoparticules d'Ag présentes dans le cermet. Pour cela nous avons utilisé la technique de diffraction aux rayons X (XRD). La caractérisation XRD permet d'obtenir des informations sur la cristallographie d'un matériau en le soumettant à un rayonnement X et en observant comment ce rayonnement X est diffracté par l'échantillon. Le principe est présenté en Figure 2-13-a.

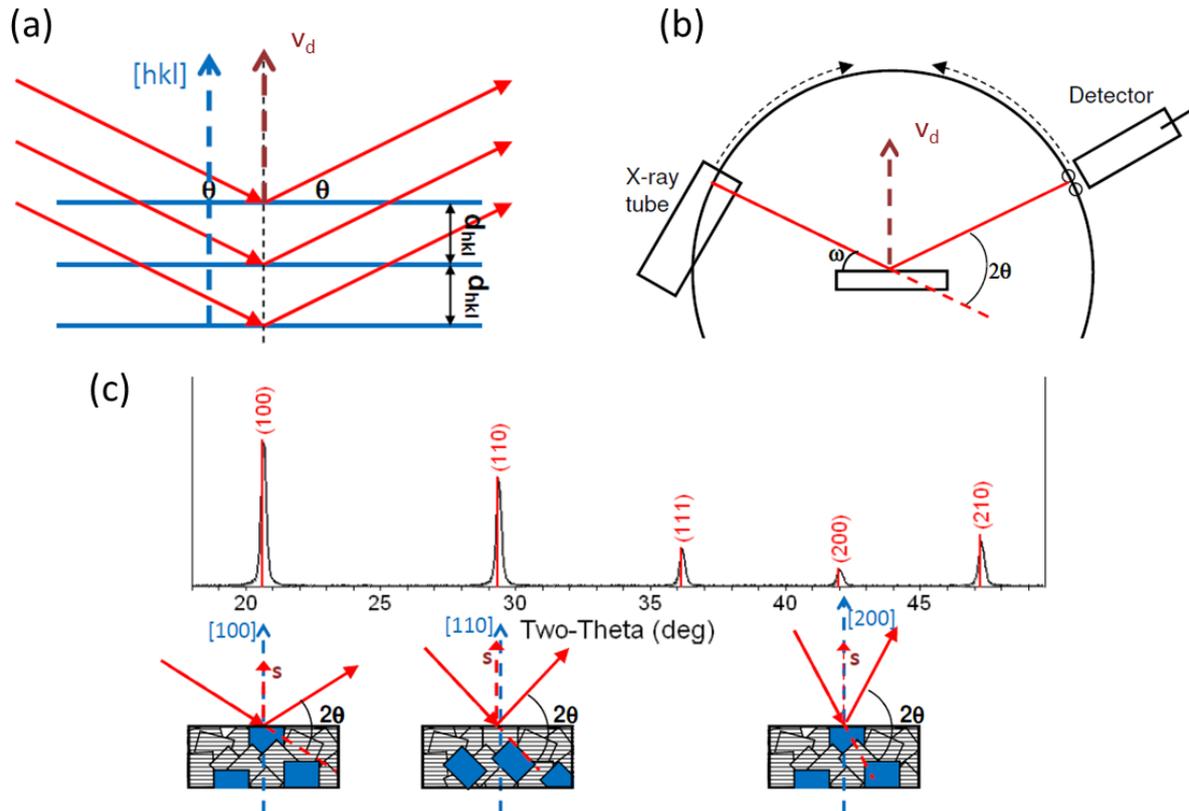


Figure 2-13 : (a) Schéma de principe de l'interaction d'un rayonnement X avec les plans atomiques $[hkl]$ d'un cristal (b) configuration de mesure XRD Bragg-Brentano et (c) exemple de spectre XRD obtenu pour un matériau polycristallin [1]

Dans le cadre de ce travail, les rayons X ont une longueur d'onde 1,5406 Å et sont produits par un tube à rayons X possédant une anode de cuivre et fonctionnant à 45kV et 40mA. Cette longueur d'onde correspond aux ordres de grandeurs des distances entre les plans atomiques d'un cristal. En éclairant un cristal avec un rayon X monochromatique, pour différents angles d'incidence, il est donc possible d'observer une figure de diffraction. Cette figure dépend de l'orientation et des dimensions du cristal ainsi que de la longueur d'onde des rayons X utilisés [10]. La loi de Bragg donnée ci-dessous permet de prévoir les directions pour lesquelles les réflexions multiples des rayons X seront en interférences constructives ou destructives les unes avec les autres.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$$

Dans l'équation ci-dessus, λ est la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} est la distance interatomique entre deux plans cristallographiques d'orientation $[hkl]$ et θ est le demi-angle de déviation du faisceau. La configuration classique utilisée en XRD est la configuration Bragg-Brentano, donnée en Figure 2-13-b. Dans cette méthode, la source de rayons X et le capteur balayent angulairement l'échantillon en gardant un écart constant de 2θ , ce qui permet d'observer les cristaux dont le vecteur de diffraction \mathbf{v}_d est normal à la surface de l'échantillon. Si un matériau est composé d'une ou plusieurs phases cristallines, il sera possible de les détecter (cf. Figure 2-13-c) et de remonter aux dimensions de la maille cristalline et à la composition du matériau. Cette configuration est intéressante pour l'étude de poudre ou de matériaux massifs, mais ce n'est pas la plus adaptée pour la caractérisation des couches d'une épaisseur de quelques dizaines de nm. Il existe d'autres méthodes permettant d'augmenter l'interaction entre les rayons X et la matière, dont les principes de fonctionnement sont donnés en Figure 2-14.

Dans le cas de la configuration Gi-XRD (XRD en incidence rasante), la source irradie l'échantillon avec un angle α fixe et de faible amplitude ($0,5^\circ$ dans notre cas). Le détecteur seul se déplace angulairement. Le vecteur de diffraction \mathbf{v}_d des cristaux étudiés est incliné d'un angle ψ par rapport au vecteur normal à la surface de l'échantillon. Cet angle ψ n'est pas fixe et dépend de la position du détecteur. Il s'exprime selon la formule suivante :

$$\psi = \frac{2\theta}{2} - \alpha$$

La configuration in plane est similaire à la configuration Bragg-Brentano : la source et le capteur balayent angulairement l'échantillon en gardant un écart constant de 2θ . Cependant, l'échantillon est incliné d'un angle α' fixe de 1° par rapport au vecteur de diffraction \mathbf{v}_d . Les cristaux étudiés sont ceux dont \mathbf{v}_d est presque parallèle à la surface.

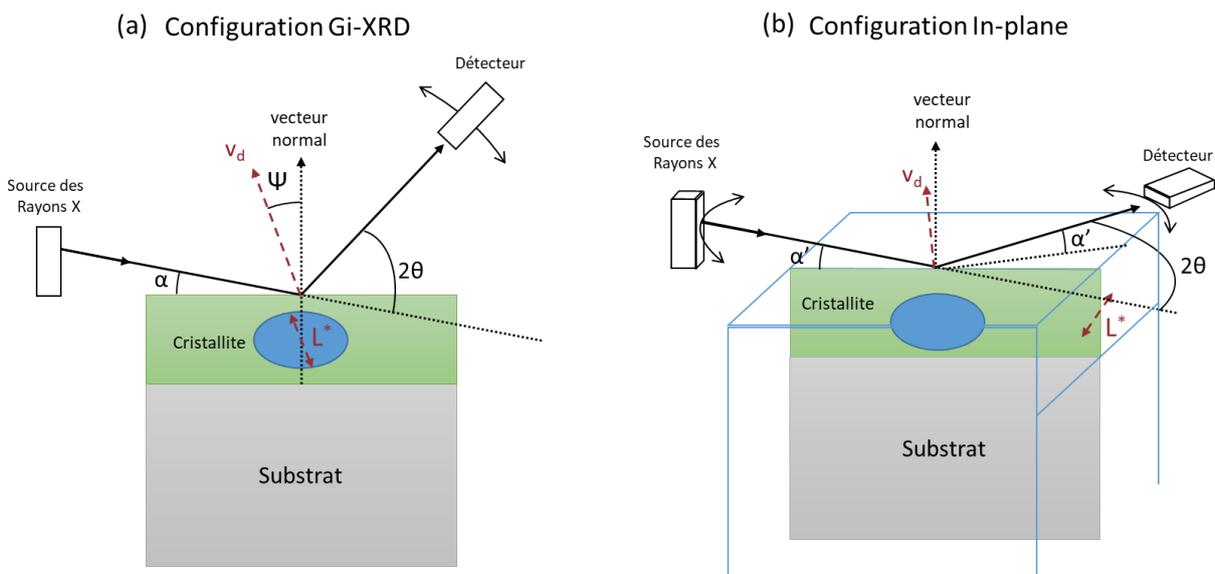


Figure 2-14 : Schéma de principe d'une mesure XRD en configuration (a) GI-XRD et (b) in-plane

La largeur à mi-hauteur des pics mesurés dans ces différentes configurations permet de remonter à la taille moyenne L^* des zones cristallines dans la direction du vecteur de diffraction. Lors d'une étude d'un matériau polycristallin, il est donc intéressant d'utiliser différentes configurations de mesure afin d'accéder aux dimensions des zones cristallines dans différentes directions. Le lien entre largeur à mi-hauteur B_{hkl} et L^* est donné par l'équation de Scherrer, où λ est la longueur d'onde des rayons X, θ_{hkl} est l'angle de Bragg associé au plan hkl et K est un facteur de forme égal à 0,89 [11].

$$\text{Équation de Scherrer : } L^*_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})}$$

Dans cette partie nous avons passé en revue les différentes méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse permettant de caractériser les matériaux utilisés pour la conception des OLEDs : leurs épaisseurs, leurs propriétés optiques, électriques ainsi que leur morphologie. Nous allons maintenant nous intéresser aux outils permettant de caractériser les empilements OLEDs complets.

2.2.4 Caractérisation électro-optique de dispositifs OLEDs

Une fois élaborées par évaporation thermique et encapsulée par ALD, les OLEDs sont étudiées afin d'évaluer leurs propriétés d'émission, d'injection électrique et de réflectance de la lumière ambiante.

2.2.4.1 Banc de mesure IVL

Les propriétés électro-optiques des OLEDs sont mesurées à l'aide d'un banc courant-tension-luminance (IVL) présenté en Figure 2-15. Un générateur de tension Keithley alimente l'OLED dont la luminance, le spectre et le point couleur sont mesurés par un spectrophotomètre PR-655 de la société Photo Research. L'ensemble générateur/spectrophotomètre est piloté par un programme Labview développé au sein du laboratoire. Ce programme permet d'obtenir la caractéristique IV de l'OLED, la tension est mesurée en V et le courant en mA. Il prend également en compte la surface de l'échantillon et permet ainsi d'accéder à la luminance exprimée en cd/m^2 ainsi qu'à l'efficacité exprimée en cd/A .

À mon arrivée dans le laboratoire, le banc IVL ne permettait que de mesurer la luminance normale de l'OLED. J'ai ajouté un système angulaire composé d'un goniomètre et d'un support à pointes qui a permis d'accéder aux propriétés d'émission angulaire du dispositif (cf. Figure 2-15). Afin d'être sûr de la validité de nos mesures, les résultats angulaires ont été comparés avec ceux d'un goniomètre précis au dixième de degré près et ont été jugés suffisamment précis pour nos mesures.

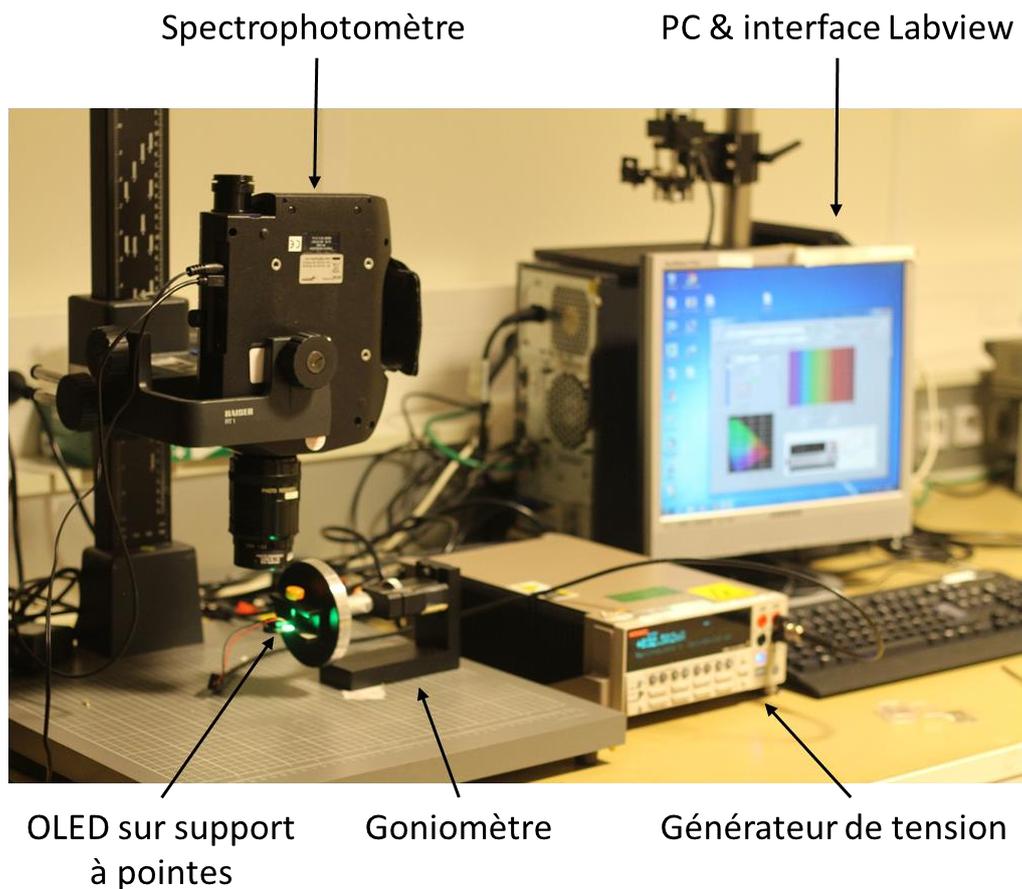


Figure 2-15 : Photographie du banc de mesure IVL utilisé pour mesurer les propriétés électro-optiques d'une OLED avec variation angulaire.

2.2.4.2 Banc de réflectométrie

Le banc de réflectométrie permet de mesurer le spectre de réflexion de l'OLED lorsqu'elle est illuminée par une source de lumière extérieure. Cet outil a plusieurs utilités : il permet de vérifier que l'épaisseur de la cavité optique est optimisée pour l'extraction de la longueur d'onde émise par l'OLED. Il permet également d'évaluer la réflectivité globale de l'OLED dans le visible, ce qui est un bon indicateur lorsque l'objectif est de diminuer cette réflectivité pour améliorer le contraste du dispositif.

Le banc de réflectométrie est décrit en Figure 2-16. Il est composé d'un microscope optique équipé d'une source lumineuse provenant d'une lampe halogène. La réflexion de cette source sur l'échantillon sera ensuite captée par un spectrophotomètre PR-655 connecté au microscope afin d'obtenir le spectre de réflexion de l'OLED. Il est possible de remplacer le spectrophotomètre par une caméra afin de récupérer des clichés de l'échantillon. Il est également possible de remplacer la lampe halogène par une lampe à mercure afin de mesurer les spectres de photoluminescence des OLEDs.

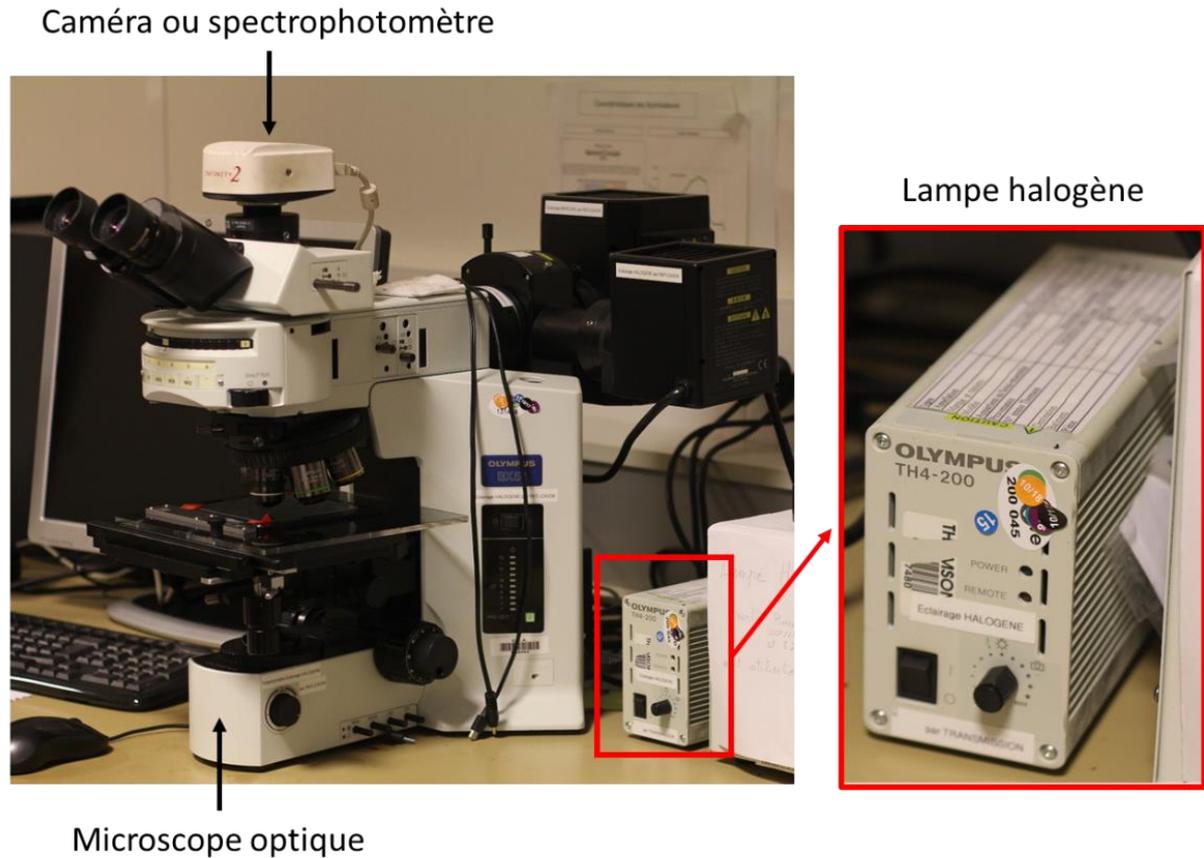


Figure 2-16 : Photographie du banc de réflectométrie utilisé au cours de cette thèse, composé d'un microscope, d'une caméra reliée à un ordinateur et d'une lampe halogène

2.2.5 Étude du vieillissement des OLEDs

Le vieillissement des OLEDs, dont les causes sont détaillées dans le chapitre 1, a également été étudié par des mesures de durée de vie ainsi que par des mesures ToF-SIMS.

- Mesure de la durée de vie

Le banc de mesure de durée de vie utilisé au cours de cette thèse est présenté en Figure 2-17. Les OLEDs étudiées sont placées dans des boîtiers individuels isolés de la lumière extérieure. Des plots de contacts les maintiennent allumés tandis que des photodiodes mesurent régulièrement leur luminance. Les photodiodes sont calibrées avant chaque mesure. Les informations de variation de la tension et de l'électroluminescence des OLEDs en fonction du temps sont ensuite collectées par un ordinateur.

Il existe plusieurs manières d'évaluer la durée de vie des OLEDs. Dans ce travail nous nous focaliserons sur la méthode classique qui consiste à imposer un courant constant aux OLEDs puis à étudier l'évolution de la tension aux bornes des OLEDs ainsi que l'évolution de leur luminance.

Chapitre 2

La luminance d'une OLED stable soumise à un courant constant décroît avec le temps. Les différents paramètres caractérisant cette évolution sont liés par l'équation¹ ci-dessous [13] :

$$L_0^n * T_{50} = C$$

Dans cette formule, L_0 est la luminance à $t = 0$, n est le facteur d'accélération de l'OLED et C est une constante. Le paramètre T_{50} est le temps de demi-vie, il correspond au temps pour lequel la luminance atteint 50% de L_0 .

Le facteur d'accélération n est un bon indicateur de la résistance de l'OLED dans le temps. Il est possible de le définir en étudiant le vieillissement à deux densités de courant I_1 et I_2 . Cela permet de définir L_{01} et L_{02} ainsi que les T_{50} associés. Les paramètres C et n étant constants, la résolution du système à deux équations et deux inconnues à partir de la formule ci-dessus, permet d'atteindre la valeur du facteur d'accélération n d'un dispositif OLED. Cette méthode de calcul sera appliquée dans le chapitre 4.

$$L_{01}^n * T_{50}^1 = L_{02}^n * T_{50}^2 \Leftrightarrow n = \ln \frac{T_{50}^2}{T_{50}^1} * \ln \frac{L_{01}}{L_{02}}$$

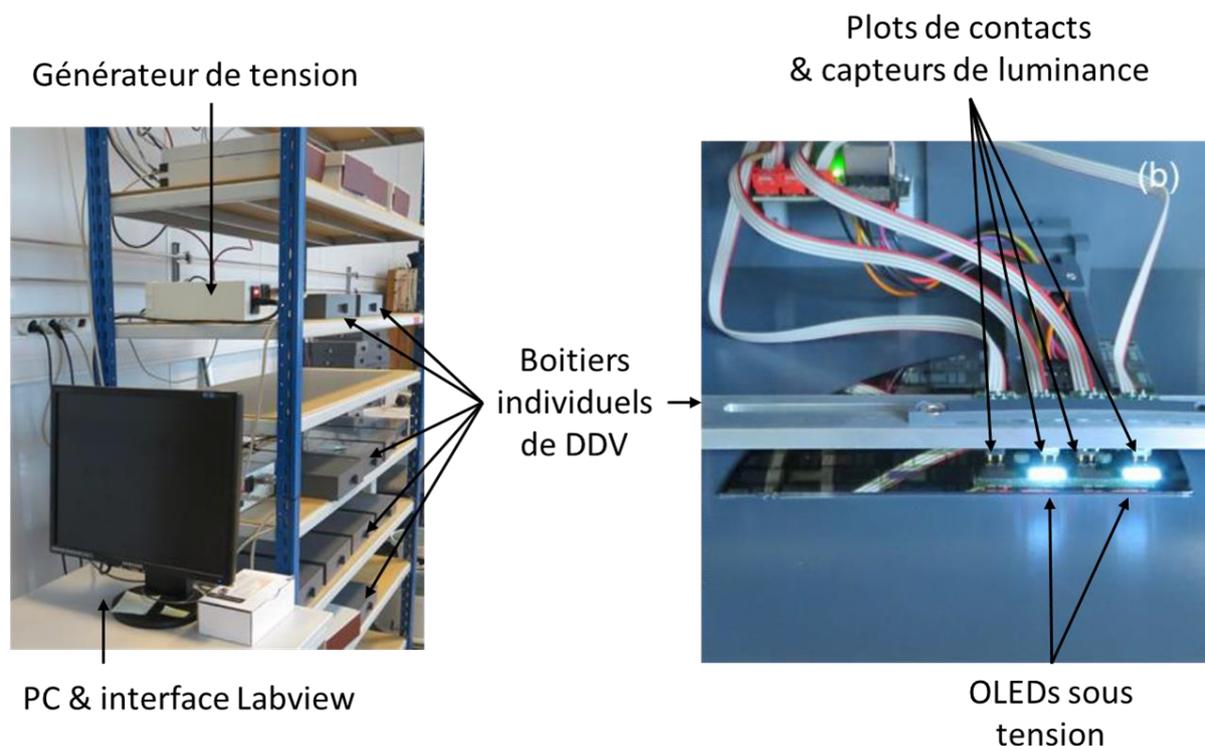


Figure 2-17 : Photographie du banc de mesure DDV du laboratoire. Un ordinateur contrôle l'alimentation d'un générateur de tensions vers des boîtiers individuels isolés de la lumière ambiante. Chaque boîtier peut alimenter des OLEDs en courant tout en mesurant l'évolution de leur luminance à l'aide de capteurs (photographies K.Bouزيد [11])

¹ Ce modèle n'est pas applicable pour l'évolution de la luminance dans les premières heures de fonctionnement de l'OLED [12].

- Étude Tof-Sims

Une analyse TOF-SIMS (pour Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) est également utilisée pour caractériser des OLEDs. Cette méthode de mesure est destructive et consiste à bombarder l'échantillon par faisceau d'ions. Un schéma de principe est donné en Figure 2-18. Les produits de l'impact du faisceau sur l'échantillon sont eux-mêmes ionisés et sont récupérés par un spectromètre de masse. Ce spectromètre sera en mesure de déterminer le type de matériau bombardé par le faisceau d'ions en analysant la masse du produit issu de l'impact [14].

L'application de cette méthode à un empilement OLED est très intéressante. En effet à mesure que le faisceau d'ions creuse l'échantillon, les différentes couches de l'OLED se révèlent l'une après l'autre. Le profil de l'empilement ainsi obtenu permet de vérifier la structure de l'OLED, mais également de tracer l'origine de dégradation telle que l'électromigration du métal ou la présence de contaminants.

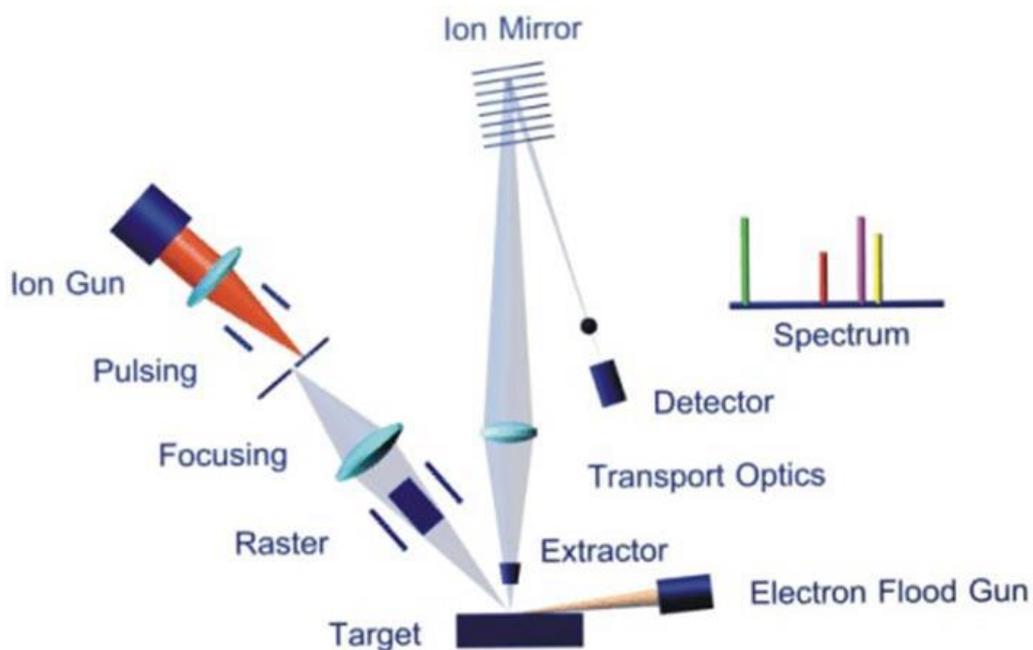


Figure 2-18 : Schéma représentatif de l'équipement permettant l'analyse par TOF-SIMS [13]

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les outils théoriques et expérimentaux utilisés au cours de cette thèse.

Nous avons tout d'abord présenté les aspects physiques de l'optique d'une OLED, ce qui nous sera utile pour la première partie du chapitre 3 : le comportement de la lumière au sein de l'empilement est décrit en utilisant l'approximation dipolaire. Cela permet de simplifier le processus d'émission de lumière d'une molécule tout en tenant compte des concepts de champs lointains, de champs proches et de durée de vie de l'émission. Ce sont ces paramètres qui permettent de comprendre comment la lumière se comporte lorsqu'elle est émise proche d'une interface ou au sein d'une cavité optique de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur comme c'est le cas dans les OLEDs. Le champ proche est également influencé par le type de matériau environnant le dipôle et peut être à l'origine des pertes par résonances plasmoniques. La deuxième source de perte, les pertes par modes guidés, est un phénomène de champ lointain dû aux différences d'indice optique dans l'empilement.

Nous avons également présenté l'indice effectif n_{eff} et son rôle dans la mesure et la distinction des modes. Ce paramètre sera fondamental dans l'étude expérimentale des modes présentée dans la deuxième partie du chapitre 3.

Enfin, nous avons décrit toutes les méthodes expérimentales utilisées tout au long de cette thèse. Nos OLEDs sont élaborées par évaporation thermique et par ALD, puis sont caractérisées par mesures IVL et par réflectométrie. Il est également possible de s'intéresser à leur vieillissement à l'aide de banc de durée de vie ou de mesure Tof-SIMS.

Les propriétés générales des matériaux utilisés dans nos OLEDs sont également étudiées séparément, par spectrophotométrie pour leurs propriétés optiques, par mesure 4 pointes pour leurs propriétés électriques, par XRR ou FTIR pour leur épaisseur et enfin par XRD pour leurs propriétés morphologiques.

Nous avons profité de cette partie pour présenter le travail d'optimisation qui a été réalisé pour définir l'empilement de l'OLED de référence. Cette OLED est utilisée dans le chapitre suivant dont l'objectif est d'étudier les modes de pertes des OLEDs.

Bibliographie

- [1] R. Meerheim, M. Furno, S. Hofmann, B. Lüssem, et K. Leo, « Quantification of energy loss mechanisms in organic light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 25, p. 253305, déc. 2010, doi: 10.1063/1.3527936.
- [2] A. Rahmani et F. De Fornel, *Emission photonique en espace confiné*. Paris: Eyrolles, 2000.
- [3] M. S. Longair, *Theoretical concepts in Physics*. Cambridge University Press, 1984.
- [4] M. Furno, R. Meerheim, M. Thomschke, S. Hofmann, B. Lüssem, et K. Leo, « Outcoupling efficiency in small-molecule OLEDs: from theory to experiment », 2010, vol. 7617, p. 761716-761716-12, doi: 10.1117/12.840043.
- [5] S. Nowy, J. Frischeisen, et W. Brütting, « Simulation based optimization of light-outcoupling in organic light-emitting diodes », août 2009, p. 74151C, doi: 10.1117/12.824858.
- [6] M. Paulus, P. Gay-Balmaz, et O. J. F. Martin, « Accurate and efficient computation of the Green's tensor for stratified media », *Phys. Rev. E*, vol. 62, n° 4, p. 5797-5807, oct. 2000, doi: 10.1103/PhysRevE.62.5797.
- [7] R. R. Chance, A. Prock, et R. Silbey, « Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces », in *Advances in Chemical Physics*, I. Prigogine et S. A. Rice, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007, p. 1-65.
- [8] Fluxim, *setfos 5.0 user manual*. .
- [9] T. Maindron *et al.*, « Investigation of Al₂O₃ barrier film properties made by atomic layer deposition onto fluorescent tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium molecular films », *Thin Solid Films*, vol. 548, p. 517-525, déc. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.08.092.
- [10] S. A. Speakman, « Basics of X-Ray Powder Diffraction », p. 97.
- [11] H. Borchert *et al.*, « Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS, and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt₃ Particles », *Langmuir*, vol. 21, n° 5, p. 1931-1936, mars 2005, doi: 10.1021/la0477183.
- [12] B. Dugrenil, « Réalisation d'un micro-écran OLED haute luminance », 2019.
- [13] C. Féry, B. Racine, D. Vaufrey, H. Doyeux, et S. Cinà, « Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 21, p. 213502, nov. 2005, doi: 10.1063/1.2133922.
- [14] K. Bouzid, « Développement des outils et méthodes de conception d'empilements OLED, vers une modélisation prédictive », PhD Thesis, 2014.

3

L'extraction des modes de pertes optiques dans les OLEDs top-émissions

Introduction

L'extraction de lumière dans les OLEDs est un paramètre d'une importance cruciale. Une grande partie de l'énergie lumineuse générée par les molécules organiques fluorescentes ou phosphorescentes est piégée dans l'empilement. Extraire cette lumière perdue représente donc un fort potentiel d'amélioration de l'efficacité des dispositifs OLEDs. Comme expliqué dans le chapitre 2, les pertes dans les OLEDs sont majoritairement dues aux pertes par modes guidés diélectriques et aux pertes par résonances plasmoniques.

Les différents laboratoires travaillant sur l'extraction de lumière essaient donc de réduire soit l'une, soit l'autre, soit les deux sources de pertes.

Au cours des recherches bibliographiques, il m'est apparu que les phénomènes responsables de l'extraction des modes dans les OLEDs sont encore insuffisamment compris, en particulier pour les OLEDs top-émission. Dans la première partie de ce chapitre, nous allons donc nous pencher sur un exemple qui souligne ces difficultés de compréhension : l'utilisation des cathodes diélectrique/métal/diélectrique (DMD) pour réduire les pertes par résonances plasmoniques des OLEDs. Pour cela, nous étudierons plus en détail les articles sur ce sujet dans la littérature, puis nous réaliserons nos propres OLEDs avec cathode DMD afin de mieux comprendre leurs avantages et inconvénients. Nous en concluons que contrairement aux interprétations présentées dans la littérature, les cathodes DMD n'ont pas d'impact significatif sur les pertes par résonances plasmoniques.

Dans une deuxième partie, nous réaliserons un dispositif d'étude de modes dont l'objectif est d'évaluer la proportion de pertes par modes guidés et par modes de résonances plasmoniques au sein d'une structure OLED. Cela pourrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes optiques en présence, et des interprétations justes sur les sources d'amélioration de l'extraction de lumière et donc au final de permettre aux scientifiques de choisir des méthodes d'extractions plus adaptées aux pertes majoritaires de leurs OLEDs. Pour s'approcher de ce but, des OLEDs top-émission structurées ont été réalisées pour extraire les modes de pertes à des angles distincts afin de pouvoir les comparer entre eux. Au cours de cette thèse, seuls les modes guidés de l'OLED ont pu être observés, mais théoriquement, le dispositif présenté peut également extraire les résonances plasmoniques moyennant une réduction de la période de la structuration. Cette structuration a été rendue possible grâce à la résistance de l'encapsulation par ALD (Atomic Layer Deposition) et aux procédés de microfabrication utilisés dans notre laboratoire.

3.1 Les cathodes Diélectriques / Métal / Diélectriques (DMD)

Dans cette première partie, nous étudions les cathodes diélectriques / métal / diélectrique (DMD). Ce type de cathode a été fréquemment utilisé dans la littérature afin de réduire les pertes par résonances plasmonique des OLEDs. Cependant, il n'existe pas de preuve expérimentale que cette amélioration de l'extraction observée est effectivement due à une modification des pertes plasmoniques. Nous allons nous servir de cet exemple pour mettre en lumière les incompréhensions qui subsistent sur les mécanismes d'extraction de lumière dans les OLEDs top-émissions.

3.1.1 Les cathodes DMD dans la littérature

3.1.1.1 Les cathodes DMD dans les OLEDs

Il a été montré dans plusieurs publications que l'utilisation d'une cathode DMD permet d'améliorer l'émission d'une OLED [1,2,3,4,5,6,7,8,9]. L'idée de base est d'entourer la fine cathode métallique par deux matériaux ayant un indice fort, afin de modifier les résonances plasmoniques à la surface de la cathode.

Dans leurs travaux, T.H. Yeh *et al.* [1] développent une structure OLED transparente possédant une anode supérieure composée de $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ (cf. Figure 3-1-a). L'intérêt de cette structure est double : la couche de MoO_3 joue le rôle de couche injectrice de trou et la couche de WO_3 joue le rôle de couche d'extraction de la lumière. D'après T.H. Yeh *et al.*, cette meilleure extraction est due à une suppression des résonances plasmoniques à l'interface avec la cathode. Le même raisonnement est tenu dans les travaux de B. Tian *et al.* [2], dont la structure est présentée en Figure 3-1-b. Dans leur cas, le DMD remplace la cathode de $\text{Mg}:\text{Ag}$ pour supprimer les pertes plasmoniques.

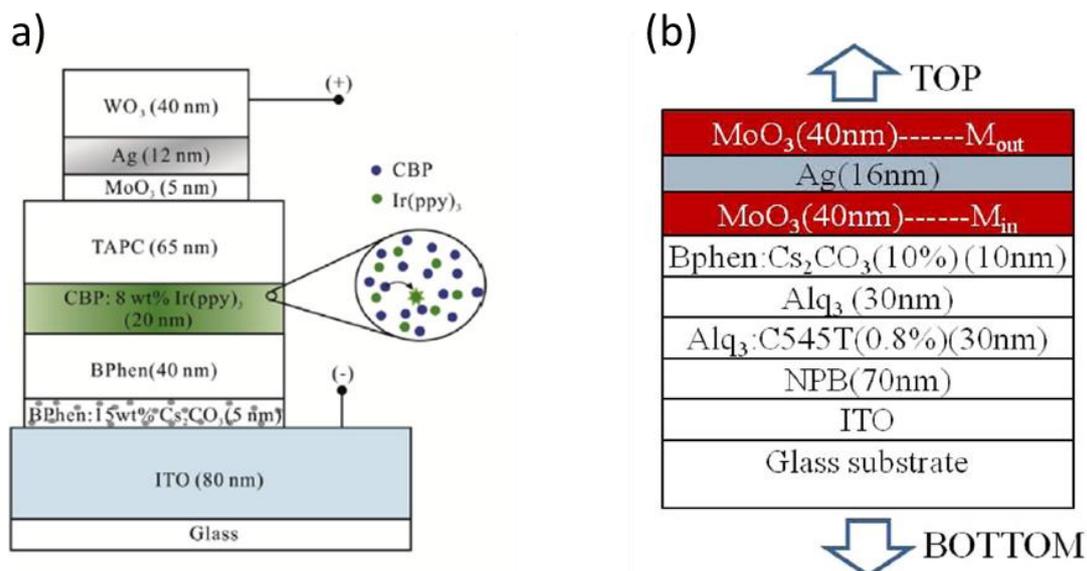


Figure 3-1 : Structures des OLEDs transparentes étudiées par (a) T.H. Yeh *et al.* [1] et (b) B. Tian *et al.* [2]

Cependant les OLEDs présentées dans la Figure 3-1 ne sont pas comparées à des structures de référence. Il est donc difficile d'en tirer des conclusions sur l'impact des DMD sur l'extraction de lumière. D'autres publications observent expérimentalement une amélioration des propriétés d'émissions des OLEDs [3,4,5,6,7,8]. Dans les travaux de K.Bouzid *et al.* en 2016 [3] ainsi que de Q. Huang *et al.* [4] en 2019, le multicouche DMD est utilisé en tant que cathode semi-transparente sur des OLEDs blanches en architecture top-émission. Les résultats de ces études sont donnés en Figure 3-2. Il est en effet possible d'observer une amélioration de l'émission grâce à l'ajout du DMD.

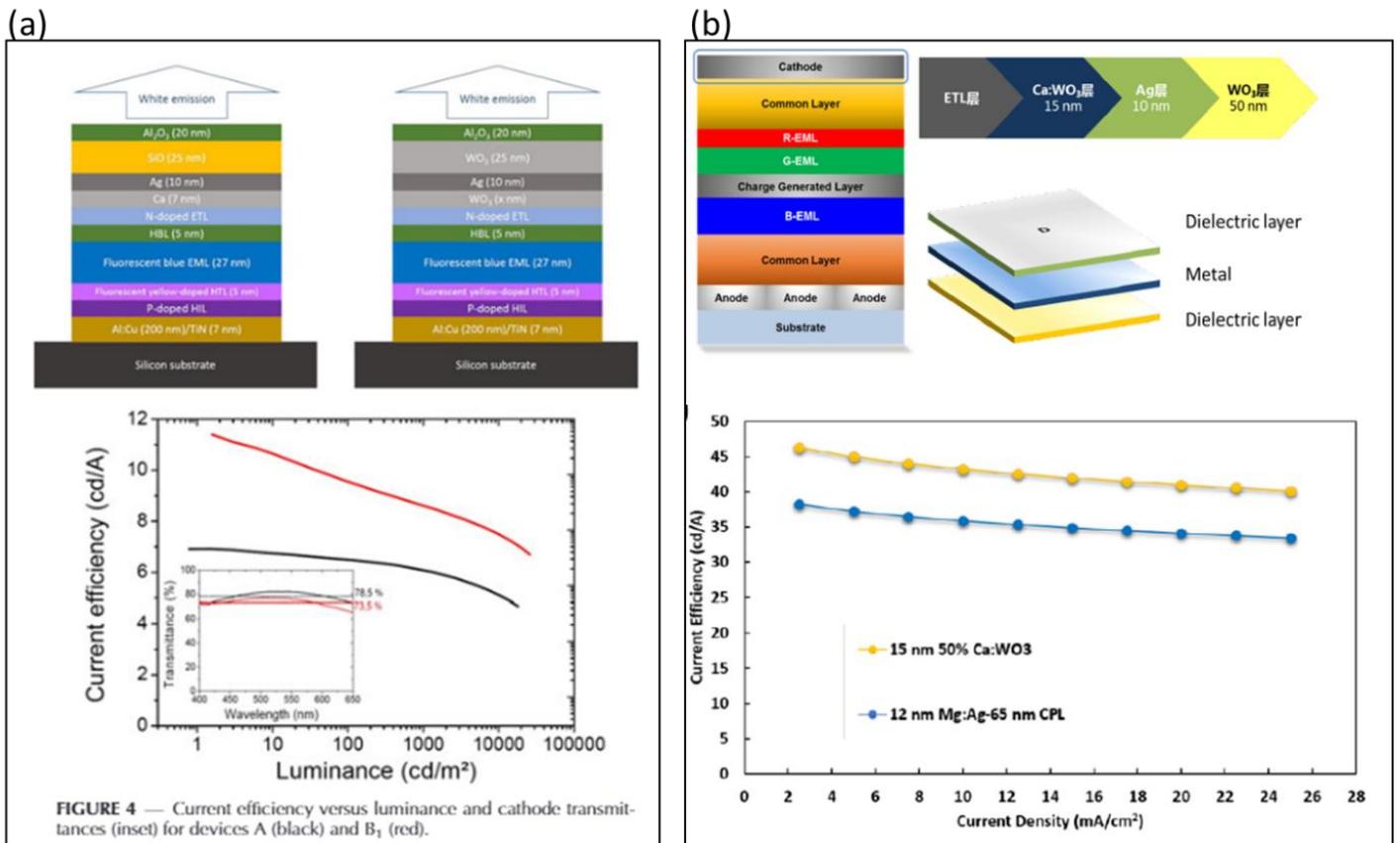


Figure 3-2 : Structure des OLEDs et courbes d'efficacité des OLEDs blanches top-émissions de (a) K.Bouzid *et al.* [3] et (b) Q.Huang *et al.* [4]

Nous avons vu dans le chapitre 2 que les pertes de lumière pouvaient être dues à deux effets : les pertes par résonances plasmoniques et les pertes par modes guidés. Or les pertes par modes guidés sont fortement dépendantes de l'épaisseur des deux cavités optiques de l'OLED : la cavité organique et la cavité d'encapsulation. Dans les articles cités précédemment, l'ajout de la structure DMD entraîne une modification des épaisseurs des cavités. Il est donc possible que l'ajout des couches de diélectriques au-dessus et en dessous de la cathode ait un effet sur les pertes par modes guidés. C'est d'ailleurs l'hypothèse de Lee *et al.* [9] qui justifie l'utilisation d'une structure DMD dans ces structures non pas par une suppression des modes de résonances plasmoniques, mais par une minimisation des modes guidés. La question est de savoir pourquoi l'intérêt des DMD est souvent attribué aux pertes plasmoniques. Pour le comprendre, il faut s'intéresser aux études sur les électrodes DMD seules.

3.1.1.2 Les couches minces DMD seules

Avant d'être utilisées dans les OLEDs, les propriétés des structures DMD ont été étudiées en tant que couches seules. Les structures tricouches déposées sur verre sont plus transparentes qu'une couche de métal seule sur verre (ou par rapport à une couche d'ITO si l'objectif est de remplacer l'électrode d'ITO). Des simulations confirmant ces résultats sont données en Annexe 3.1.

Une partie de ces articles attribue l'amélioration de la transparence à des effets d'interférences constructives [8,9,10,11,12]. En ajoutant des couches diélectriques de part et d'autre du métal et en faisant varier leurs épaisseurs, il est possible de maîtriser les réflexions dans le tricouche et d'améliorer ainsi sa transparence. Cette interprétation est difficilement discutable dans le sens où l'optimisation des épaisseurs des couches pour se placer en condition d'interférences constructives est la base d'un grand nombre de design en micro-optoélectronique (LED, OLED, PV, OPV ...).

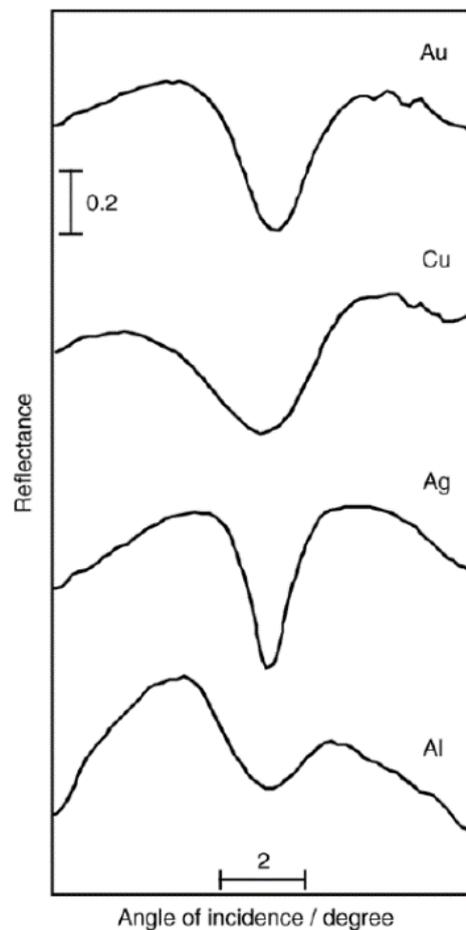


Figure 3-3 : Spectres SPR de films métalliques d'Au, de Cu, d'Ag et d'Al de 45nm d'épaisseur (20nm pour l'Al) déposés sur verre [16]

Une autre hypothèse est que la diminution de la transparence est due à des modifications plasmoniques aux interfaces métal/diélectrique [1,2,7,12,13,14]. Dans ce cas, une explication commune du phénomène est plus difficile à trouver et les sources citées ne traitent pas

directement de l'impact des multicouches sur les résonances plasmoniques [15,16]. Une notion se trouvant dans l'article de Mitsushio *et al.* [16] permet néanmoins de comprendre l'origine de cette hypothèse. Dans leurs travaux, ils s'intéressent aux résonances plasmoniques à la surface de différents métaux. Pour cela, ils illuminent des couches minces métalliques déposées sur verre, à l'aide d'un banc de mesures SPR (Surface Plasmon Resonance) développé dans leur laboratoire [17]. Ce dispositif permet de se placer en condition de réflexion totale et donc dans des conditions d'existence des résonances plasmoniques. En général, ces mesures sont réalisées à l'aide d'un prisme sur lequel est déposée une couche mince du métal à étudier. Dans le cas présent, le prisme est remplacé par une fibre optique, mais le principe est le même. L'étude angulaire de la réflexion de la lumière par les couches est présentée en Figure 3-3. Le creux de réflexion correspond à l'angle pour lequel la condition d'existence des résonances plasmoniques de surface est atteinte.

Ce creux de réflectivité a pu laisser penser qu'il est possible d'augmenter la transparence d'une couche métallique en se situant dans les bonnes conditions optiques. Le problème est que cette baisse de la réflectivité ne se fait pas au profit d'une meilleure transparence, mais au profit d'une plus grande absorption de la lumière. En effet, lorsque les conditions d'existence des résonances plasmoniques de surface sont atteintes, la lumière est confinée et absorbée aux interfaces métal/diélectrique. De plus, ces résonances des modes plasmoniques ne sont pas accessibles dans les conditions de caractérisation des articles cités ci-dessus. Pour exciter ces modes, il est nécessaire de se placer soit en condition de champ proche, soit en condition de réflexion totale (mesure SPR).

Dans le cas d'un DMD seul déposé sur verre, il semble donc peu probable que l'augmentation de la transparence soit due à une modification des pertes plasmoniques. L'hypothèse la plus plausible est celle d'une réduction de la réflexion de la couche métallique en incidence normale, par optimisation des conditions d'interférence dans le tricouche.

Cependant, le cas d'un DMD au sein d'un empilement OLED est différent. En effet, comme expliqué dans la partie théorique du chapitre 2, dans une OLED il existe des effets de champ proche qui rendent possible le couplage de la lumière avec les résonances plasmoniques de surface. Le remplacement d'une cathode classique par un DMD peut donc avoir un impact sur les pertes plasmoniques d'un dispositif.

3.1.2 DMD au sein d'un empilement OLED : Simulation

Pour répondre à cette question, nous allons maintenant nous intéresser à la simulation d'une OLED complète avec ou sans cathode DMD. Pour faire suite aux travaux de K.Bouzid *et al.* [3] et de S. Taverne *et al.* [18] réalisés au préalable dans notre laboratoire, nous nous sommes intéressés aux cathodes $WO_3/Ag/WO_3$ (WAW), intégrées dans une OLED en architecture top-émission directe émettant dans le vert à 525 nm (cf. Figure 3-4). Nous avons utilisé le logiciel SETFOS pour trouver les épaisseurs optimales de fonctionnement d'une OLED avec une cathode WAW en optimisant les effets d'interférences optiques. La structure est donnée en Figure 3-4. L'épaisseur de la couche de WO_3 inférieure est fixée à 5 nm d'après l'étude de K.Bouzid [19] afin de ne pas perturber de manière trop importante l'injection d'électrons dans

le dispositif. La couche de transport de trous (HTL) a été réduite de 5 nm afin de conserver un bon accord de cavité sur la longueur d'onde émise (525 nm) et donc de compenser l'ajout du WO₃ inférieur.

Le graphique de la Figure 3-4 présente l'émission normale de l'OLED avec une cathode WAW lorsque la couche de WO₃ supérieure varie entre 20 et 100 nm. On observe que l'émission maximale est obtenue pour un WO₃ supérieur de 50 nm. C'est donc cette épaisseur que nous avons choisie pour le reste de l'étude.

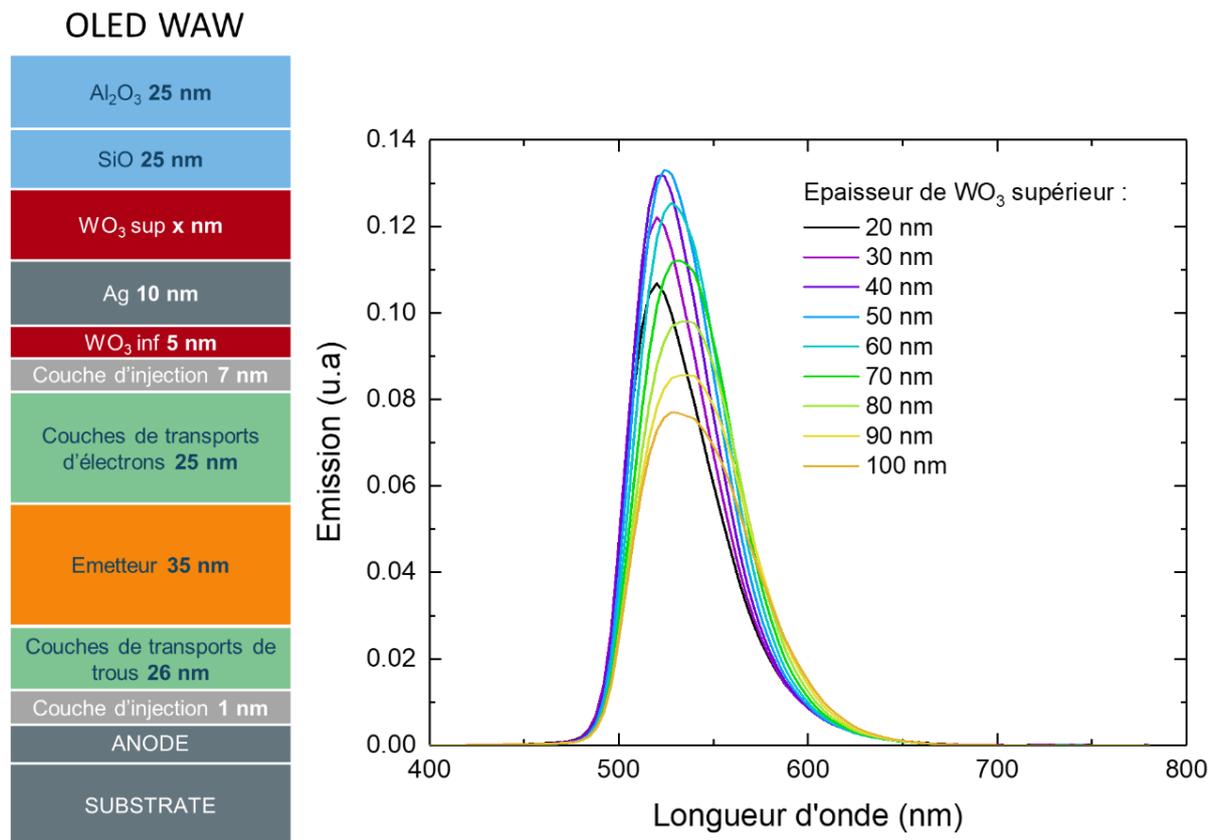


Figure 3-4 : Empilement et matériaux d'une OLED avec cathode WAW & spectre d'émission simulée de l'OLED en fonction de l'épaisseur de WO₃ supérieur.

Maintenant que les épaisseurs de cette structure sont optimisées, il est possible de la comparer avec l'OLED de référence présentée dans le chapitre 2 partie 2.2 (tableau 2-1). La Figure 3-5-a compare l'émission normale simulée de l'OLED de référence avec celle de l'OLED possédant une cathode WAW. Le pic d'émission du WAW atteint une valeur plus haute que l'OLED de référence, mais la radiance de l'OLED WAW (i.e l'émission intégrée sur toutes les longueurs d'onde) est en réalité 0,8% plus faible que la radiance de l'OLED de référence car cette dernière a un spectre est légèrement plus large. Cette différence est néanmoins très faible, l'émission normale des deux OLEDs est presque similaire.

L'étude des modes présents dans ces deux architectures, donnée en Figure 3-5-b révèle quant à elle des différences significatives. Les différents pics de l'OLED WAW sont décalés vers les hauts n_{eff} par rapport à l'OLED de référence. Cela est dû au fait que le WO₃ a un indice optique fort qui augmente les indices n_{eff} des cavités optiques ainsi que l'indice de résonance des modes plasmoniques. Cependant, ce décalage des pics vers les hauts n_{eff} n'induit pas une diminution des pertes optiques (cf. Tableau 3-1).

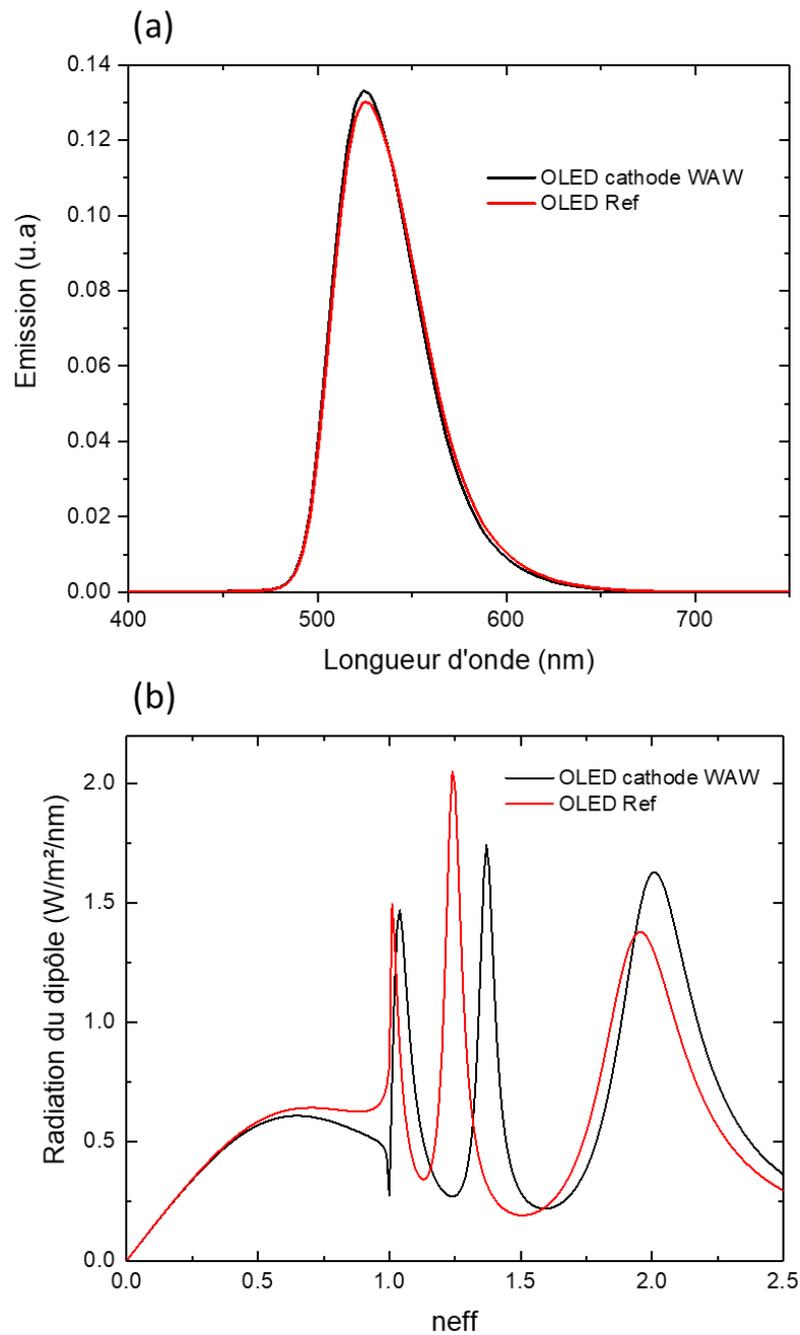


Figure 3-5 : (a) spectre d'émission simulée et (b) radiation du dipôle en fonction de n_{eff} d'une OLED de référence comparé avec une OLED à cathode WAW

	Lumière extraite ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$)	Modes guidés ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$)	Mode plasmon ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$)
OLED WAW	0.44	0.34	0.72
OLED Ref	0.47	0.34	0.66

Tableau 3-1 : Répartition de l'énergie émise par le dipôle dans les différents modes optiques en fonction de l'architecture de l'OLED : cathode WAW ou référence

Pour conclure cette étude par la simulation, il est possible de dire que le WAW modifie les modes en présence à cause de son indice fort, mais il ne semble pas avoir d'impact positif sur la réduction du couplage à ces modes. Cependant, nous avons vu que dans la littérature, certains articles démontrent une augmentation de l'émission de dispositif OLED lorsqu'une cathode WAW est utilisée [3,4]. Nous avons donc réalisé des dispositifs OLEDs avec ou sans cathode WAW pour vérifier les résultats de nos simulations.

3.1.3 Réalisation expérimentale d'OLEDs DMD

Plusieurs dispositifs OLEDs ont été élaborés afin d'optimiser la structure de la cathode WAW. Des dispositifs avec différentes épaisseurs de WO_3 supérieures ont été réalisés pour vérifier l'optimisation par la simulation effectuée au paragraphe précédent. Le résultat de cette étude est que le maximum d'émission de l'OLED WAW est atteint pour une épaisseur de WO_3 supérieur de 75 nm. Cela représente une différence de 25 nm avec la simulation qui prévoit une épaisseur optimale de 50 nm. Nous avons cherché la cause de cette différence en vérifiant les épaisseurs déposées, les indices optiques choisis pour la simulation, mais nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante à cette erreur. Nous avons finalement décidé de rester en accord avec l'expérience et nous avons choisi la structure WAW optimisée suivante $\text{WO}_3(5 \text{ nm})/\text{Ag}(10 \text{ nm})/\text{WO}_3(75 \text{ nm})$.

La caractérisation électro-optique de cette OLED comparée à notre OLED de référence est donnée en Figure 3-6. Nous avons également ajouté à cette étude une OLED avec cathode AW, en supprimant le WO_3 inférieur qui peut avoir un impact négatif sur l'injection du courant dans le dispositif. La Figure 3-6-a donne les caractéristiques courant-tension (IV) des OLEDs réalisées. Il est vrai que pour une tension inférieure à 4 V, on observe une légère baisse de l'injection électrique pour l'OLED avec une cathode WAW par rapport à l'OLED de référence. Cependant les propriétés électriques sont suffisamment proches pour considérer que l'injection électrique est similaire pour les trois dispositifs.

Si l'on s'intéresse au spectre d'émission mesuré à 10 mA/cm^2 (4 V), c'est-à-dire une densité de courant pour laquelle l'injection électrique est similaire entre les dispositifs, il est possible d'observer des différences notables d'émission. L'OLED avec une cathode AW atteint un pic d'émission de 0.047 contre 0.029 pour l'OLED de référence, et une augmentation de sa radiance totale de 23% par rapport à l'OLED de référence. L'OLED WAW est sensiblement moins efficace, mais atteint malgré tout un maximum d'émission de 0,04 et une augmentation de la radiance totale de 3% par rapport à l'OLED de référence (cf. Tableau 3-2).

Dispositif OLED	Maximum d'émission (u.a)	Radiance totale (u.a)	Comparaison radiance totale
WAW	0.04	2,36	103 %
AW	0.047	2,84	123 %
Ref	0.029	2,30	100%

Tableau 3-2 : Bilan des propriétés d'émissions des OLEDs avec cathode WAW et AW comparé à l'OLED de référence

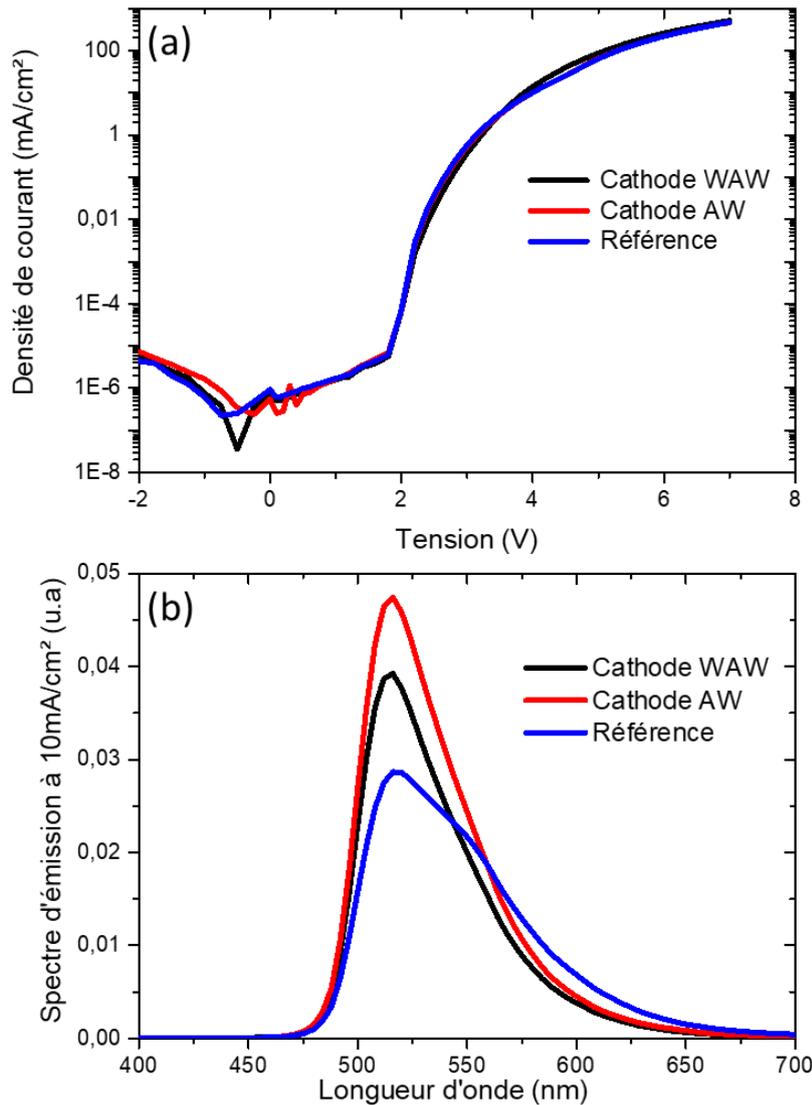


Figure 3-6 : Caractérisations électro-optiques des OLEDs WAW, AW et de l'OLED de référence (a) caractéristique IV (b) spectre d'émission pour une densité de courant de 10mA/cm²

On observe donc effectivement une augmentation de la radiance totale des OLEDs avec Cathode AW et WAW comme prévu par la littérature. Une hypothèse pour expliquer cette amélioration est la limitation des résonances plasmoniques par rapport aux interfaces. Cependant, l'OLED avec cathode AW fonctionne mieux que l'OLED avec cathode WAW et nous avons mis en avant le fait que cela ne peut pas être dû à une différence d'injection de courant aux tensions étudiées.

Une deuxième hypothèse est qu'il s'agisse d'un simple effet « capping layer ». L'optimisation de l'épaisseur du WO₃ supérieur a permis d'optimiser les effets d'interférences constructives associées à la longueur d'onde d'émission de l'OLED. Cela explique également pourquoi l'ajout du WO₃ inférieur diminue l'émission : la cavité organique est décalée en longueur d'onde. Enfin, cette hypothèse justifie la réduction de la largeur du spectre observée entre les OLEDs avec cathode WAW et AW et l'OLED de référence : en optimisant les épaisseurs pour que les conditions d'interférences soient centrées sur 525 nm, le spectre sera affiné pour cette longueur d'onde.

Cependant, si cette deuxième hypothèse est valide cela signifie que l'amélioration n'est pas due au tricouches en lui-même, ni au DMD, mais simplement à l'optimisation des épaisseurs des cavités. Or, dans une OLED standard, il est possible d'optimiser les épaisseurs sans utiliser une cathode DMD. Pour vérifier cette hypothèse, une nouvelle étude a été menée sur l'épaisseur de la couche de SiO de l'OLED de référence et son influence sur l'extraction lumineuse.

3.1.4 Optimisation de la couche d'encapsulation de L'OLED de référence

- Optimisation par la simulation

L'épaisseur de la couche de SiO a tout d'abord été optimisée par la simulation à l'aide du logiciel SETFOS. L'OLED de référence présentée au chapitre 2 possède une épaisseur de SiO de 25 nm, ce qui est l'épaisseur minimale permettant de bonnes propriétés d'encapsulation de cette couche et une bonne protection des couches organiques de l'OLED. La simulation de l'émission de l'OLED pour plusieurs épaisseurs de SiO est donnée en Figure 3-7.

Un maximum d'émission est atteint lorsque la couche de SiO est de 70 nm d'après le logiciel. Cela correspond à l'épaisseur pour laquelle la cavité constituée du SiO et de l' Al_2O_3 (comprise entre la cathode et l'air) est accordée sur une longueur d'onde de 525 nm. Il est donc théoriquement possible d'améliorer les propriétés d'émission de l'OLED en passant la couche de SiO de 25 à 70 nm. Dans la suite, nous allons vérifier si cette simulation est valide en la comparant à des valeurs expérimentales.

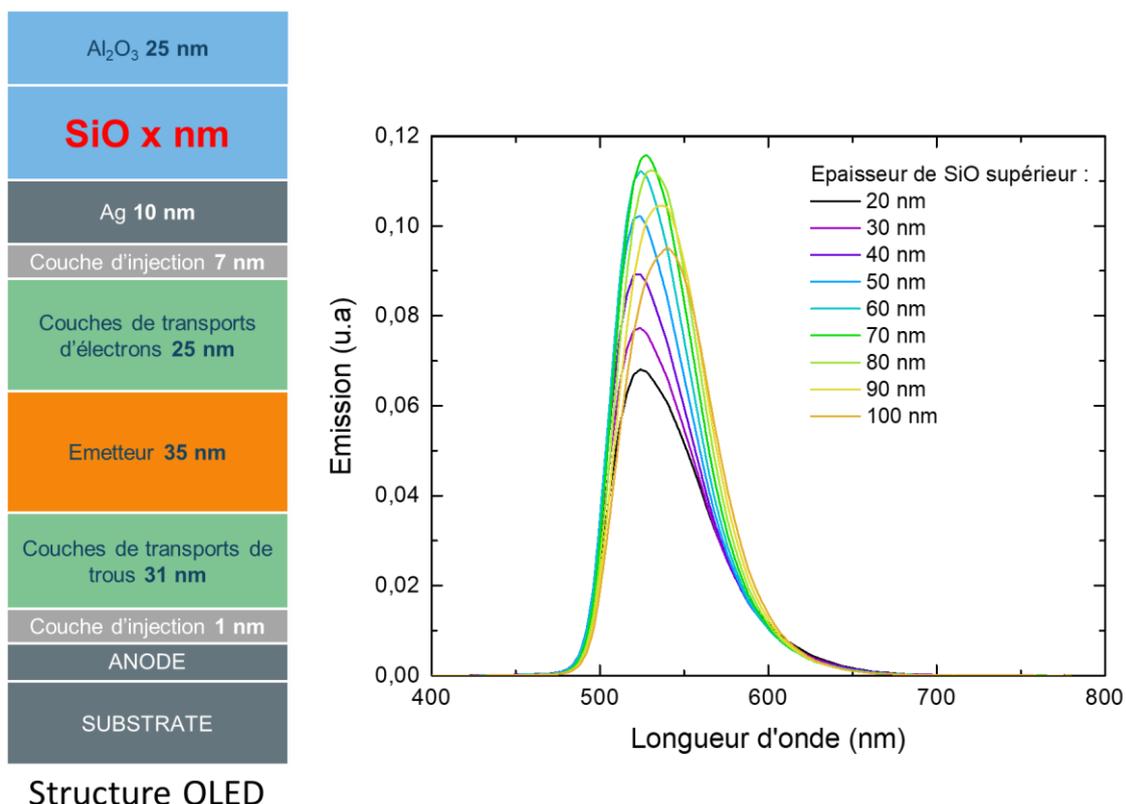


Figure 3-7 : Schéma de l'empilement de la structure OLED de référence utilisée dans notre laboratoire et variation du spectre d'émission en fonction de l'épaisseur de SiO obtenu par simulation à l'aide du logiciel Setfos.

Il est à noter que l'optimisation aurait pu être réalisée sur la couche d' Al_2O_3 ce qui donne des résultats similaires en simulation. Mais contrairement au SiO qui est déposé par évaporation thermique, l' Al_2O_3 est déposé par Atomic Layer Deposition (ALD). Ce procédé est plus long et plus complexe que l'évaporation thermique. C'est pourquoi nous avons préféré modifier l'épaisseur de SiO et conserver l'épaisseur d' Al_2O_3 à 25nm ce qui correspond à l'épaisseur minimale pour obtenir de bonnes propriétés barrières.

- Optimisation expérimentale

Pour valider l'optimisation de l'OLED de référence, nous avons réalisé 4 structures OLEDs vertes top-émission avec une épaisseur de SiO différente. Nous avons choisi d'étudier le SiO ayant une épaisseur de 25 nm (OLED de référence présentée au chapitre 2), 45, 65 ou 85 nm.

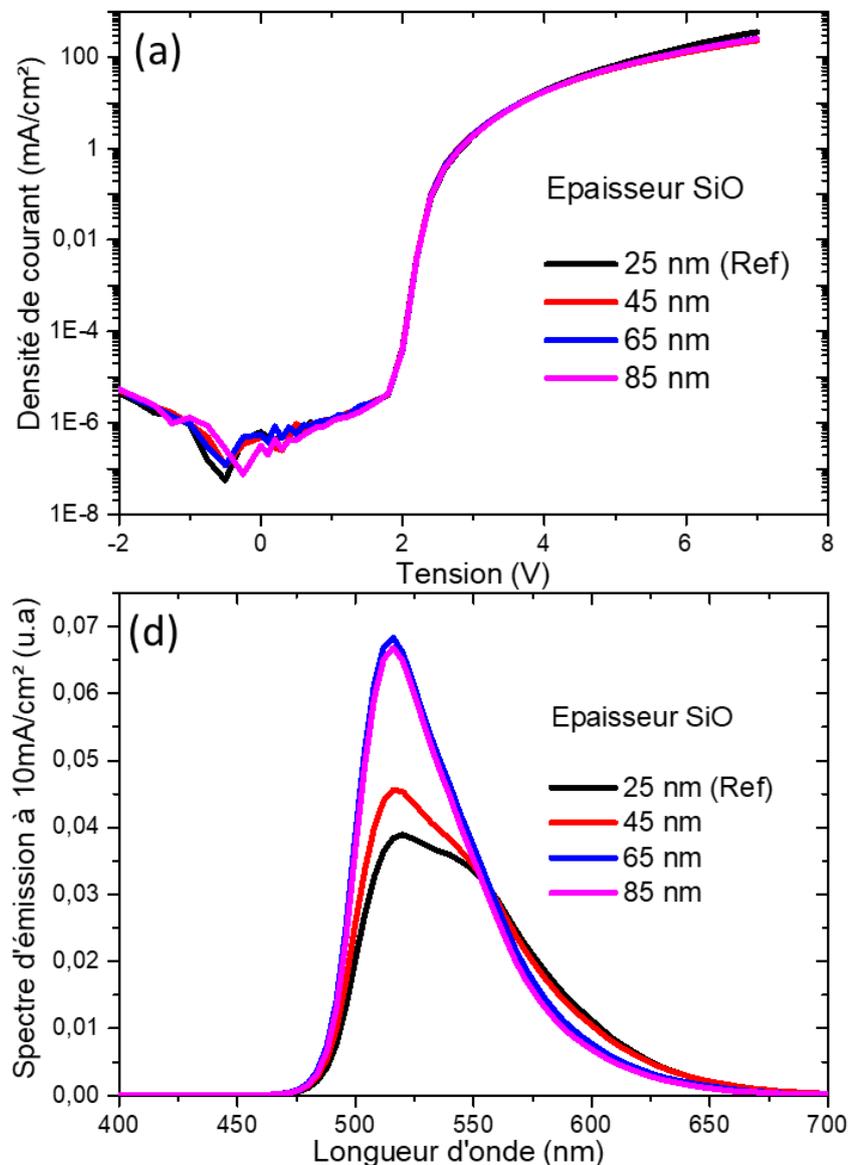


Figure 3-8 : Caractérisations électro-optiques des OLEDs avec épaisseur de SiO variable (a) caractéristique IV & (b) spectre d'émission pour une densité de courant de $10\text{mA}/\text{cm}^2$

Les résultats de l'étude sont présentés en Figure 3-8. La caractéristique IV des 4 OLEDs testées ne présente pas de différence notable. Cela s'explique par le fait que le SiO n'a pas de rôle électrique dans la structure. Il n'est pas situé entre les deux électrodes donc n'influence pas le transport des charges. La légère différence observable au-dessus de 5 V s'explique par l'inhomogénéité du dépôt, les différentes OLEDs ayant été déposées au cours du même dépôt, mais à des positions différentes sur le wafer, des écarts d'épaisseurs déposées peuvent causer des différences de propriétés sur la plaque.

La Figure 3-8-b donne le spectre d'émission à 10 mA/cm² de ces OLEDs. On observe un affinement du spectre et une augmentation du pic d'émission lorsque l'épaisseur de SiO augmente jusqu'à 65 nm. Les valeurs importantes sont reportées dans le Tableau 3-3. L'OLED avec 65 nm de SiO atteint une radiance 26% plus importante que l'OLED de référence. Pour cette épaisseur, l'augmentation est supérieure à celle observée pour l'OLED AW qui était seulement de 23%.

Nous avons ainsi montré que l'optimisation de la cavité d'encapsulation a un effet similaire, voire meilleur à l'utilisation d'un DMD.

Dispositif OLED	Maximum d'émission	Radiance totale (u.a)	Comparaison radiance totale (%)
25 nm (Ref)	0,038	3,32727	100
45	0,046	3,56601	107
65	0,068	4,20619	126
85	0,067	3,99634	120

Tableau 3-3 : Bilan des propriétés d'émissions des OLEDs avec différentes épaisseurs de SiO (25, 45, 65 et 85 nm)

Le maximum n'est cependant pas atteint pour une épaisseur de 65 nm. En effet, ce résultat signifie que l'épaisseur optimale est comprise entre 65 et 85 nm en étant plus proche de 65 nm que de 85 nm. Ce résultat est conforme à la prédiction obtenue par la simulation si l'on considère la précision d'épaisseur déposée par notre système d'évaporation thermique. En effet, la précision de dépôt est de quelques pourcents de l'épaisseur totale de la couche. Le pourcentage d'erreur dépend du matériau. Le SiO que nous déposons était particulièrement inhomogène sur le wafer de Silicium et l'erreur de dépôt peut atteindre jusqu'à 5% soit environ 4 nm.

Nous estimons donc que l'optimum doit être atteint pour une épaisseur de 70 nm. Il est donc certainement possible d'obtenir une émission meilleure pour une OLED avec un SiO de 70 nm. Nous n'avons pas pu faire cette expérience supplémentaire, mais l'hypothèse est néanmoins validée : une optimisation des épaisseurs confère le même effet que l'intégration d'un tricouches DMD.

Pour conclure sur cette partie, il semble que l'effet des DMD sur l'extraction de lumière des OLEDs ne soit pas dû à une réduction des pertes par résonances plasmoniques, mais à une optimisation des épaisseurs de cavité. Dans les articles où une amélioration est observée, elle est probablement due au fait que les structures des OLEDs n'étaient pas optimisées en

épaisseur au préalable. L'ajout du DMD modifie les épaisseurs des cavités diélectriques et peut donc causer une augmentation de l'extraction de lumière. Cependant, l'ajout n'est pas nécessaire, car des couches diélectriques déjà présentes peuvent être optimisées pour avoir ce rôle de capping layer.

Les tricouches DMD conservent néanmoins des intérêts en dehors de l'extraction lumineuse. Il a été reporté que ces cathodes tricouches sont plus flexibles que des cathodes métalliques en couches minces [14,6,9] et que l'ajout de diélectrique peut permettre une meilleure croissance de la couche métallique [4].

L'objectif de cette première partie était de montrer que malgré la maturité de la technologie OLED, un certain nombre d'incompréhensions subsistaient sur la physique des modes. Il n'existe aucune preuve de l'effet des DMD sur les pertes par résonances plasmoniques. Il est très probable que les DMD impactent principalement les modes guidés. De la même manière pour les autres méthodes d'extraction présentées dans l'état de l'art du chapitre 1, des hypothèses sont données sur l'origine des améliorations d'extraction. Ces hypothèses sont parfois supportées par des simulations, mais jamais à notre connaissance par des vérifications expérimentales. Ce qui est normal, il n'est pas aisé de mesurer directement la lumière perdue par modes guidés et par modes de résonances plasmoniques, puisqu'elle est justement perdue et non extraite de l'OLED.

C'est à ce problème que nous nous attaquons dans la partie suivante de ce chapitre. Il nous semblerait très utile de pouvoir évaluer expérimentalement l'origine des pertes dans une structure OLED afin d'éviter de mauvaises interprétations. Pour cela nous avons réalisé une structure OLED possédant une structuration en réseaux à sa surface, permettant l'extraction et l'étude des différents modes de pertes.

3.2 Étude expérimentale des pertes optiques à l'aide de réseaux de Bragg

L'objectif du reste de ce chapitre est de trouver un moyen de montrer expérimentalement l'existence des deux types de pertes optiques, les modes guidés et les résonances plasmoniques, pour pouvoir ensuite comparer leur importance respective.

Pour mener à bien cette étude, l'approche que nous avons choisie consiste à déposer un réseau périodique directement sur l'encapsulation couche mince de l'OLED. Ce réseau permettra l'extraction des modes de pertes à certains angles, différents en fonctions du type de perte. Nous expliquerons en détail la théorie de cette extraction dans la suite.

Pour réaliser ce réseau une couche de diélectrique sera déposée sur l'OLED et gravée périodiquement. À ce jour et à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur la gravure d'une structuration directement sur les couches minces d'encapsulation d'une OLED en architecture top-émission. La raison à cela est que les matériaux organiques sont fragiles et qu'ils ne supportent pas les procédés agressifs de photolithographie. En architecture bottom-émission, la structuration peut être réalisée sur le substrat de verre avant le dépôt des couches organiques. Ce n'est pas le cas en architecture top-émission, car la lumière est extraite à l'opposé du substrat. Par conséquent, la structuration doit nécessairement être réalisée après le dépôt des couches organiques.

Nous avons pu nous engager dans cette voie malgré tout, grâce à des travaux menés dans notre laboratoire sur une couche d'encapsulation d' Al_2O_3 déposée par ALD (Atomic Layer Deposition) [20]. Le dépôt par ALD consiste à déposer successivement des monocouches moléculaires. Cette méthode à l'avantage de fournir des couches continues avec très peu de trous dits d'épingles (pinhole), contrairement aux couches déposés par dépôt physique en phase vapeur (PVD) [21]. Une couche de 25 nm d' Al_2O_3 déposé par ALD confère à l'OLED une forte résistance à la photo-oxydation des couches organiques en bloquant l'humidité de l'air [20]. Cependant cette couche est sujette à des dégradations en environnement fortement humide. Dans notre laboratoire, sous la couche d' Al_2O_3 déposée par ALD, nous ajoutons donc une couche de SiO déposée par PVD qui a l'avantage d'empêcher la dégradation de la couche d' Al_2O_3 [21].

L'étude présentée dans la suite permettra de montrer que cette encapsulation ALD est également résistante à un procédé de photolithographie.

Deux dispositifs d'étude des modes ont été réalisés au cours de ce travail. Le premier possédant des réseaux circulaires n'a pas permis d'obtenir de résultats significatifs, mais en revanche le second dispositif avec des réseaux linéaires a permis d'obtenir des résultats intéressants. Dans cette partie, nous commencerons par présenter le fonctionnement général des réseaux de Bragg et comment ils peuvent être adaptés à notre sujet. Puis nous décrirons les deux dispositifs de modes réalisés ainsi que les résultats obtenus.

3.2.1 Principe de fonctionnement et paramètres principaux

3.2.1.1 L'extraction sélective des modes par réseaux de Bragg

À l'origine, l'idée d'extraction des modes par un réseau périodique provient d'un brevet de principe déposé par le CEA- LETI par Salim Boutami, Tony Maindron, Stéphane Getin et Benoit Racine, dont le schéma est donné en Figure 3-9 [22]. L'objet de ce brevet était d'améliorer l'émission de lumière d'une OLED à l'aide d'un réseau optimisé pour l'extraction des modes de résonances plasmoniques.

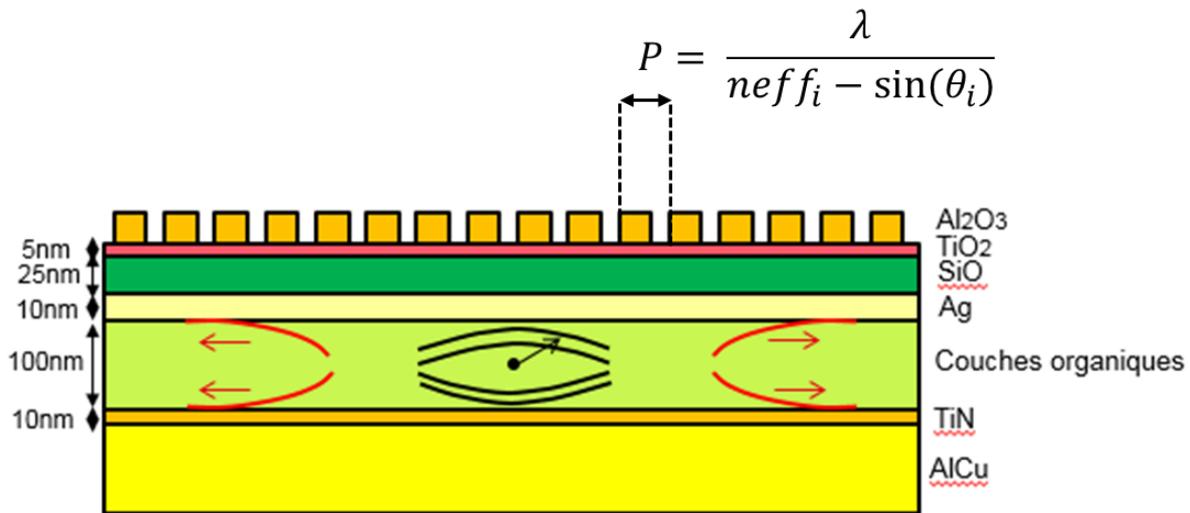


Figure 3-9 : OLED avec structuration diélectrique post-encapsulation de période P telle que décrit dans le brevet de T.Maindron et al. [22]

Le principe physique est le suivant : la lumière se propage sous forme de modes guidés et de modes plasmoniques. Elle sera perturbée par la présence du réseau et pourra être extraite du dispositif. Cette extraction se fera selon un angle θ_i dépendant de la période P du réseau ainsi que de la longueur d'onde λ de la lumière émise et de l'indice effectif $neff_i$ du mode considéré à cette longueur d'onde, selon l'équation donnée en Figure 3-9 [23].

Dans le brevet original, l'objectif était d'extraire plus de lumière. La période P avait donc été optimisée pour que les modes plasmoniques soient extraits dans une direction proche de la normale à la surface de l'OLED. Dans notre cas, nous souhaitons utiliser un réseau non pas pour améliorer l'émission de lumière, mais pour vérifier de manière expérimentale la présence des modes de pertes prévus par la théorie. Les réseaux doivent donc permettre l'extraction des trois modes de pertes principaux de notre dispositif, observés dans le chapitre 2 : deux modes guidés et un mode plasmonique (en réalité il y a deux modes plasmoniques, un à chaque électrode, mais l'indice effectif de ces deux modes sont proches et se confondent en un seul pic). L'objectif étant que chacun de ces modes ait son propre angle de sortie et que nous puissions les étudier indépendamment les uns des autres.

Il est à noter que si l'objectif premier de l'étude n'est pas d'améliorer l'extraction de lumière de l'OLED, elle pourra y mener dans un second temps. Il suffira d'optimiser la période des réseaux pour extraire à la verticale le mode de pertes majoritaires.

3.2.1.2 Choix de l'empilement OLED pour optimiser l'extraction

Au sein de l'empilement OLED, les modes optiques sont répartis comme présenté schématiquement en Figure 3-10. Les modes guidés sont présents au sein des deux cavités optiques et les résonances plasmoniques sont situées aux interfaces diélectrique/métal. Cependant, si l'intensité de leur champ électromagnétique est maximale à ces positions, il décroît de manière exponentielle selon l'axe z et possède une certaine distance de propagation dans l'empilement. Cette distance se nomme épaisseur de peau, elle est définie comme la distance sur laquelle l'amplitude de l'onde s'atténue de e^1 .

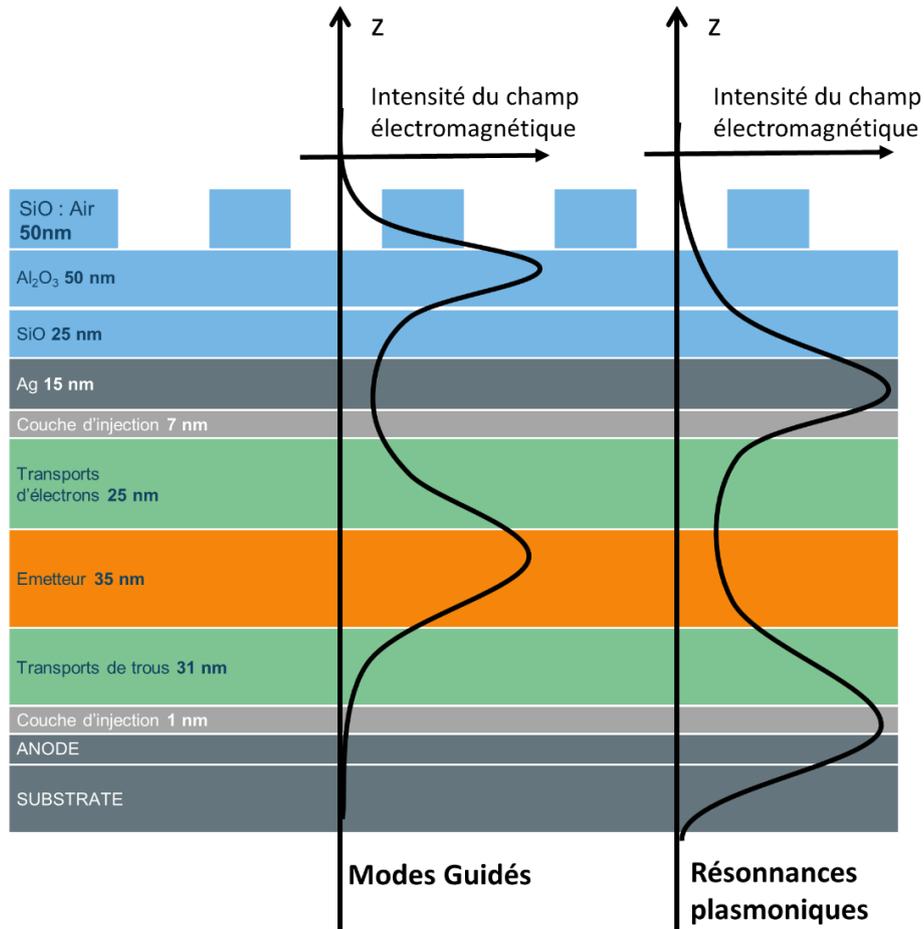


Figure 3-10 : représentation schématique de la répartition énergétique des modes guidés (gauche) et des résonances plasmoniques (droite) au sein de la structure OLED

L'objectif du dispositif de mode est donc de réaliser une structuration en surface permettant de frustrer et de rendre propagatrice la partie évanescente de cette énergie électromagnétique. Afin d'augmenter l'extraction des modes, il est nécessaire de placer les réseaux au plus proche du maximum d'intensité des modes. Pour cette raison, nous avons choisi la structure présentée en Figure 3-10, l'empilement est le même que l'OLED de référence, mais l'empilement est modifié. La couche de SiO inférieure a été fixée à une épaisseur de 25 nm afin qu'elle soit la plus fine possible tout en assurant la protection des couches fragiles de l'OLED. La couche de SiO supérieure, qui est la couche à graver, a une épaisseur de 50 nm et enfin la couche d'Al₂O₃ a été fixée à 50 nm également afin d'éviter les effets de sur-gravure de la couche de SiO (pouvant atteindre jusqu'à 20 nm). Les étapes de photolithographie seront présentées en détail dans la suite du chapitre (partie 3.2.2.2).

3.2.1.3 Définition de la période des réseaux

Le second paramètre à définir est la période P des réseaux. L'expression de la période est rappelée ci-dessous. Elle est choisie en fonction de la longueur d'onde émise (525 nm dans notre cas) ainsi que de l'indice effectif du mode i (n_{effi}) supporté par la structure. Pour une période donnée, le mode i sera extrait à un certain angle θ_i uniquement dans le cas où $(n_{effi} - \lambda/P)$ est compris entre 0 et 1.

$$P = \frac{\lambda}{n_{effi} - \sin(\theta_i)} \Leftrightarrow \sin(\theta_i) = n_{effi} - \frac{\lambda}{P}$$

La répartition des modes de la structure étudiée est donnée en Figure 3-11. Il est possible d'observer deux pics correspondant aux modes guidés et un pic correspondant à la résonance plasmonique. Les indices effectifs sont résumés dans le Tableau 3-4, accompagné du calcul des périodes permettant l'extraction de ces modes par un réseau.

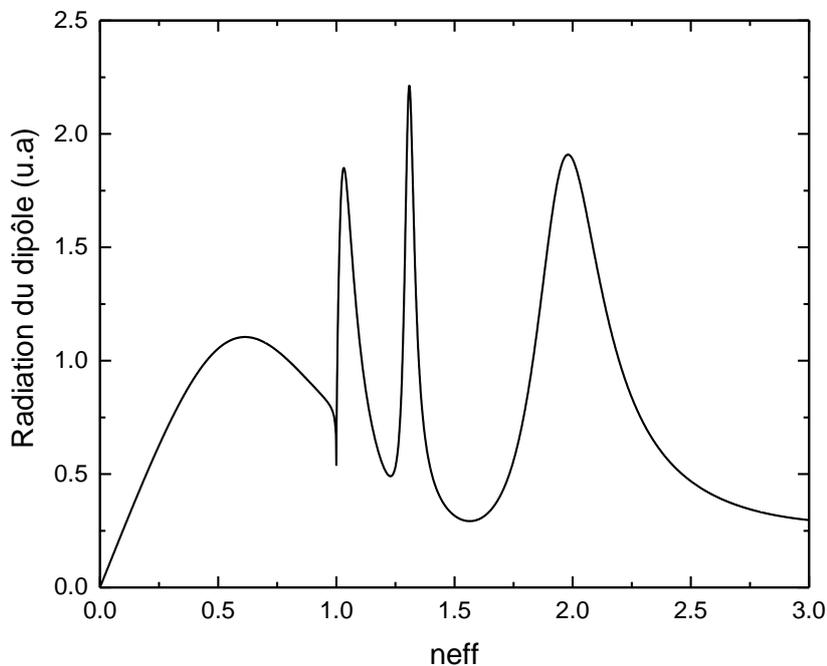


Figure 3-11 : Répartition de la radiation d'un dipôle en fonction de l'indice effectif pour l'OLED avec l'encapsulation SiO (25nm) / Al₂O₃ (50nm) / SiO:Air (50nm), obtenu à l'aide du logiciel Setfos

Indices effectifs		Période minimale en nm Extraction à 0° (normale)	Période maximale en nm Extraction à 90°
Mode guidé encapsulation	1,03	509	17 500
Mode guidé organique	1,31	400	1 693
Résonances plasmoniques	1,98	265	535
Bilan		509	535

Tableau 3-4: Calcul des périodes minimales et maximales permettant l'extraction des modes de l'empilement OLED pour une longueur d'onde de 525 nm

Ce premier tableau nous donne une indication sur les périodes idéales théoriques permettant l'extraction des modes. La période maximale et minimale permettant l'extraction de chaque n_{eff} est donnée. La dernière ligne du tableau est le bilan du plus haut P_{min} et du plus bas P_{max} c'est-à-dire la plage de valeur permettant l'extraction de tous les modes.

La période du réseau doit être comprise entre 509 et 535 nm. Or des études ont souligné que les réseaux extraient de manière plus efficace la lumière quand le ratio plot/air est autour de 50% [23]. Cela signifie que les plots doivent avoir une largeur comprise entre 254 et 262 nm. Or ces épaisseurs sont inaccessibles pour l'outil de photolithographie utilisé dans la suite de ce travail (ASM 100). D'autres solutions sont possibles pour atteindre de telles dimensions, mais elles ne sont pas applicables dans le cadre de ma thèse : une gravure par Ebeam a été testée, mais est trop agressive pour l'OLED. Une autre machine de photolithographie (ASM 300) aurait pu permettre d'atteindre des dimensions de 300 nm, mais elle ne m'était pas accessible dans le cadre de ma thèse (utilisation trop contraignante et trop longue).

De plus, pour de telles dimensions de plots, les angles d'extraction des modes seraient problématiques à étudier. Pour une période de 522 nm, le premier mode guidé serait extrait avec un angle de 1.38° ce qui pose des problèmes de confusion avec l'émission normale de l'OLED. Et le mode de résonance plasmonique serait extrait avec un angle de 77° ce qui poserait également des problèmes de mesure en incidence rasante.

Plusieurs inconnues subsistaient avant le début de notre étude : la résistance des matériaux organiques encapsulés par ALD, la capacité du réseau à extraire les modes et notre capacité ensuite à les mesurer. C'est pourquoi nous avons choisi de nous concentrer uniquement sur les modes guidés, accessibles avec un réseau plus grand. Dans un second temps, il sera possible de viser des périodes plus faibles et d'extraire les trois modes sur le même dispositif. Le Tableau 3-5 résume les périodes choisies et les angles de sorties associés théoriquement à chaque mode. Trois périodes sont étudiées : $0,9 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ et $1,18 \mu\text{m}$. Il aurait été possible de se concentrer sur $1 \mu\text{m}$, mais la réalisation du masque de photolithographie prenant environ 6 mois, nous avons choisi d'ajouter deux autres périodes au design initial afin de prévenir d'éventuels décalages entre théorie et expérience sans avoir besoin d'un nouveau masque de photolithographie.

Indices effectifs	Angle d'extraction ($^\circ$) pour $\lambda = 525 \text{ nm}$		
	Pour $P = 1.18 \mu\text{m}$	Pour $P = 1 \mu\text{m}$	Pour $P = 0.9 \mu\text{m}$
1,03	35°	30°	27°
1,31	60°	52°	47°
1,98	XXX	XXX	XXX

Tableau 3-5 : Périodes du réseau choisies et angles d'extraction théoriques associés à chaque mode

Maintenant que l'empilement de l'OLED et la période des réseaux sont fixés, nous allons présenter le premier dispositif d'étude de mode réalisé au cours de cette thèse : une OLED structurée par des réseaux circulaires. Ce premier dispositif n'a pas été en mesure d'extraire des modes optiques comme nous le souhaitions. Cependant il nous a permis de résoudre

La Figure 3-13 présente en détail les paramètres entrant en jeu dans la conception des deux masques de photolithographie de ce premier dispositif.

- Le diamètre de la zone émissive L_e impacte la quantité de lumière émise. Si L_e est trop importante, la lumière extraite par les réseaux risque d'être masquée par la lumière émise par l'OLED. Au contraire, si la zone émissive est trop faible, la quantité de lumière extraite par les réseaux risque d'être trop faible.
- La distance L_g est la séparation entre la zone émissive et le début des réseaux. Plus L_g sera petite plus la lumière extraite par les réseaux risque d'être masqué par la lumière émise par l'OLED. Mais si L_g est trop grande, la quantité de lumière extraite par les réseaux risque d'être trop faible car les modes s'amortissent au cours de leur propagation. La valeur de cet amortissement peut être obtenue en calculant la partie imaginaire de l'indice effectif (qui a été négligée jusqu'ici car il n'entre pas en compte dans le calcul des réseaux et la répartition des modes). Malheureusement, le logiciel Setfos ne donne pas accès à cette valeur d'atténuation et étant donné le temps nécessaire à la réalisation du masque de photolithographie, nous n'avons pas pu programmer un outil spécifique permettant ce calcul. Pour remédier à ce problème nous avons choisi un L_g nul pour certains des dispositifs, dans le cas où les modes n'atteindraient pas les réseaux.

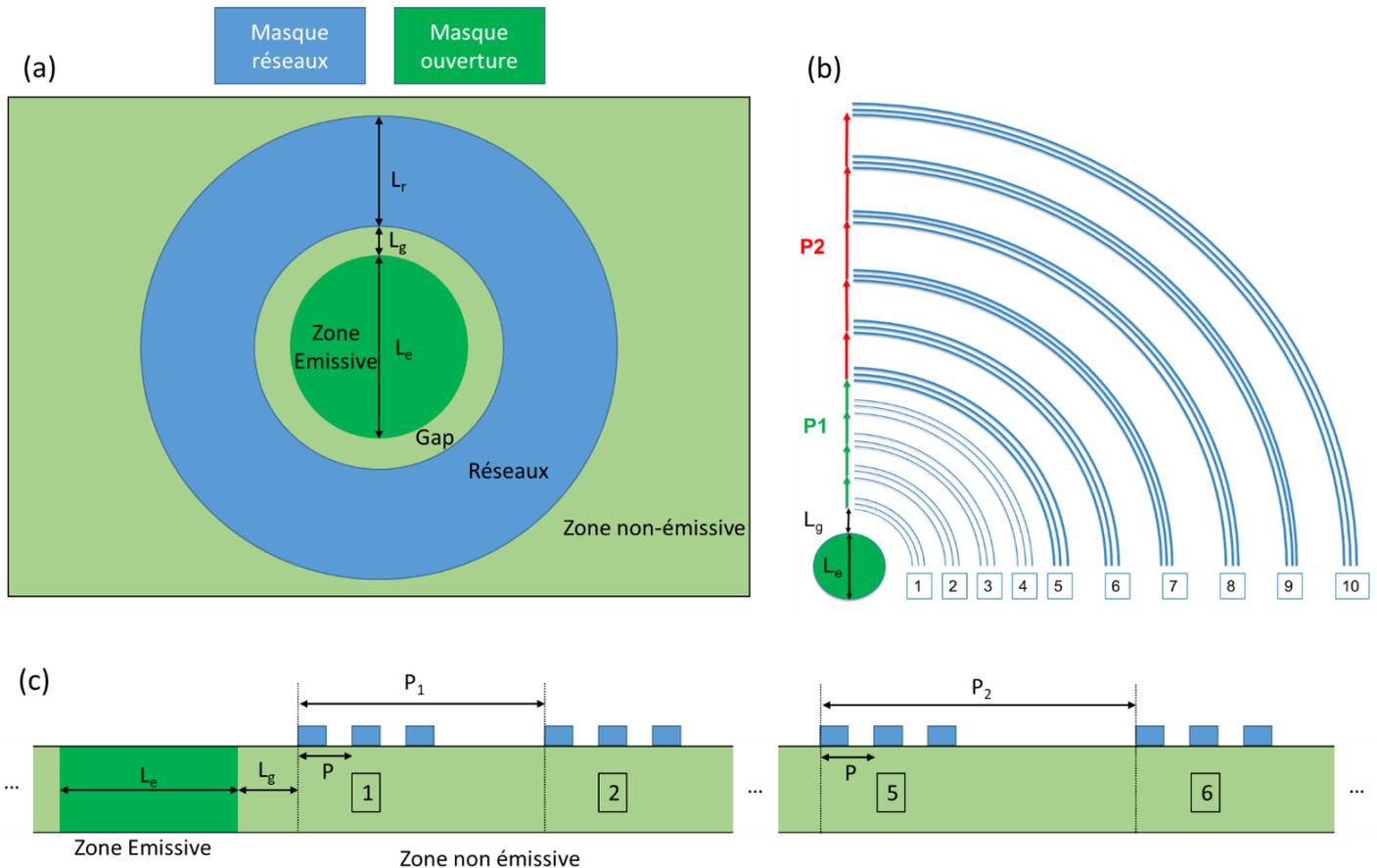


Figure 3-13 : (a) vue du dessus schématique du dispositif d'étude de mode avec 10 groupes de réseaux circulaires & représentation détaillée de l'architecture des groupes de réseaux circulaires vue du dessus (b) et vue en coupe (c).

Paramètres	Valeurs (μm)
L_e	400 / 100 / 200 / 50
L_g	0 / $2,5 * P$
P	1,18 / 1 / 0,9

Tableau 3-6 : Récapitulatif des différentes valeurs de L_e , L_g et P implémentés dans le premier dispositif d'étude de mode

Les Figure 3-13-b et Figure 3-13-c, détaillent l'architecture des réseaux. Ils sont constitués de 10 groupes comprenant chacun un réseau de 3 périodes. Au sein de chacun de ces groupes, les réseaux possèdent une période P correspondant à la période d'extraction des modes définis dans la partie précédente. Les groupes de réseaux 1 à 5 sont espacés d'une période P_1 puis les groupes 5 à 10 sont espacés d'une période P_2 avec $P_1=2 * P_2$. L'objectif initial de cette structure particulière est de mesurer l'extraction des modes au niveau de chaque groupe afin d'observer comment décroît l'intensité des modes avec leur écartement de la zone émissive.

Remarque : Ce dispositif n'ayant pas permis de mesurer l'extraction des modes comme nous le verrons dans la suite, l'impact de cette architecture de réseaux n'a pas pu être utilisé dans la suite de ce travail. Cependant les raisons du choix d'architecture sont détaillées dans le brevet de S.Boutami et al. déposé au CEA en 2017 [24]. Cette structure permet de remonter à l'intensité initiale des modes en mesurant l'atténuation obtenue en comparant la baisse d'intensité entre une période P_1 et une période P_2 avec $P_2 = 2 * P_1$. La Figure 54-a-b-c présente le dispositif OLED avec une structuration sous forme de groupes de réseaux de ce brevet (dans ce cas, c'est l'électrode inférieure qui est structurée). La Figure 54-d représente l'extraction de lumière en fonction de la distance au centre émetteur. Chaque maximum correspond à la position d'un groupe de réseaux. En étudiant l'amortissement il est possible de remonter à l'intensité initiale des modes.

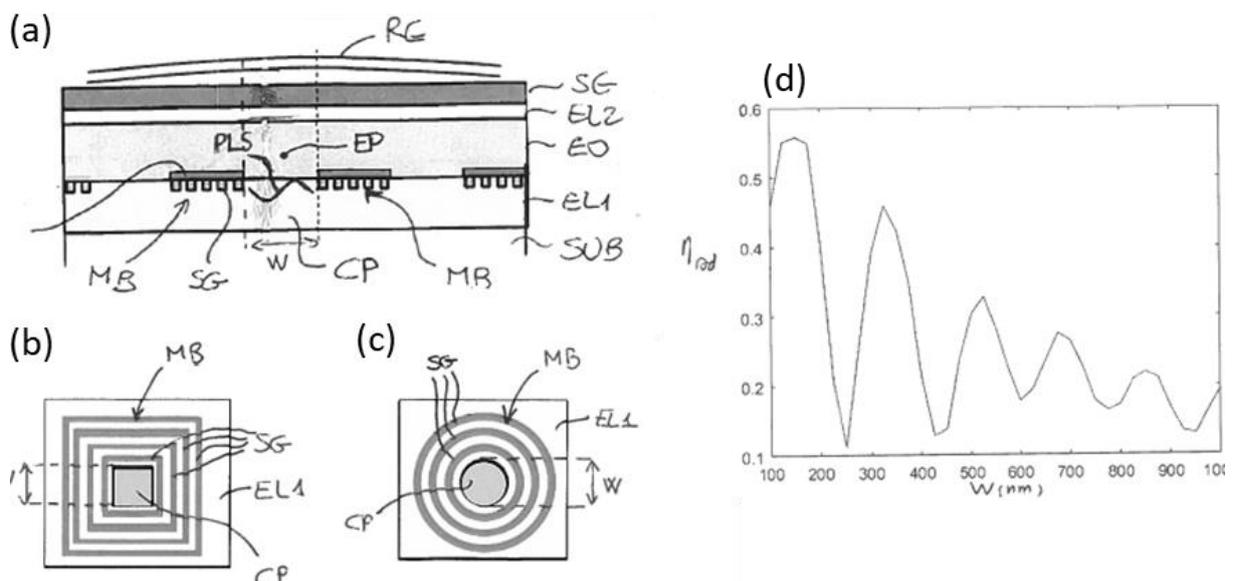


Figure 54 : (a) Schéma en coupe d'une OLED avec structuration par groupe de réseau de l'électrode inférieure ; (b) et (c) vue du dessus de la structure avec une géométrie rectiligne ou circulaire des groupes de réseaux autour de la zone d'émission et (d) mesure de la radiance extraite en fonction de la distance au centre.

La Figure 3-15 présente le dessin final des deux masques de photolithographie. Chaque cercle du masque 1 correspond à une zone d'émission autour duquel les groupes de réseaux seront gravés à l'aide du masque 2. Un grand nombre d'ouvertures ont été réalisées afin de pouvoir tester les 4 diamètres d'ouverture L_e , les 2 valeurs de gap L_g et les 3 périodes P.

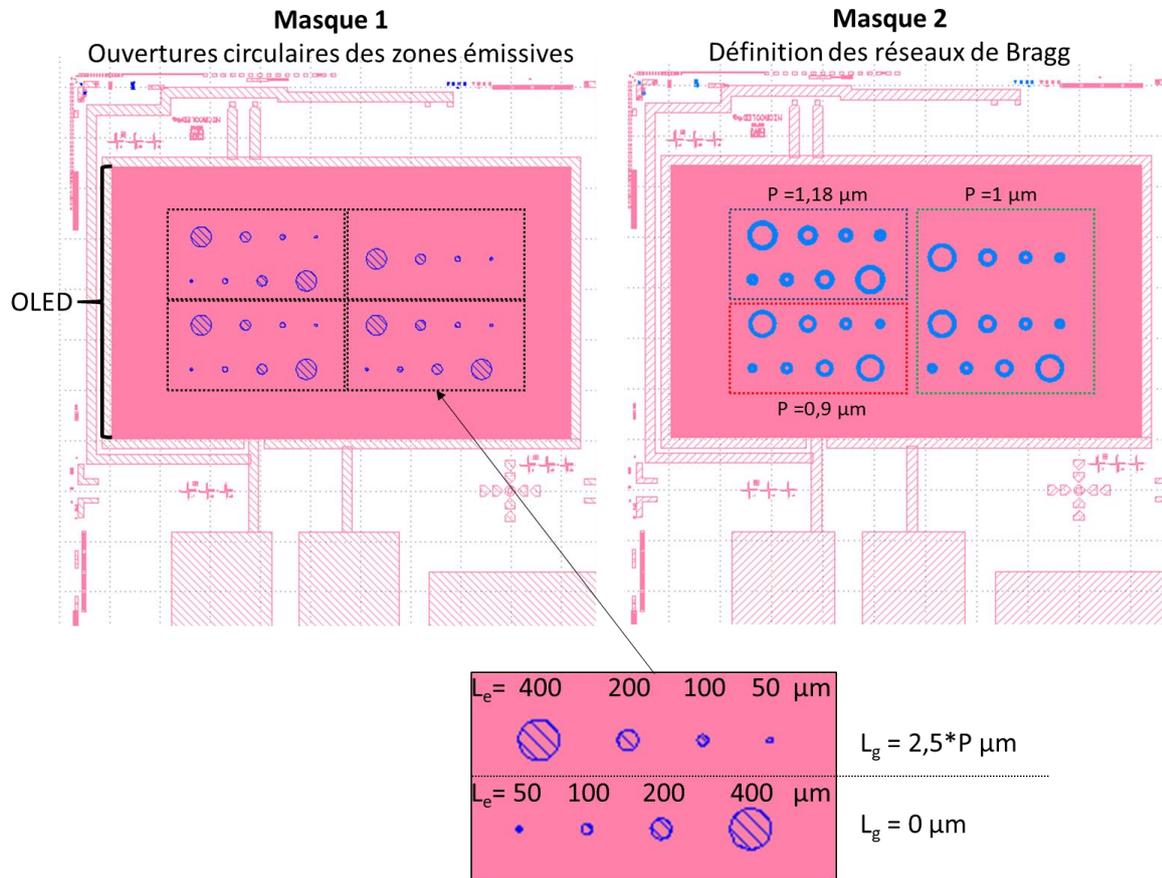


Figure 3-15 : Masques de photolithographies utilisés pour la réalisation du premier dispositif d'étude de mode

3.2.2.2 Réalisation expérimentale et caractérisation des OLEDs structurées.

À l'aide de ces masques, il a été possible de réaliser expérimentalement le premier dispositif d'étude de mode. Le processus technologique se déroule en trois étapes principales décrites en Figure 3-16 : la création des ouvertures circulaires, le dépôt de l'empilement OLED au-dessus de ces ouvertures et enfin la création des groupes de réseaux.

Les substrats utilisés sont des wafers de silicium de 725 μm d'épaisseur recouverts d'un oxyde thermique de silicium de 500 nm d'épaisseur. Sur ce substrat, l'anode de l'OLED est déposée par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Il s'agit d'un empilement composé de 10 nm de Ti recouvert par 20 nm de TiN, puis par 200 nm d'Al:Cu, 30 nm de Ti et enfin 60nm de TiN. Les ouvertures circulaires sont ensuite obtenues en déposant une couche de SiO₂ par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Une résine JSR PFR négative d'une épaisseur de 1,5 μm est déposée sur le SiO₂ et insolée par un Stepper ASM100 avec une dose

L'extraction des modes de pertes optiques dans les OLEDs top-émissions

d'insolation de 180 mJ/cm^2 au travers du masque 1 présenté dans la Figure 3-15. Le wafer est gravé par gravure ionique réactive (plasma RIE) pendant 10 secondes. La résine restante est éliminée par plasma RIE à l'aide d' O_2 à 90W (240s) puis par retrait par voie humide.

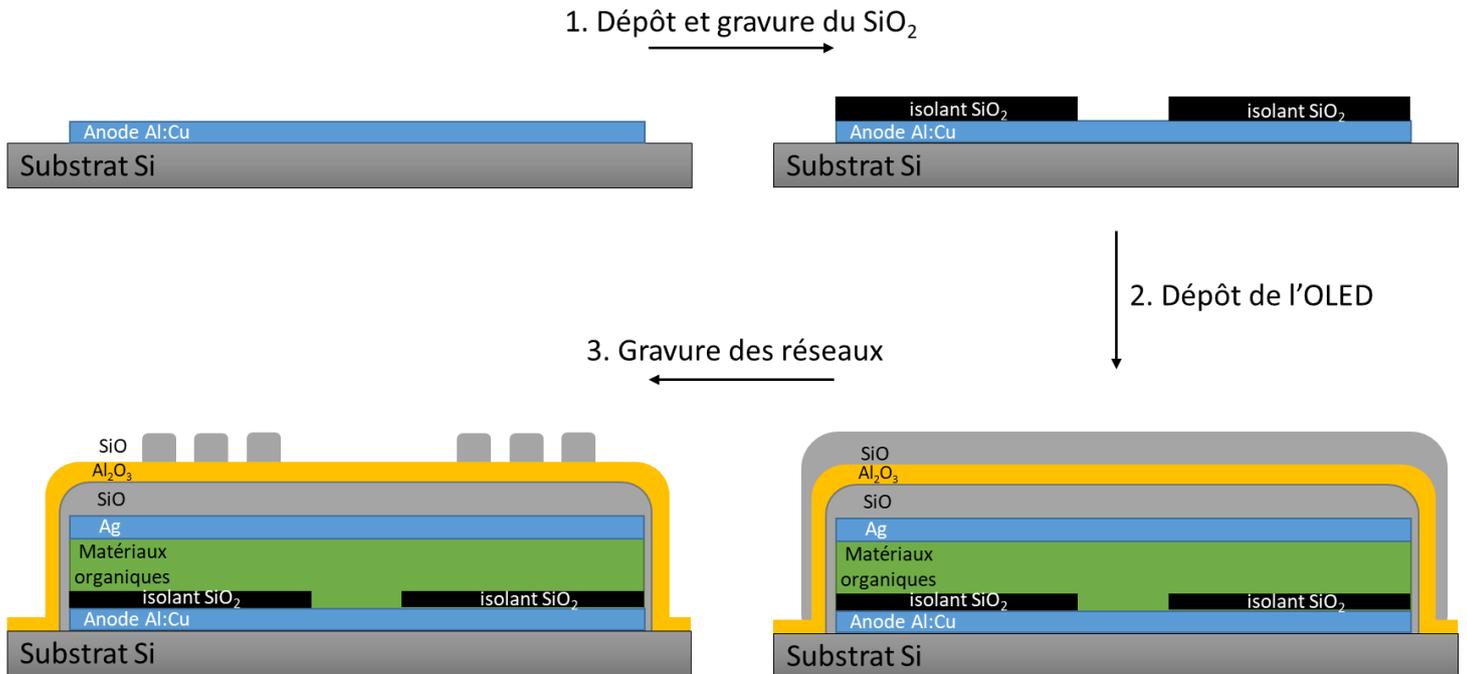


Figure 3-16 : Étapes technologiques de réalisation des dispositifs OLEDs avec réseaux circulaires et ouvertures circulaires

La Figure 3-17-a et la Figure 3-17-b présentent des photographies au microscope optique des wafers après la création des ouvertures circulaires. Le dépôt de l'empilement OLED est ensuite réalisé comme présenté dans le chapitre Physique et Méthode expérimentale. L'empilement des couches est celui défini dans la partie 3.2.1.2.

Les OLEDs ont ensuite été mises sous tension afin d'observer si la couche de 10 nm de SiO_2 permet effectivement d'empêcher l'émission de lumière des OLEDs en dehors des ouvertures circulaires. La Figure 3-17-c et La Figure 3-17-d permettent de valider le rôle du SiO_2 .

Ces OLEDs ont ensuite été recouvertes d'une résine négative JSR PFR d'une épaisseur de $1,5 \mu\text{m}$. La résine est insolée par un Stepper ASM100 au travers du masque 2 présenté dans la Figure 3-15. Puis la couche de SiO supérieure est gravée par plasma RIE à l'aide d' O_2 à 90W (60s) pour retirer les résidus de résines, puis à l'aide de SF_6 à 90W (264s) pour la gravure des réseaux. La résine est retirée par plasma RIE à l'aide d' O_2 à 90W (60s) et par gravure par voie humide (60s).

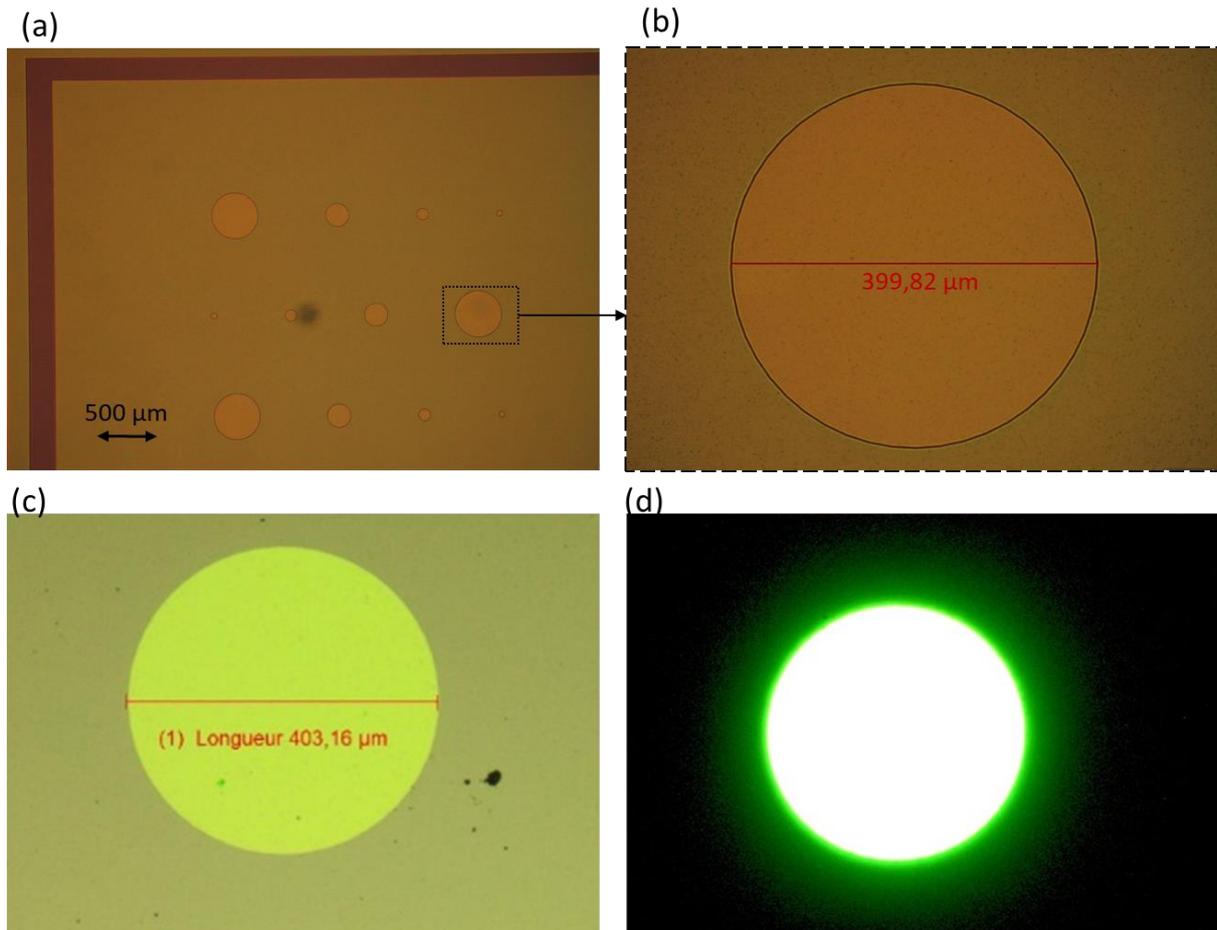


Figure 3-17 : Photographie au microscope optique des wafers après l'ouverture des zones d'émissions circulaires : (a) zone haute/droite de l'OLED et (b) ouverture circulaire avec un diamètre de 400 nm visé. Photographie au microscope optique des wafers après dépôts de l'empilement OLED (c) sous une tension de 3V avec la lampe du microscope et (d) sous une tension de 5V sans la lampe du microscope.

La dose d'insolation de la résine a dû être optimisée afin que la géométrie des petits motifs des réseaux soit le plus respectée possible. La Figure 3-18 regroupe des images MEB des réseaux de résine après insolation, la première étape de stripping et la gravure du SiO, pour différentes doses d'insolation. Pour des doses inférieures à 170 mJ/cm^2 des restes de résine sont observables entre les plots, ce qui empêche la gravure de SiO dans les zones souhaitées. À l'inverse pour des doses d'insolation supérieures à 175 mJ/cm^2 , la taille des plots de résine devient inférieure à 400 nm. La dose d'insolation idéale pour obtenir la meilleure définition possible des réseaux est 175 mJ/cm^2 . C'est cette dose d'insolation qui sera utilisée dans la suite.

L'aspect final des OLEDs avec ouverture circulaire et réseaux concentriques est présenté en Figure 3-19. Les réseaux finaux possèdent la bonne période ainsi que la bonne morphologie, cependant la taille des plots est de 400 nm au lieu des 500 nm visés. Cet écart expérimental pourra être éliminé en optimisant les étapes de photolithographie dans de futures expériences. Il est à noter cependant que cette taille de plots ne joue pas sur l'angle d'extraction contrairement à la période qui est fondamentale et qui est, elle, fidèlement reproduite expérimentalement grâce aux masques fabriqués par ebeam.

Malgré tout, ce procédé technologique a permis de réaliser une structuration périodique d'un ordre de grandeur de 500 nm directement sur l'encapsulation d'OLEDs top-émission sans dégrader leurs performances. La Figure 3-19-b, montre en effet que les OLEDs sont toujours capables d'émettre de la lumière après la structuration des réseaux. Ceci n'avait pas été réalisé à notre connaissance dans la littérature. Ce résultat confirme la résistance de l'encapsulation d' Al_2O_3 déposé par ALD et permet d'ouvrir le champ des possibles sur la structuration des OLEDs top-émission.

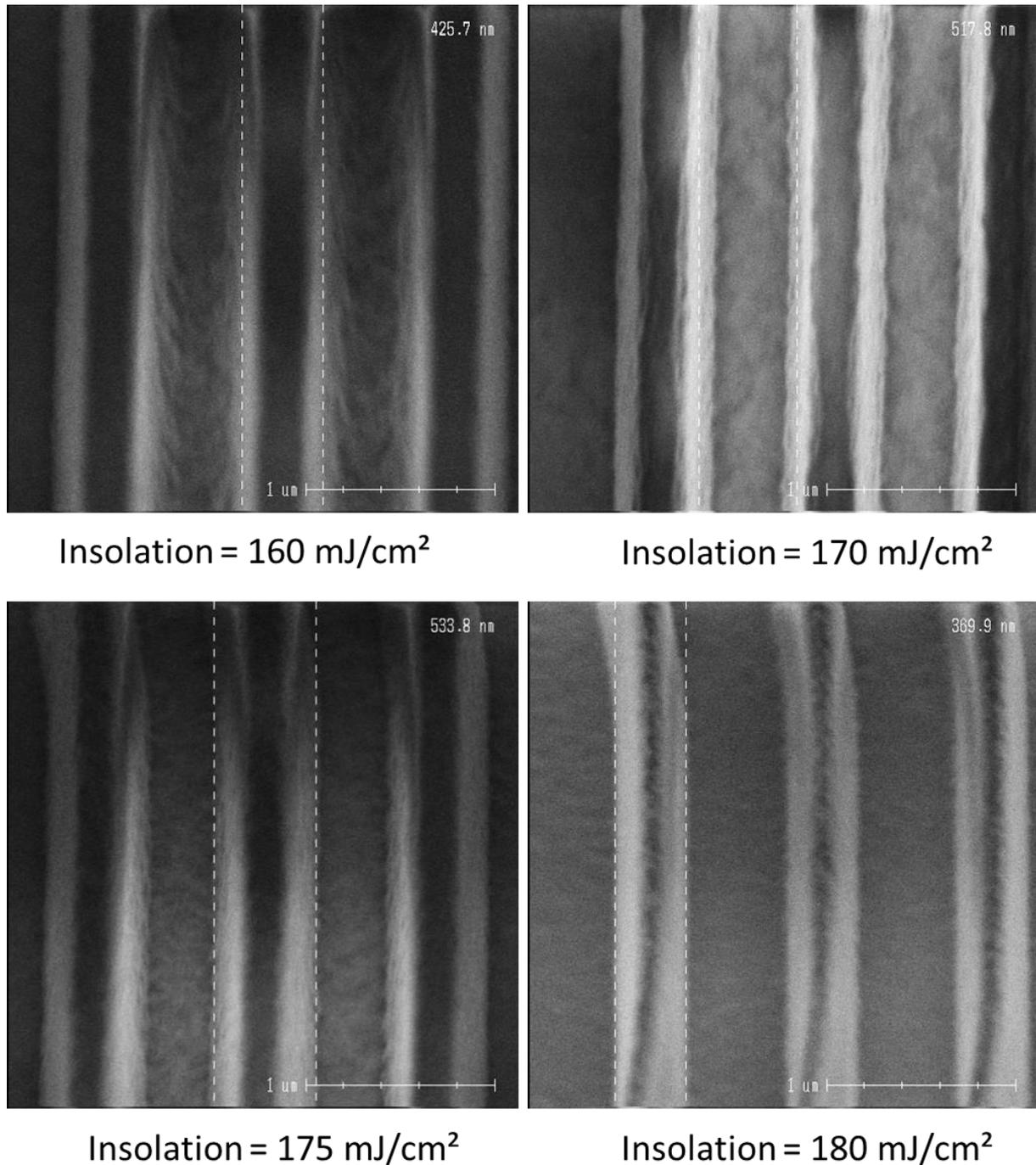


Figure 3-18 : Image MEB des réseaux après gravure et avant stripping pour différentes doses d'insolations

Cette étude nous a permis de réaliser technologiquement le dispositif d'étude de mode défini dans la partie 3.2.1. Dans la suite de ce travail, nous allons caractériser ces dispositifs afin d'observer s'ils permettent en effet l'étude des modes optiques. Pour cela nous avons utilisé un spectrophotomètre couplé par fibre optique à un microscope auquel nous avons ajouté un support permettant l'étude angulaire des OLEDs élaborées par nos soins.

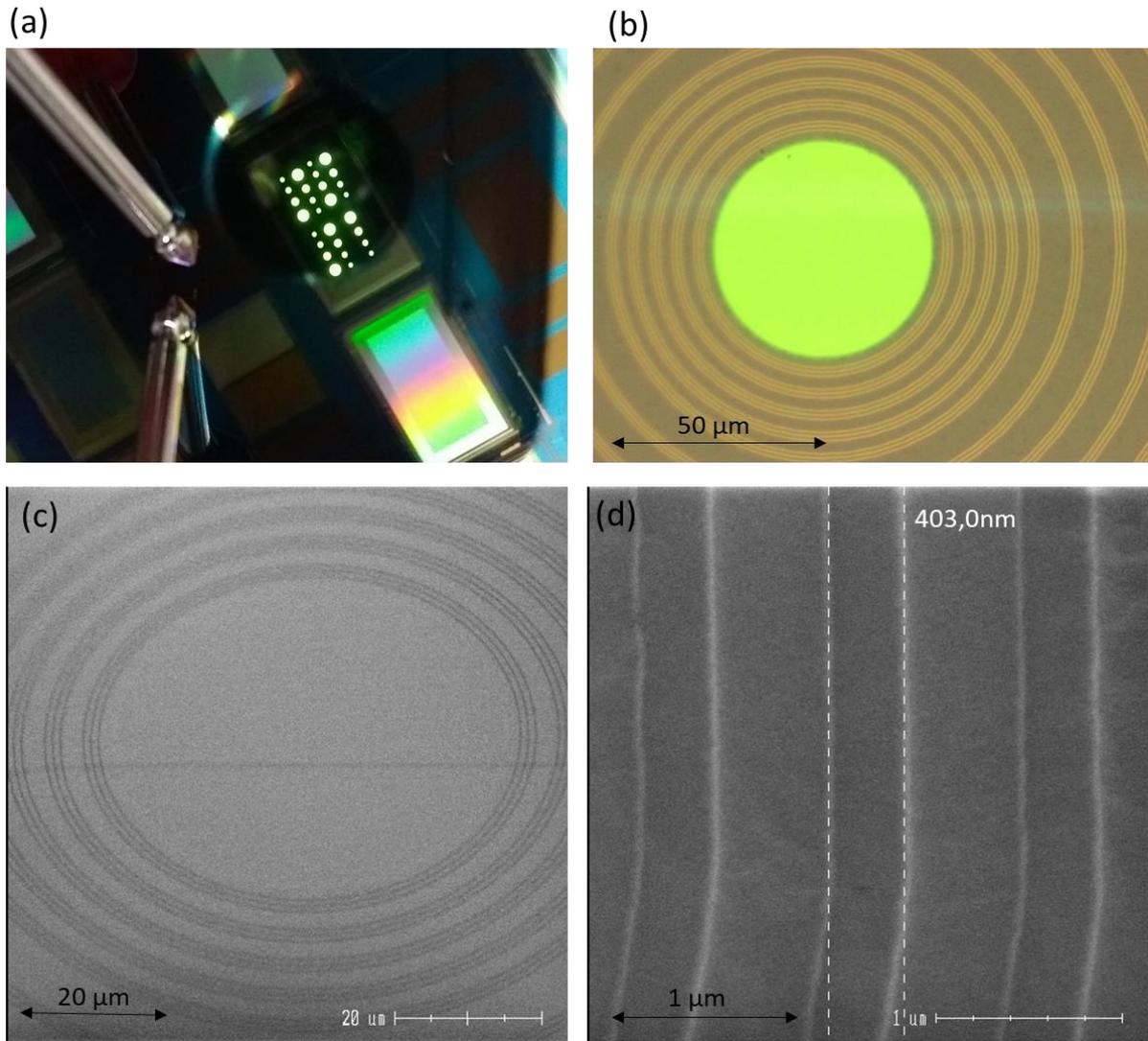


Figure 3-19 : Photographie de l'OLED avec ouverture circulaire et réseaux concentrique soumise à une tension de 4V (a), photographie au microscope optique d'une réseaux ouverture de 50 µm de diamètre pour une OLED soumise à une tension de 4V (b) et Images MEB de cette ouverture circulaire et des réseaux (c-d)

3.2.2.3 Etude expérimentale des modes à l'aide du premier dispositif OLED avec ouverture circulaire et réseaux circulaires.

3.2.2.3.1 Le micro-spectrophotomètre angulaire

Afin d'étudier l'effet d'extraction optique des réseaux, nous avons utilisé le banc expérimental présenté en Figure 3-20. Il est constitué d'un spectrophotomètre ANDOR Technology (SR-303i-B) connecté par une fibre optique à un microscope optique (grossissement *50), lui permettant d'effectuer des mesures de luminance sur une zone inférieure à $5 \mu\text{m}^2$. Cette précision de mesure était nécessaire afin de pouvoir mesurer l'extraction de chaque groupe de réseaux, dans l'optique d'observer comment évolue l'extraction des modes avec la distance à la zone émissive. Une platine de déplacement permet de déplacer l'échantillon à des vitesses faibles et maîtrisables de l'ordre de quelques $\mu\text{m/s}$, afin de choisir la zone de mesure avec précision.

À ce banc expérimental préexistant, nous avons ajouté un goniomètre précis au degré près, ainsi qu'un support individuel OLED élaboré par impression 3D, permettant de connecter les plots de contacts de l'OLED à un générateur de tension AGILENT E3630A tout en minimisant l'encombrement spatial des connectiques habituellement utilisées pour connecter les OLEDs. L'objectif ici est de pouvoir étudier l'émission angulaire de l'OLED sans que le support ne vienne gêner la mesure pour des angles élevés.

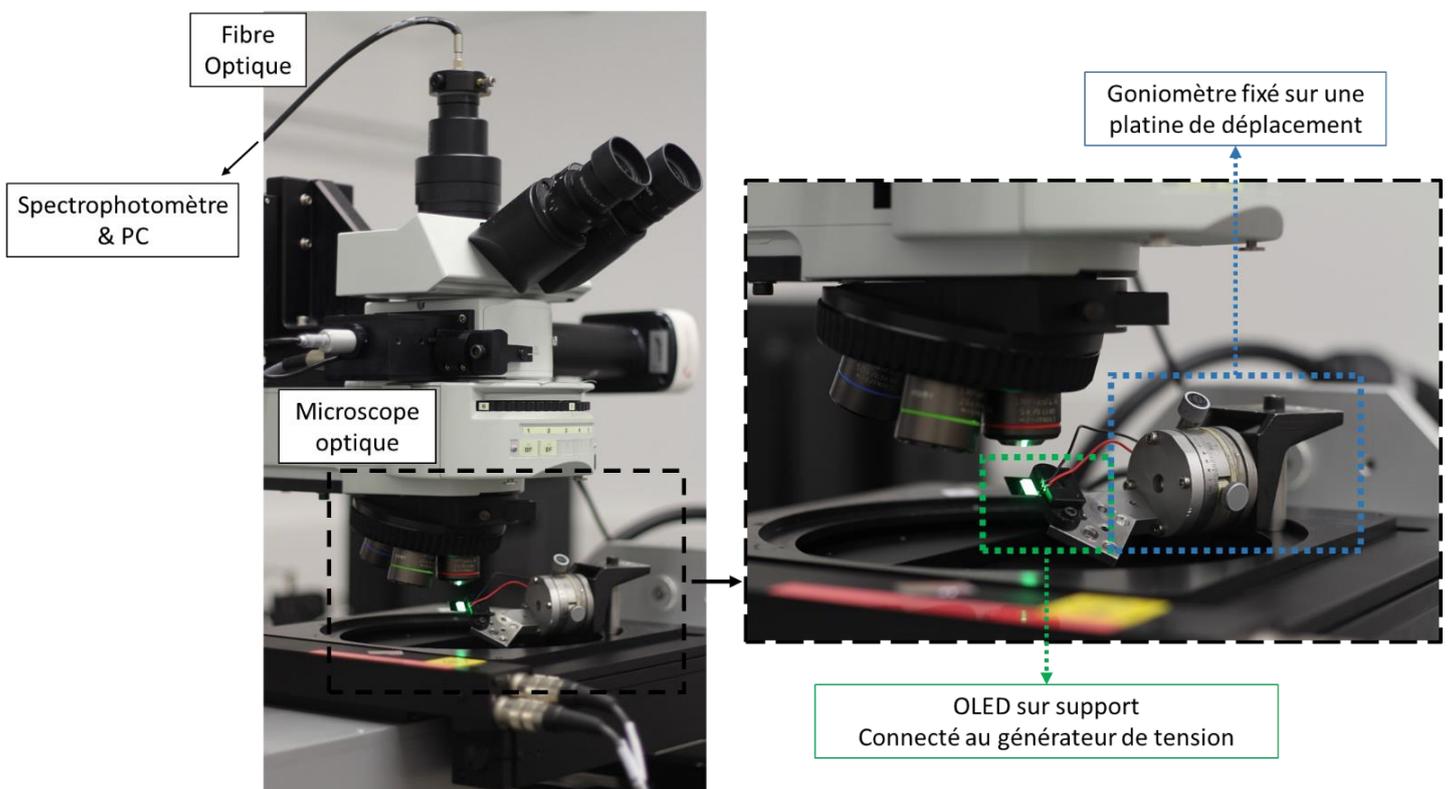


Figure 3-20 : Photographies du banc de caractérisation optique utilisé pour l'étude de l'extraction des modes de pertes. Il est constitué d'un ensemble PC + spectrophotomètre connecté par fibre optique au microscope. L'OLED est fixée sur un support individuel relié à un générateur de tension. L'OLED et son support sont attachés à un goniomètre lui-même fixé sur une platine de mouvement.

La Figure 3-21 montre la zone de mesure du spectrophotomètre par rapport aux réseaux d'une OLED structurée (cette visualisation de la zone de mesure est possible en injectant la lumière d'un laser à l'intérieur de la fibre optique)

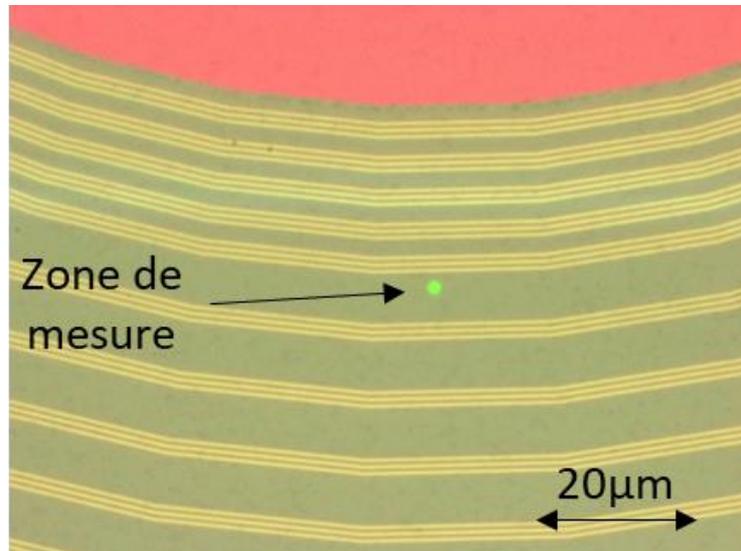


Figure 3-21 : Photographie au microscope des réseaux et de la zone de mesure du spectrophotomètre (tâche verte)

3.2.2.3.2 Premières mesures : Réseaux et ouvertures circulaires

Une OLED avec des réseaux circulaires et une ouverture circulaire a été étudiée à l'aide du microspectrophotomètre présenté dans la partie précédente. Une observation de l'émission de l'OLED a été menée, pour des angles de 0 à 70° avec un pas de 2,5° et pour une tension d'alimentation de 4V. La Figure 3-22 présente quelques clichés au microscope de l'étude, pour une ouverture circulaire de 400 µm de diamètre, entourée par des réseaux d'une période $P=1$ µm, sans gap.

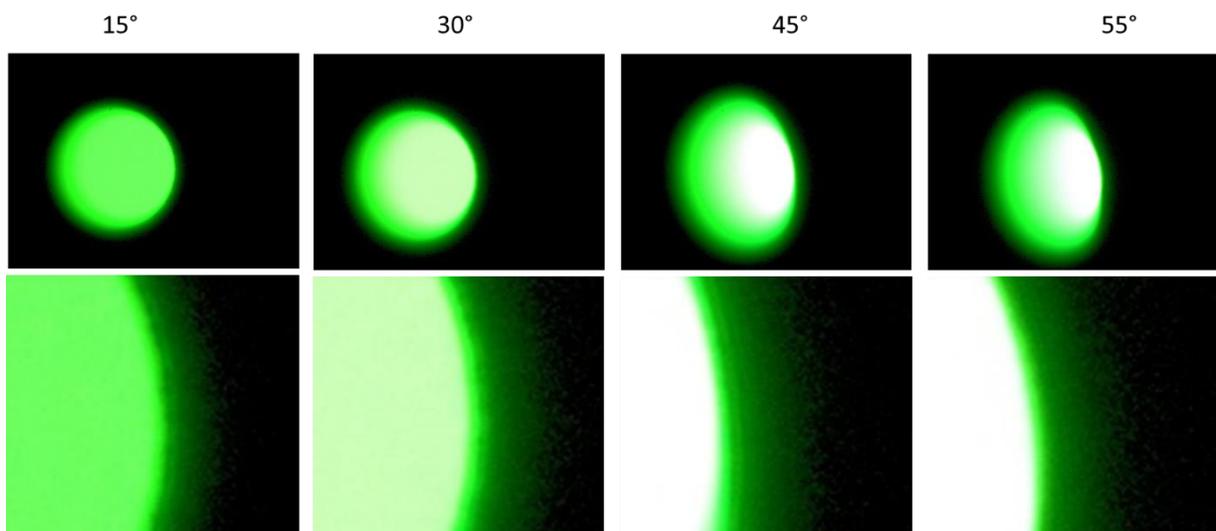


Figure 3-22 : Clichés au microscope de l'émission d'une ouverture circulaire d'une OLED de 400µm de diamètre entourée par des réseaux d'une période de 1 µm, sans gap, pour plusieurs angles d'observations. L'OLED est alimentée par une tension de 4V.

Si de la lumière est extraite par les réseaux, c'est en quantité trop faible pour pouvoir être observée au microscope ou mesurée par le spectrophotomètre. En observant de plus près la frontière entre la zone allumée et la zone éteinte, il est cependant possible d'observer des anneaux qui correspondent aux premiers plots de réseaux. C'est particulièrement le cas pour les angles de 15° et 45° . Il est possible que ces anneaux correspondent à de la lumière extraite par les réseaux. Cependant, même si c'est le cas c'est en quantité trop faible pour pouvoir en tirer des conclusions sur les modes présents dans l'OLEDs, ce qui est l'objectif du travail. Il est également possible qu'il ne s'agisse que de réflexions de la lumière émise par l'ouverture circulaire, sur la surface des réseaux.

Afin de comprendre pourquoi ces premières expérimentations n'ont pas donné de résultats concluants, des simulations optiques plus poussées ont été réalisées dans un autre laboratoire par Salim Boutami à l'aide du logiciel Fullwave (FDTD).

3.2.2.3.3 Étude simulée de la longueur de propagation des modes dans l'OLED

La Figure 3-23-a représente la carte de champ au sein d'un empilement OLED de la composante E_y du champ électrique. Cette valeur représente le couplage de l'énergie du dipôle avec les modes TE de l'empilement. De la même manière, la Figure 3-23-b est la carte de champ de la composante H_y du champ magnétique, c'est-à-dire l'énergie du dipôle se couplant avec les modes TM de l'empilement.

Il est possible d'observer que les modes TE sont excités sur une distance d'environ $6\ \mu\text{m}$ avant d'être complètement négligeables. Les modes TM quant à eux ne sont pas excités au-delà de $2\ \mu\text{m}$. Cela signifie que même dans l'hypothèse où les réseaux seraient capables d'extraire 100% de la lumière perdue, aucune lumière ne serait visible après le premier groupe de réseaux de notre premier dispositif, qui se trouve à $5\ \mu\text{m}$ de la zone émissive dans le cas où le gap est nul. Ces simulations permettent d'expliquer l'absence de modes extraits au cours de nos premières mesures.

À l'aide de cet outil de simulation, nous avons pu trouver une piste de solution pour rendre le dispositif fonctionnel. La présence d'une cathode plus épaisse ($30\ \text{nm}$ au lieu de $15\ \text{nm}$) et donc plus réfléchive, aura pour effet de renforcer les pertes optiques par modes guidés en créant un effet cavité plus important. C'est ce que montre la Figure 3-23-c. Le passage à une cathode de $30\ \text{nm}$ augmente la distance de propagation des modes guidés qui atteint presque une distance de $10\ \mu\text{m}$ pour les modes TE. Le couplage aux modes TM est également renforcé, mais sa propagation est toujours inférieure à $2\ \mu\text{m}$. En effet, les modes TM pouvant exciter les résonances plasmoniques de surface, le fait d'augmenter l'épaisseur de la cathode augmente l'énergie perdue par ces résonances plasmoniques. Cependant, étant donné que notre réseau a pour but d'extraire les modes guidés du dispositif, l'augmentation de la distance de propagation des modes TE reste intéressante à étudier.

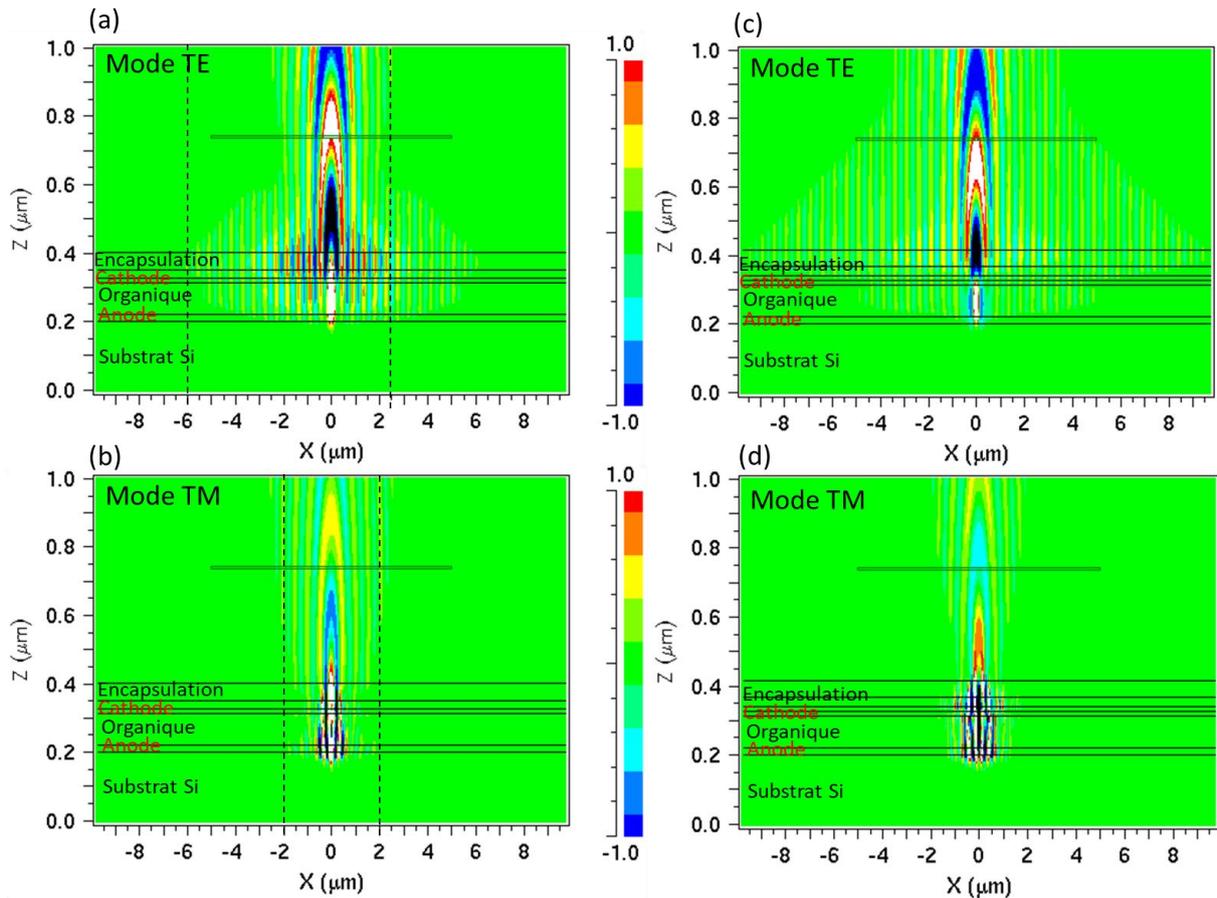


Figure 3-23 : Cartographie du champ électromagnétique dans l'empilement OLED lors de l'émission de lumière par un dipôle obtenu par simulation FDTD. Pour une OLED ayant une cathode de 15 nm : (a) champ E_y et (b) champ H_y (b) & pour une OLED ayant une cathode de 30 nm : (c) champ E_y et (d) du champ H_y .

Un nouveau dispositif OLED avec ouverture circulaire et réseaux circulaires a été réalisé avec une cathode de 30 nm afin d'essayer cette piste de solution. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à extraire plus de résultats de ce nouveau dispositif.

Pour conclure, les pertes optiques de l'OLED semblent être confinées proche de la zone d'émission de la lumière. Il n'est donc pas a priori possible d'extraire les modes guidés dans une zone différente de la zone d'émission. Nous avons donc décidé de changer d'approche en supprimant les ouvertures circulaires et en rendant l'intégralité de l'OLED émissive. Cela aura pour conséquence de placer les réseaux au plus proche de l'émission de l'OLED. Mais le risque est que la lumière extraite par les réseaux soit noyée dans le flux de lumière émise par l'OLED.

3.2.2.3.4 Les deuxièmes mesures : Réseaux sans ouverture circulaire.

De nouveaux dispositifs ont donc été réalisés de la même manière que précédemment, mais sans l'ajout de la couche de SiO_2 ni de sa gravure, ce qui permet que l'OLED soit intégralement lumineuse (cf. Figure 3-24).

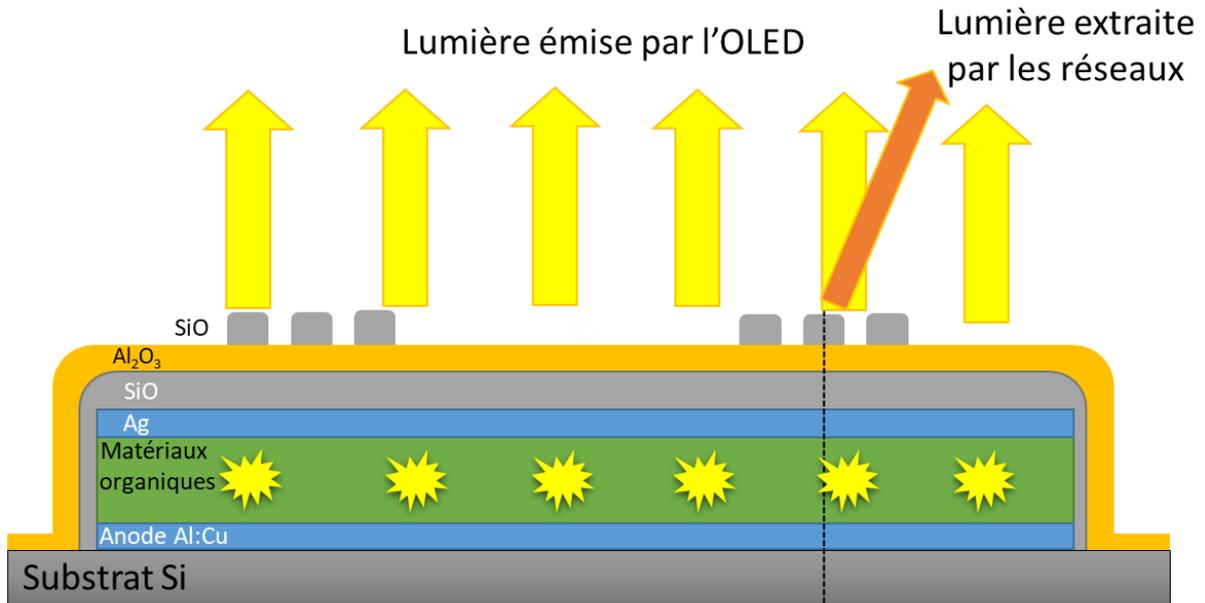


Figure 3-24 : Schéma de principe du premier dispositif OLED structurée avec réseaux circulaires et sans ouverture circulaire

Les photographies au microscope en grossissement *50 du dispositif réalisé selon le concept de la Figure 3-25, représente l'évolution de l'aspect des réseaux à différents angles d'observations. Il est possible d'observer un impact des réseaux sur l'émission angulaire de l'OLED. Aux alentours de la normale, les réseaux sont en surbrillance par rapport au reste de l'OLED. Le comportement s'inverse pour des angles supérieurs à 30°.

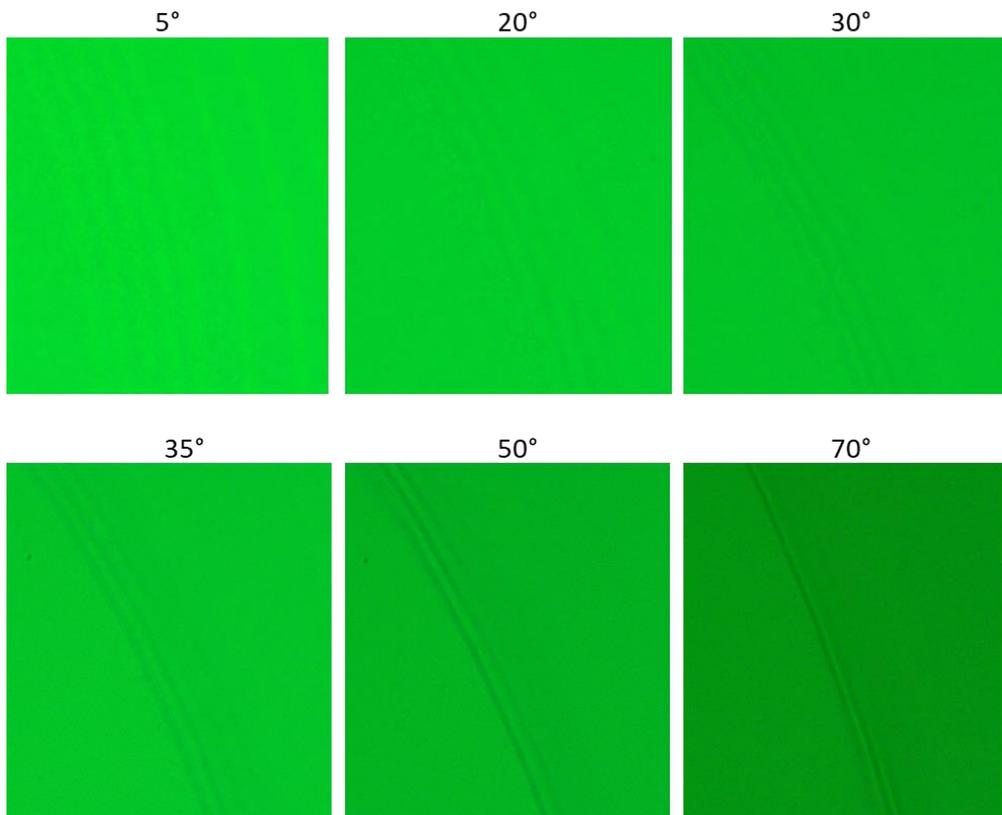


Figure 3-25 : Photographie au microscope optique d'une OLED émissive sur toute sa surface et avec des réseaux circulaires, pour différents angles allant de 0 à 70° pour une tension de 4V.

Nous avons mesuré l'intensité lumineuse émise au niveau de l'OLED et au niveau des réseaux à différents angles allant de 0 à 70 ° avec un pas de 2,5° jusqu'à 35° puis de 5° à partir de 35°. La variation angulaire de la radiance, ainsi que le spectre d'émission à un angle de 10° sont donnés en Figure 3-26. Conformément aux observations précédentes, à partir de 30° la luminosité au niveau des réseaux est plus faible que la luminosité sur le reste de l'OLED. Par contre entre 0 et 20°, la luminosité sur les réseaux est similaire à celle de l'OLED, mais pas meilleure, contrairement à nos observations au microscope. Cela s'explique par la forme du spectre émis aux niveaux des réseaux (cf. Figure 3-26-b). Le pic d'émission est plus fort aux alentours de 525 nm, mais le spectre est plus fin. La radiance donnée dans le graphique angulaire étant l'intégrale de ce spectre d'émission mesuré à chaque angle, cela explique pourquoi malgré leur apparente surbrillance, il n'y a pas plus de lumière émise au niveau des réseaux.

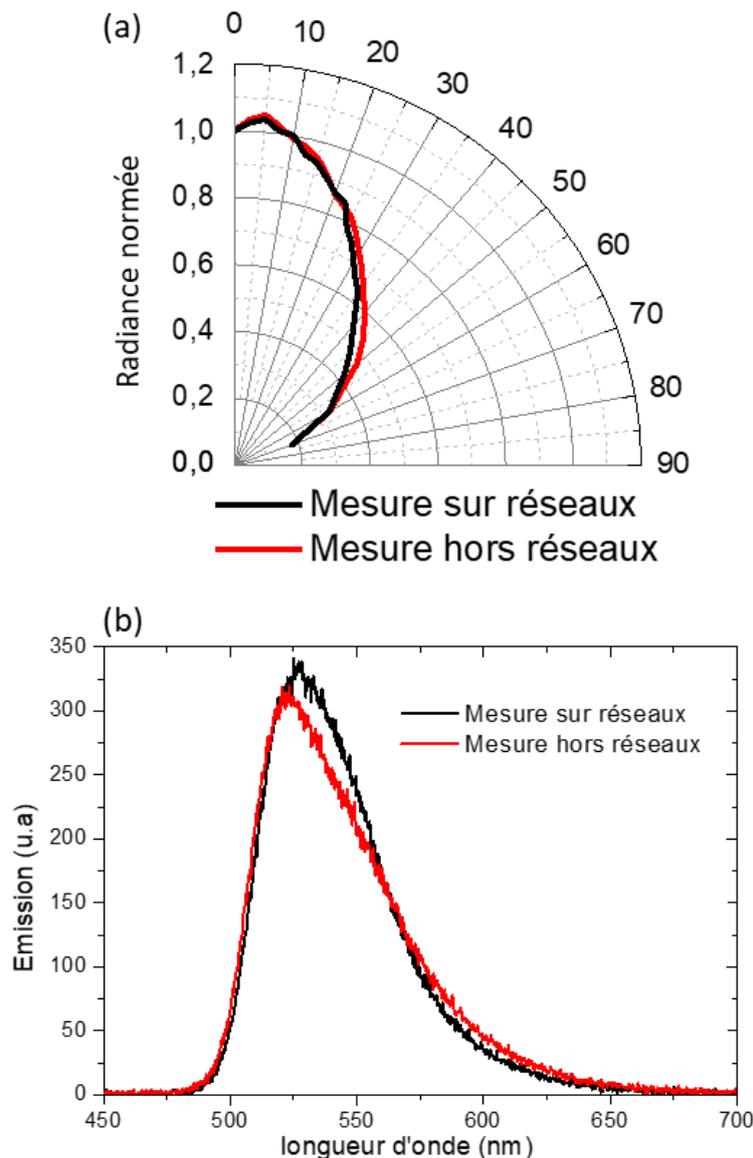


Figure 3-26 : (a) radiance en fonction de l'angle mesuré par spectrophotométrie au niveau des réseaux ou en dehors des réseaux & (b) spectre d'émission mesuré à un angle de 10° sur les réseaux ou en dehors.

Cette modification de la forme du spectre peut être due à l'extraction des modes de pertes des réseaux, mais elle peut également être simplement due à une modification de la cavité qui modifierait la directivité du faisceau et donc la largeur du spectre. De plus, l'extraction des modes de pertes par les réseaux devrait théoriquement permettre d'observer deux maxima d'extraction à 30° et 52° sur le graphique angulaire de la Figure 3-26. Ce n'est pas le cas sur ce graphique angulaire.

La suppression des ouvertures circulaires permet donc d'observer des comportements particuliers de la lumière au niveau des réseaux, cependant la mesure n'est pas encore assez précise ou alors l'influence des réseaux est trop faible pour pouvoir en tirer des conclusions sur l'étude des modes. L'hypothèse suivante peut expliquer la raison de cette faible extraction : la circularité des réseaux avait été choisie pour correspondre à une zone émettrice circulaire centrale. En effet l'extraction est maximale si le mode de perte se propage perpendiculairement au réseau. Si l'onde atteint le réseau avec un angle β , l'équation présentée en partie 3.2.1.1 devient :

$$P = \frac{\lambda}{(n_{effi} * \cos(\beta)) - \sin(\theta_i)}$$

Pour le dispositif de cette partie, l'émission provient de toute la surface de l'OLED et la forme circulaire n'a plus de justification. Pour résoudre ce problème, nous avons mis en place un nouveau design de masque permettant d'augmenter la lumière collectée au niveau des réseaux en nous tournant vers des réseaux linéaires.

3.2.3 Étude expérimentale des pertes optiques à l'aide de réseaux linéaires

En plus de la modification de la forme des réseaux, le nouveau masque a été pensé pour permettre d'augmenter la zone de mesure. Le raisonnement que nous avons tenu pour améliorer la précision de nos mesures est le suivant. Jusqu'à maintenant, la zone de mesure était de quelques micromètres de diamètre, la quantité de lumière reçue était faible et la précision des mesures était très dépendante de la position du spot de mesure. Cette petite zone de mesure était nécessaire dans notre première approche, car nous souhaitions mesurer la lumière émise par chaque groupe de réseaux, dans l'optique d'observer comment les modes s'amortissent avec la lumière.

Nous avons décidé de sacrifier cet objectif afin d'atteindre notre but principal : observer et quantifier les modes de perte présents dans la structure. Pour cela nous sommes passés à une zone de mesure plus grande, ce qui permet de collecter plus de lumière et de moyenniser l'impact de la structuration sur un plus grand nombre de réseaux. Pour cela cependant, nous avons eu besoin de choisir un nouveau design de masque plus approprié.

3.2.3.1 Présentation du nouveau design et réalisation technologique

Le nouveau dessin du masque de photolithographie est donné en Figure 3-27. L'OLED est complètement émissive et est divisée en quatre zones de tailles égales. Les réseaux sont linéaires et réguliers dans chaque quart de l'OLED, ce qui permettra d'augmenter la zone de mesure jusqu'à quelques millimètres de diamètre. La période des réseaux diffère d'un quart de l'OLED à l'autre ($1,18 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ ou $0,9 \mu\text{m}$). Ces périodes correspondent aux périodes utilisées dans le masque précédent et définies dans la partie théorique. La quatrième partie est laissée sans réseaux pour servir de référence.

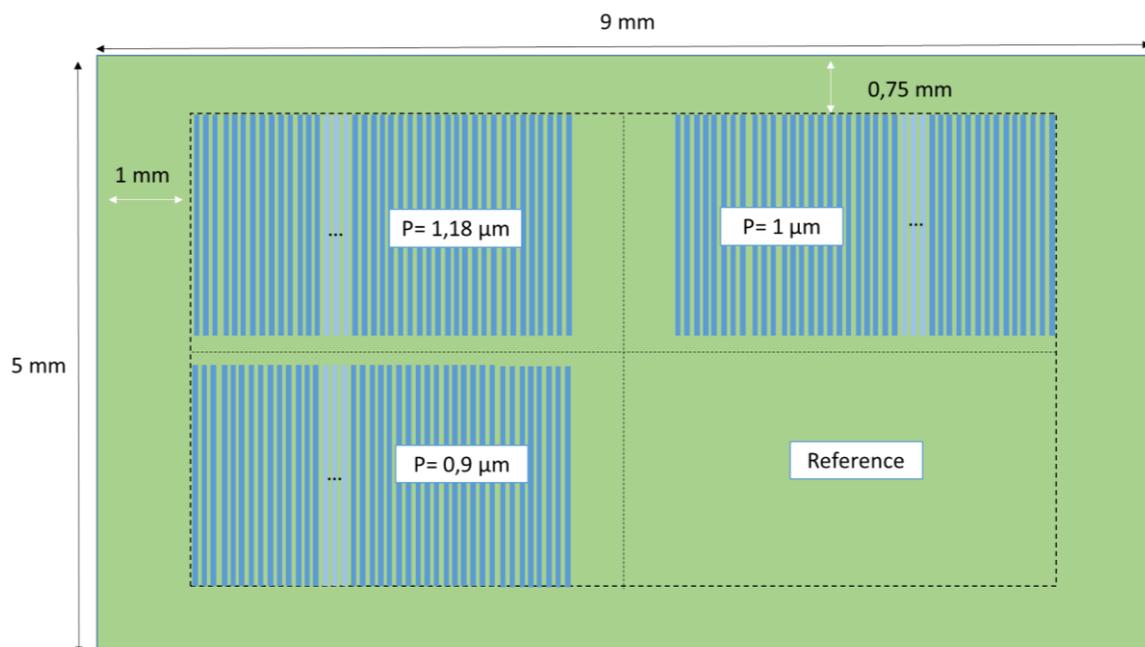


Figure 3-27 : Design du masque de photolithographie des réseaux linéaires.

Plusieurs empilements OLEDs différents ont été structurés avec le masque décrit dans la Figure 3-27. Les différents paramètres testés sont les suivants :

- L'épaisseur de la cathode, afin d'observer comment cette dernière influe sur l'extraction des pertes par les réseaux (cf. partie précédente)
- L'épaisseur des réseaux. Dans la partie précédente, les réseaux étaient fixés à 50 nm. Une deuxième épaisseur de 100 nm a été essayée dans cette partie afin d'augmenter l'influence des réseaux.

Les quatre empilements testés sont décrits dans la Figure 3-28. Les OLEDs A et B ont été réalisées au cours du même procédé et sur le même substrat. L'OLED A possède une cathode de 15 nm et des réseaux de 50 nm. L'OLED B possède une cathode de 30 nm et des réseaux de 50 nm. Les OLEDs C et D ont été réalisées au cours du même procédé et sur le même substrat. L'OLED C possède une cathode de 15 nm et des réseaux de 100 nm et l'OLED D possède une cathode de 30 nm et des réseaux de 100 nm.

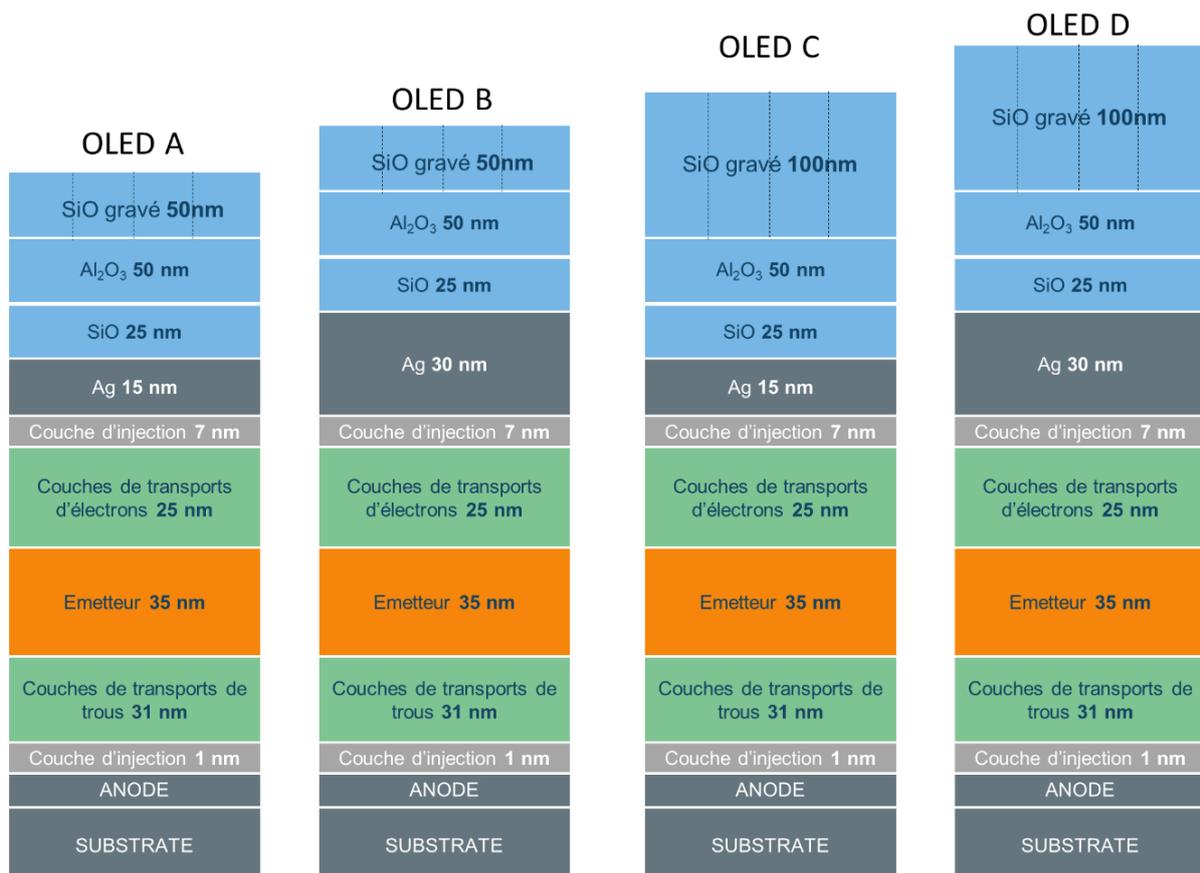


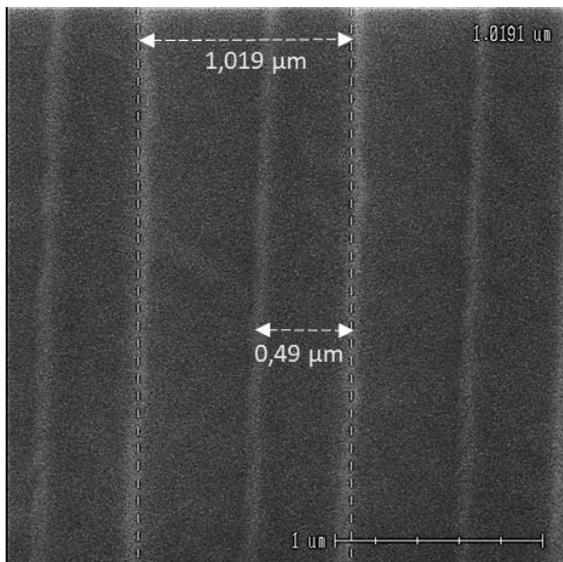
Figure 3-28 : Structure des empilements OLEDs A, B, C & D utilisés pour la réalisation du deuxième dispositif d'étude mode avec réseaux linéaires.

Le procédé technologique est le même que celui décrit dans la partie 3.2.2.2, sans les étapes d'ouverture circulaire et en remplaçant le masque de réseaux concentriques par le masque de réseaux linéaires décrit dans la Figure 3-27. Les clichés MEB des OLEDs après toutes les étapes technologiques sont donnés en Figure 3-29.

La Figure 3-29-a est un cliché MEB de dispositif avec 50 nm de SiO gravé, ce qui correspond aux OLEDs A et B ainsi qu'aux précédents dispositifs avec les réseaux circulaires. On observe que la gravure donne bien ce qu'on espérait : la période est respectée et la largeur des plots est environ égale à 50% de la période : $0,49 \mu\text{m}$.

En revanche, ce n'est pas le cas de la Figure 3-29-b dont l'OLED observée possède 100 nm de SiO gravé. Cela correspond aux OLEDs C et D. Dans ce cas, si la période est respectée, on observe que le ratio n'est pas de 50% (mais de 23% / 77%) entre la période et la taille des plots qui ont une largeur de $0,23 \mu\text{m}$. Cela peut s'expliquer par le fait qu'afin de graver 100 nm de SiO, le temps de gravure a été doublé. Une gravure par les bords plus importante a donc été possible. Il faudrait optimiser le procédé technologique afin d'obtenir les tailles de réseaux désirées, malheureusement cela n'a pas été possible à mettre en place dans le temps imparti de ma thèse.

(a) SiO 50 nm



(b) SiO 100 nm

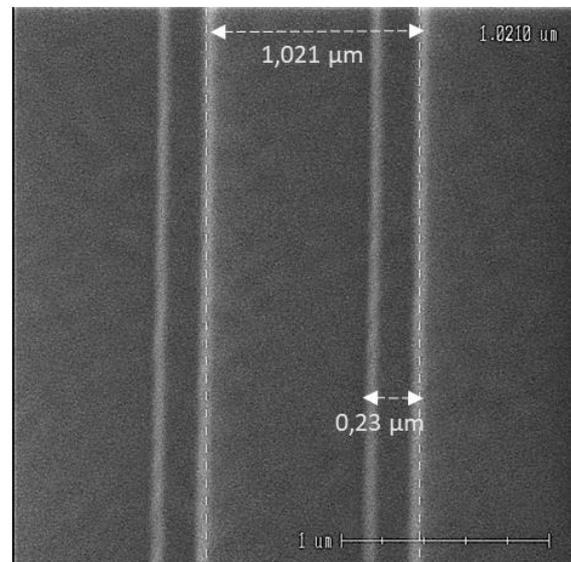


Figure 3-29 : Clichés MEB de la surface des OLEDs, structurées à l'aide du masque des réseaux linéaires. L'épaisseur gravée de SiO est de 50nm (a) ou de 100nm (b)

3.2.3.2 Résultats de l'étude et interprétation

Les quatre OLEDs A, B, C & D, présentées en Figure 3-28 ont été caractérisées par la suite à l'aide du microspectrophotomètre avec un grossissement *10. Cela a permis d'avoir une zone de mesure de $50 \mu\text{m}^2$, soit 10 fois plus étendue que la zone de mesure utilisée pour le dispositif OLED avec réseaux circulaires. Il a donc été possible de mesurer la lumière extraite sur un grand nombre de réseaux.

3.2.3.2.1 Caractérisations IVL normales

Cette grande surface de réseaux a également permis de mesurer au préalable les caractéristiques IVL sur chacune des 4 zones des OLEDs (cf. Figure 3-27) à l'aide du spectrophotomètre présenté dans le chapitre 2 et utilisé pour la caractérisation des OLEDs

DMD dans la première partie de ce chapitre. L'objectif est ici de définir avec précision la luminance normale de chaque structure OLEDs avec chaque période de réseaux afin de fixer des références pour l'étude angulaire au microspectrophotomètre. Cela n'était pas possible dans la partie précédente, car les réseaux n'étaient pas assez nombreux pour pouvoir être mesurés normalement par le spectrophotomètre IVL sans microscope.

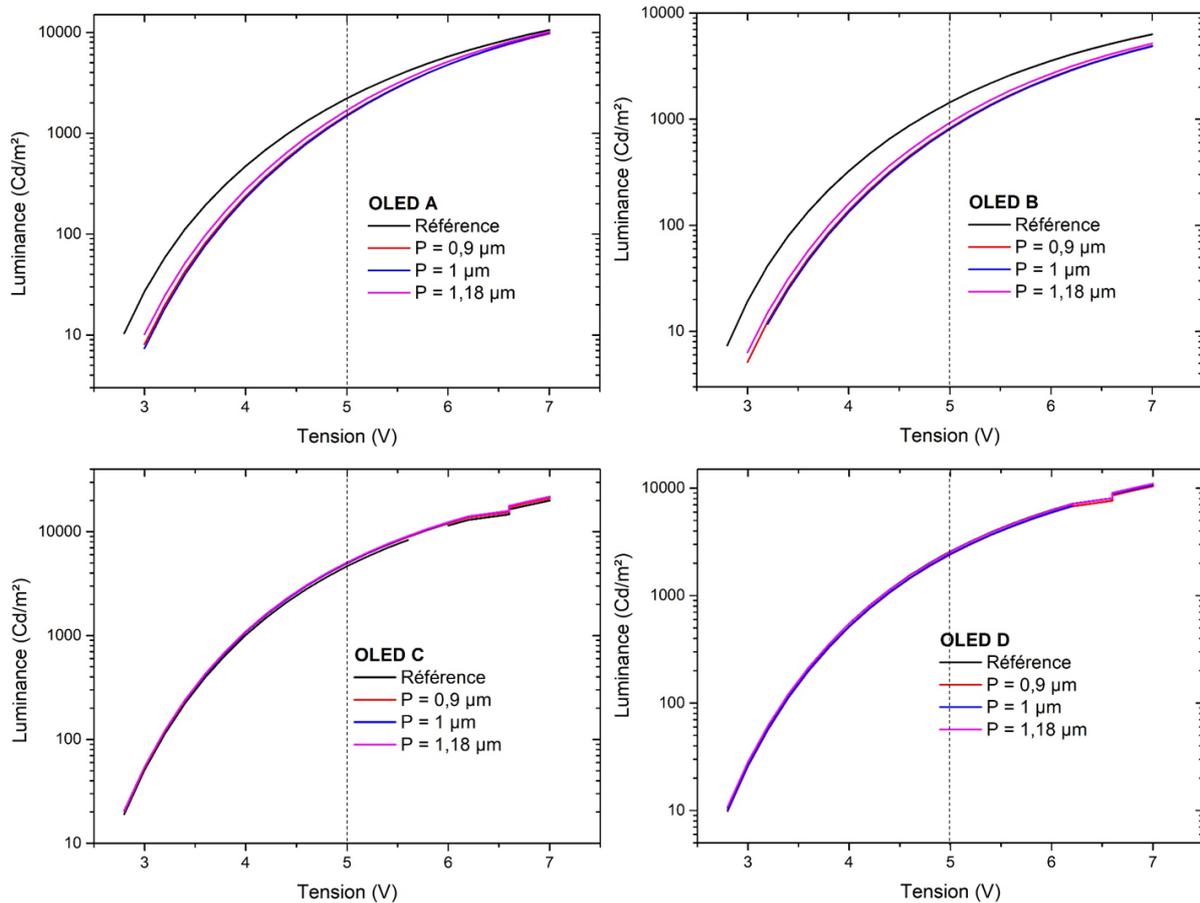


Figure 3-30 : Luminance en fonction de la tension des OLEDs A,B,C et D avec la structure de référence et les quatre périodes de réseaux P = 0,9 ou 1 ou 1,18μm

Les OLEDs A et B sont les structures possédant des réseaux de 50 nm d'épaisseur. On observe dans la Figure 3-30, que pour ces deux dispositifs l'ajout des réseaux diminue la luminance de l'OLED. En émission normale, la réduction de lumière ne peut pas être due à l'extraction des modes, mais à des problèmes de cavité. Les 50 nm de SiO supplémentaires ont nécessairement décalé la longueur d'onde de résonance de la cavité, ce qui peut expliquer cette perte de luminance, de la même façon que lors de l'optimisation de la cathode de SiO dans le chapitre précédent.

Au contraire pour les OLEDs C et D, il n'y a pas de différence de luminance significative entre les zones avec réseaux et la référence sans réseaux. Cela est dû à deux paramètres : tout d'abord comme précédemment les réseaux de SiO faisant cette fois 100 nm d'épaisseur, la longueur d'onde centrale de la cavité a pu s'approcher de la longueur centrale de la cavité de la référence. La deuxième explication provient de la gravure des réseaux. Nous avons vu en

Figure 3-29, que la gravure des réseaux de 100 nm d'épaisseur ne respectait pas le ratio 50/50 visé, mais était plus proche de 23/77. L'influence des plots de SiO est donc plus faible pour les OLEDs C et D. Le Tableau 3-7 ci-dessous regroupe les différences de luminance pour toutes les structures et leurs différentes périodes.

Structure OLED	Période P des réseaux	Luminance (cd/m ²) à 5V	Écart à la référence (%)
A SiO 50nm Ag 15nm	Ref	2219	
	0,9	1520	-32%
	1	1485	-33%
	1,18	1690	-24%
B SiO 50nm Ag 30nm	Ref	1441	
	0,9	828,2	-43%
	1	808,9	-44%
	1,18	927,1	-36%
C SiO 100nm Ag 15nm	Ref	4655	
	0,9	4958	+6%
	1	5000	+7%
	1,18	5074	+9%
D SiO 100nm Ag 30nm	Ref	2578	
	0,9	2413	-6%
	1	2443	-5%
	1,18	2555	-1%

Tableau 3-7 : Luminance des OLEDs A, B, C et D pour une tension de 5V pour différentes périodes de structurations

Il est à noter dans ce tableau que normalement les références des OLEDs A et C devraient avoir la même luminance à 5V étant donné qu'elles ont la même épaisseur de cathode et aucun réseau. Ce n'est cependant pas le cas, le dispositif C étant environ deux fois plus lumineux que l'OLED A à 5V. Cette différence est due à un problème expérimental survenu au cours du dépôt de l'OLED A. Une source organique a cessé de fonctionner et le wafer a dû attendre sous vide une vingtaine de jours avant que le processus puisse être repris. Pendant ce temps, les matériaux organiques ont vieilli ce qui a probablement causé cette diminution de la luminance. Étant donné que l'OLED B a été réalisée en même temps que l'OLED A et que l'OLED D a été réalisée en même temps que l'OLED C, la même raison explique les différences de luminance entre les références de ces deux OLEDs B et D qui devraient être identiques.

S'il est donc impossible de comparer entre elles les performances des OLEDs A et C et des OLEDs B et D, il est par contre possible de constater que l'ajout d'une cathode de 30 nm réduit les performances de l'OLED en comparant l'OLED A et B et l'OLED C et D. Cela était attendu étant donné que l'objectif premier de cette augmentation de l'épaisseur de la cathode était

d'augmenter les pertes par modes guidés de la structure afin de mieux les repérer. En émission normale il est donc attendu que la luminance soit plus basse pour des cathodes épaisses.

La dernière information intéressante à extraire de ce tableau est que le dispositif C émet plus de lumière avec ces réseaux que sans. Il est possible que l'ajout de 100 nm de SiO améliore le calage de la cavité par rapport à la référence. En effet, notre objectif est de réduire au maximum l'épaisseur de l'encapsulation afin d'approcher les réseaux au plus proche de la zone émissive de l'OLED et d'améliorer l'extraction par les réseaux. La couche de SiO n'a donc pas été optimisée pour améliorer l'extraction de lumière générale de l'OLED comme c'était le cas dans le chapitre 2. Il est donc possible que l'épaisseur de 100 nm de SiO optimise la cavité. Afin de se débarrasser de ces effets de cavités qui peuvent perturber nos interprétations, nous avons défini une nouvelle référence décrite en Figure 3-31.

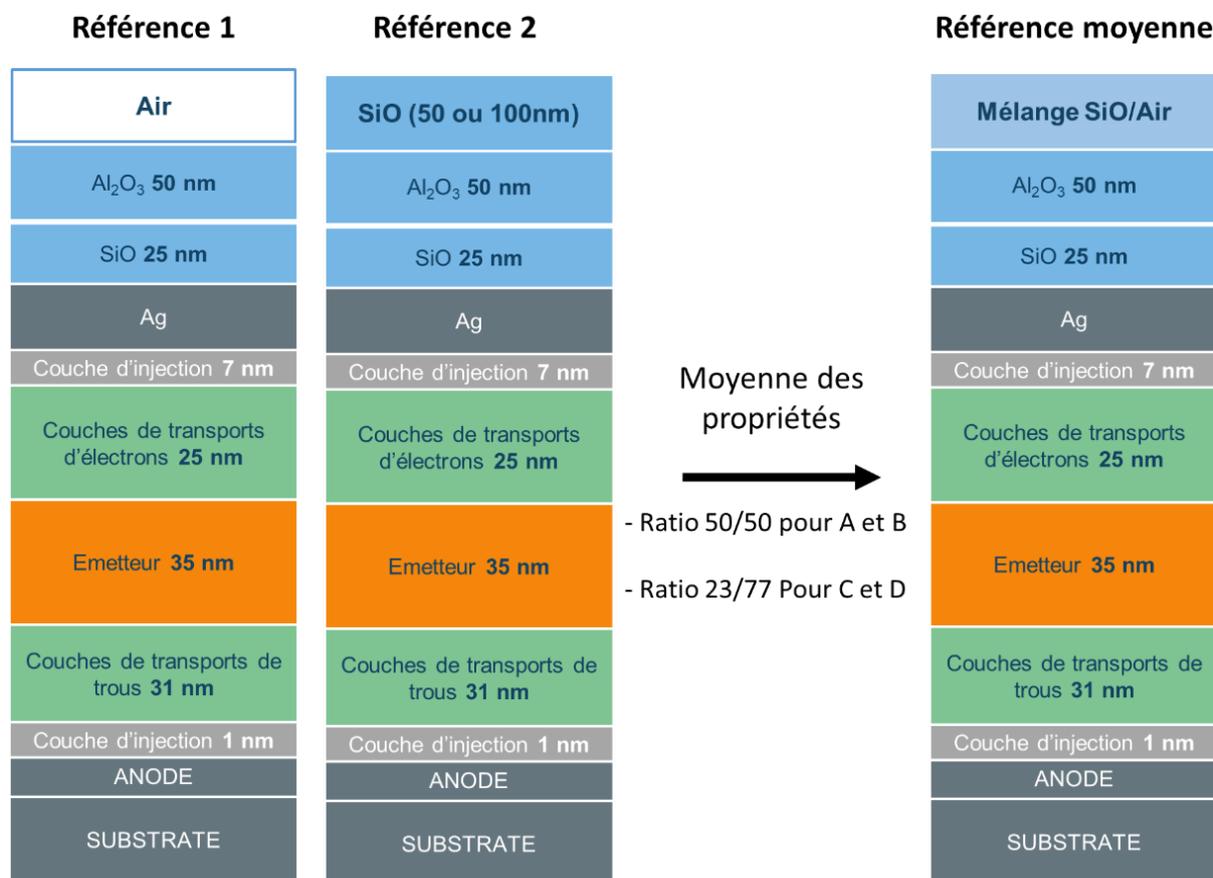


Figure 3-31 : Définition de la nouvelle référence à partir d'une moyenne des références 1 et 2 avec un ratio de 50/50 pour les OLEDs A et B et de 23/77 pour les OLEDs C et D.

Une couche de SiO a été ajoutée sur les références précédemment mesurées (Références 1). L'épaisseur de la couche dépend de l'épaisseur des réseaux du dispositif : 50 nm ou 100 nm. Puis cette nouvelle référence (Référence 2) a été caractérisée de la même manière que ci-dessus. La moyenne des propriétés des références 1 et 2 a été obtenue en appliquant un ratio 50/50 pour les OLEDs A et B et un ratio 23/77 pour les OLEDs C et D. Cela permet d'obtenir une référence possédant une couche supérieure de la même épaisseur et du même ratio air/SiO que les couches de réseaux, sans subir l'effet du réseau.

La Figure 3-32 présente la variation de luminance des OLEDs A, B, C et D en fonction de leur pas de réseaux et comparé cette fois-ci à leur nouvelle référence moyenne. Les valeurs de luminance à 5V sont résumées dans le Tableau 3-8. Il est possible d’observer que le choix de cette référence réduit l’écart entre les zones avec réseaux et les zones sans réseaux. Cela confirme l’hypothèse qu’une grande partie des différences observées en Figure 3-30 sont bien dus à des effets d’épaisseur de cavité et non à la présence de réseaux, ce qui est censé être le cas en émission normale. Pour la suite de ce travail, nous utiliserons ces nouvelles références afin d’observer les effets angulaires des réseaux sur la luminance des OLEDs.

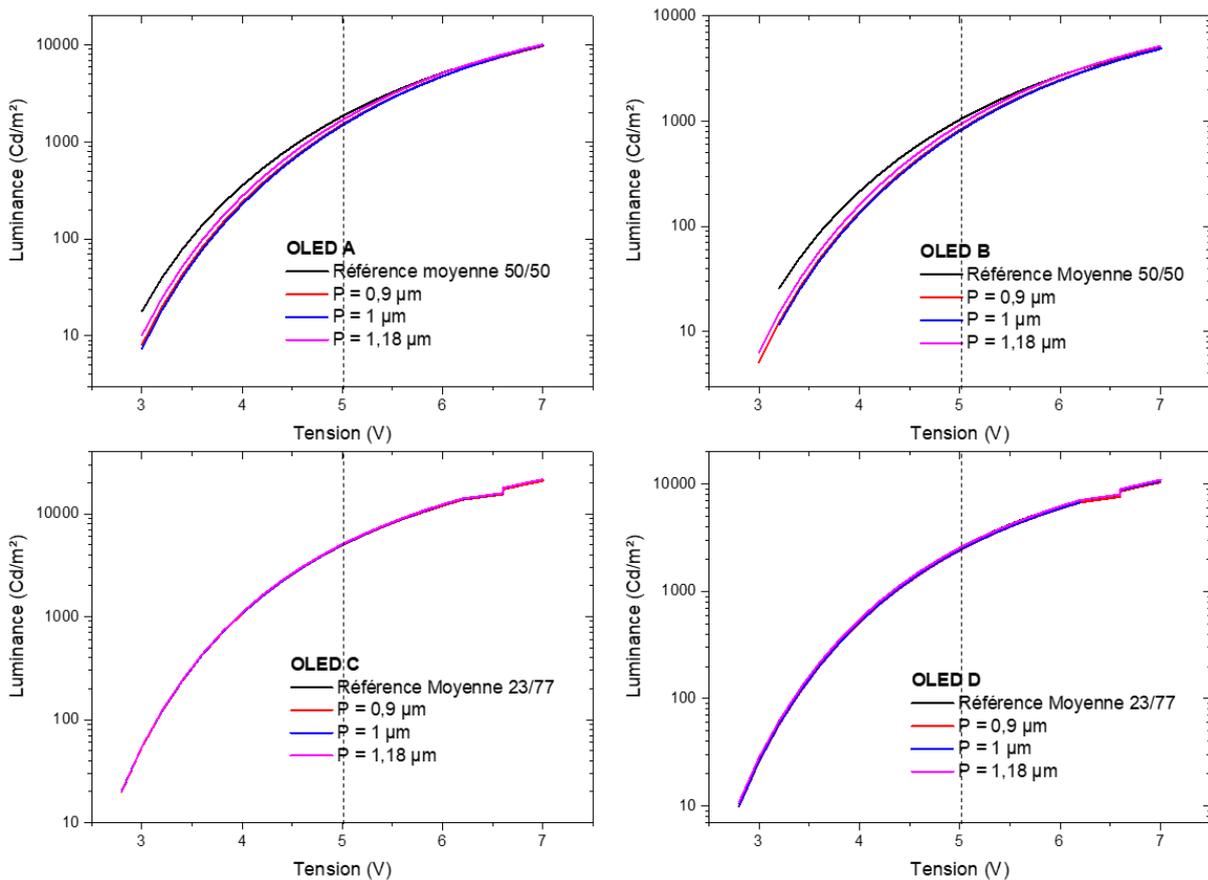


Figure 3-32 : Luminance en fonction de la tension des OLEDs A, B, C et D avec la structure de référence moyenne adaptée à la structure et les quatre périodes de réseaux $P = 0,9$ ou 1 ou $1,18\mu\text{m}$

L’écart subsistant entre la référence et les OLEDs structurées, notamment pour les dispositifs A et B peut être dû à un certain nombre de paramètres : la deuxième couche de SiO ayant été ajoutée sur les OLEDs après mesure et sortie de salle blanche, il est possible que des dépôts de polluants aient modifié l’interface entre l’Al₂O₃ et le SiO supérieur et ainsi fausser les mesures. Il est également possible que la hauteur des plots ne soit pas exactement de 50 nm après la gravure.

L'extraction des modes de pertes optiques dans les OLEDs top-émissions

Structure OLED	Période P des réseaux	Luminance (cd/m ²) à 5V	Écart à la référence (%)
À SiO 50nm Ag 15nm	Ref moy 50/50	1850	
	0,9	1520	-12%
	1	1485	-20%
	1,18	1690	-9%
B SiO 50nm Ag 30nm	Ref moy 50/50	1033	
	0,9	828,2	-20%
	1	808,9	-22%
	1,18	927,1	-10%
C SiO 100nm Ag 15nm	Ref moy 23/77	4958	
	0,9	4958	0%
	1	5000	+0,8%
	1,18	5074	+2,3%
D SiO 100nm Ag 30nm	Ref moy 23/77	2559	
	0,9	2413	-6%
	1	2443	-5%
	1,18	2555	-0.2%

Tableau 3-8 : Luminance des OLEDs A, B, C et D pour une tension de 5V comparés à la luminance de la référence moyenne adaptée à chaque structure A, B, C et D

3.2.3.2.2 Étude angulaire des modes

À partir de ces données de luminances normales, il est possible d'utiliser le microspectrophotomètre afin d'observer l'évolution de la luminance des OLEDs en fonction de l'angle d'émission. Les angles théoriques d'extraction des modes pour les différentes périodes telles que définies en partie 3.2.1.3 sont rappelés dans le Tableau 3-9.

Les quatre structures OLEDs A, B, C et D ont été étudiés angulairement de la même façon que dans la partie 3.2.2. Les résultats de cette étude sont donnés dans la Figure 3-33 ci-dessous, pour la période $P = 1 \mu\text{m}$ de chaque dispositif. Chaque graphique représente la variation angulaire de la luminance d'un des dispositifs mesurés au niveau des réseaux et hors des réseaux (moyenne des références).

Indices effectifs	Pour $P = 1.18 \mu\text{m}$	Pour $P = 1 \mu\text{m}$	Pour $P = 0.9 \mu\text{m}$
1,03	35°	30°	27°
1,31	60°	52°	47°

Tableau 3-9 : Angles d'extraction théorique des modes guidés d'indices effectifs 1,03 et 1,31 pour une longueur d'onde de 525nm

La luminance des OLEDs de références varie de façon monotone décroissante en fonction de l'angle. Ce n'est pas le cas des mesures faites sur les réseaux. Il est en effet possible d'observer des épaulements, notamment aux alentours de 30°. Cela est particulièrement perceptible pour les OLEDs B et D, dont la cathode de 30 nm d'épaisseur est censée renforcer la présence des modes. Or la théorie prévoit que le mode guidé d'indice $n_{\text{eff}} = 1,03$ soit extrait avec un angle de 30° pour $P=1 \mu\text{m}$. Notre hypothèse est donc que nous avons ici une première visualisation expérimentale des modes de pertes d'une OLED. Ce qui serait à notre connaissance la première fois qu'une telle observation est faite.

La différence de luminance normée entre la référence et la mesure sur réseaux est donnée en Figure 3-34. Les OLEDs B et D ont un comportement intéressant. On observe des maxima à 30° et 60° sachant que la théorie prévoit ces maxima à 30° et 52°.

La Figure 3-34 présente également les mesures réalisées pour les autres périodes : $P=0,9 \mu\text{m}$ et $P=1,18 \mu\text{m}$. On observe que le changement de période a une influence sur l'angle de sortie. Lorsque la période augmente, l'angle d'extraction associé à un mode augmente également. Or c'est ce qui est observé pour les OLEDs B et D de la Figure 3-34.

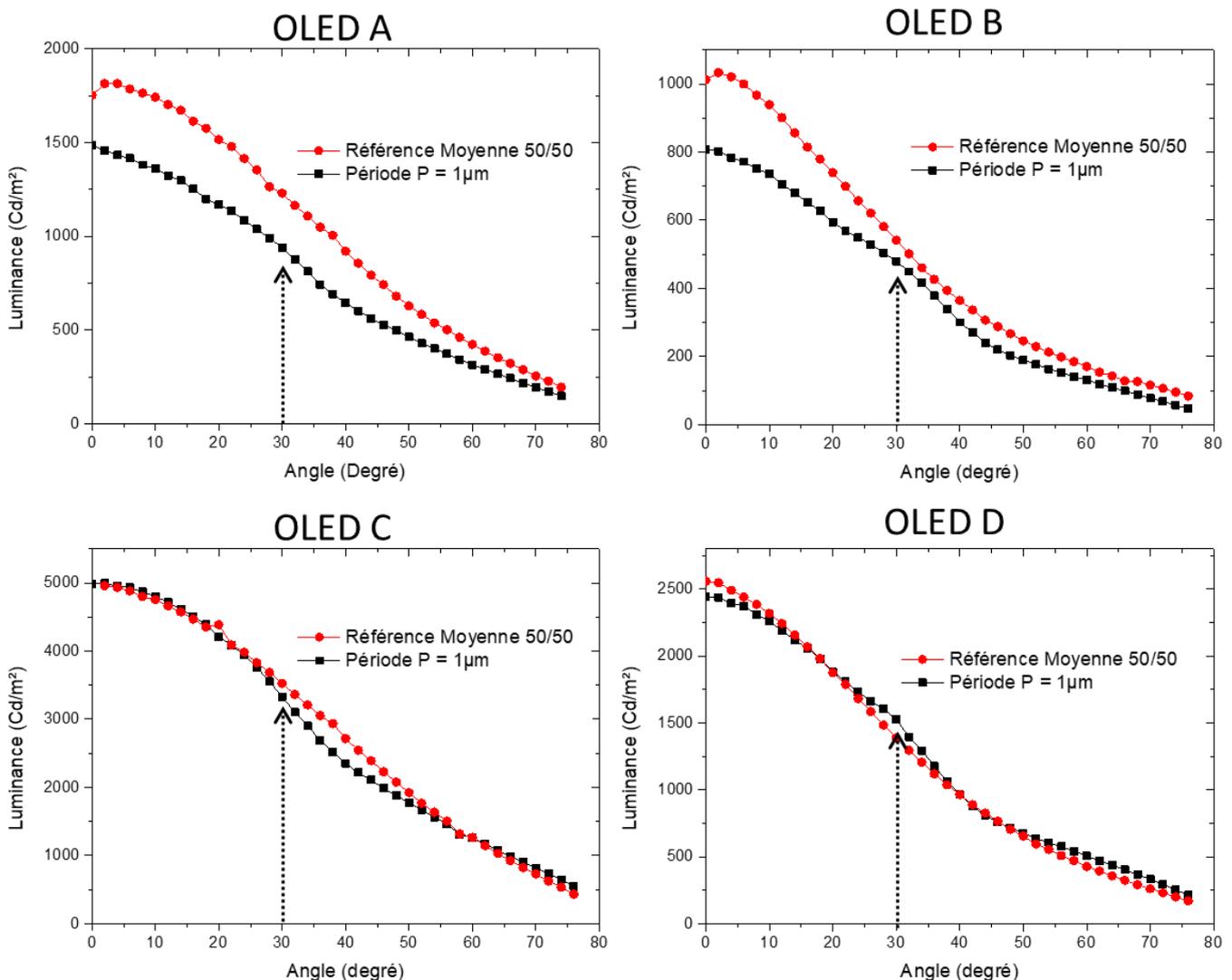


Figure 3-33 : Variation angulaire de la luminance des OLEDs A, B, C et D mesurés à l'aide du microspectrophotomètre en grossissement x10. La mesure est faite sur les réseaux de période $P=1\mu\text{m}$ et comparée à une mesure hors des réseaux.

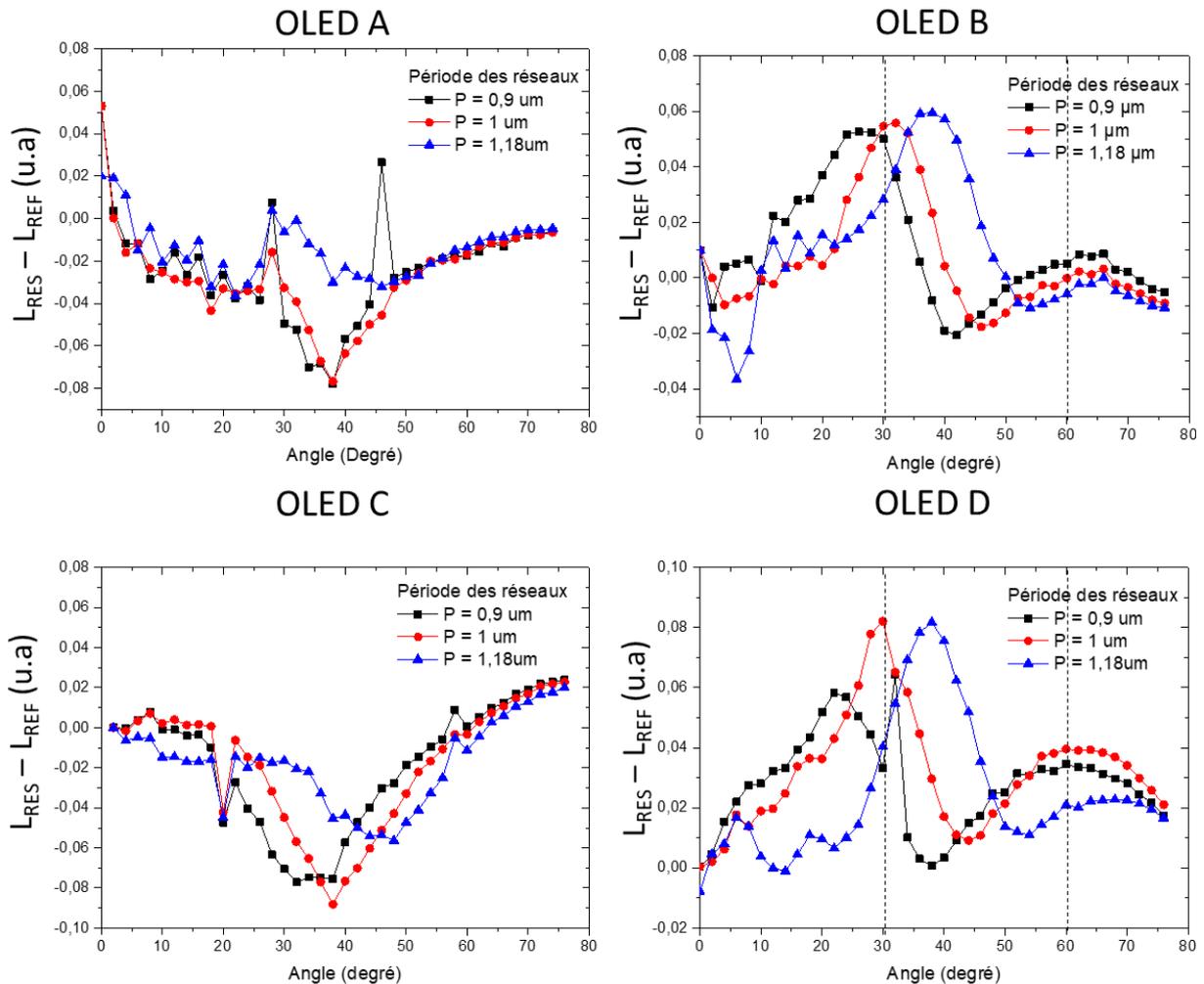


Figure 3-34 : Variation angulaire de la différence de luminance entre la mesure sur réseaux normée et la mesure sur la référence normée, pour les dispositifs A, B, C et D et pour des périodes de réseaux de 0,9 μm, 1 μm et 1,18 μm

Le

Tableau 3-10 dresse le bilan des résultats obtenus. La corrélation entre l'angle de sortie théorique et l'angle de sortie expérimental est très bonne pour le mode d'indice effectif 1,03. La différence est de l'ordre de grandeur du degré avec un écart maximum de 6° pour l'OLED D avec une période de réseaux de 0,9 μm.

Pour le mode d'indice effectif 1.31, la différence entre la valeur attendue et la valeur théorique est plus importante et peut atteindre jusqu'à 14°. Cependant, l'évolution en fonction de la période reste celle prévue à l'aide de la théorie, et la plus faible précision de nos mesures à des angles élevés (dûe à la difficulté de faire la mise au point) peut conduire à plus d'incertitudes sur la luminance mesurée. Cet écart entre théorie et expérience peut également être dû au fait que les simulations de mode ont été réalisées pour une structure avec une cathode de 15 nm. Or les deux dispositifs B et D étudiés ici ont une cathode de 30 nm. Il serait intéressant pour la suite de faire une simulation des modes pour les dispositifs avec une cathode de 30 nm afin de vérifier si c'est bien la source de la différence entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Structure OLED	Période P des réseaux (μm)	Angles de sortie théorique	Angles de sortie expérimentaux	Largeur à mi-hauteur théorique	Largeur à mi-hauteur expérimentale
B SiO 50nm Ag 30nm	0,9	28° 48°	27° 62°	2° 3°	16° ~20°
	1	31° 53°	32° 62°	2° 3°	16° ~15°
	1,18	37° 61°	38° 62°	2° 3°	15° ~10°
D SiO 100nm Ag 30nm	0,9	28° 48°	22° 60°	2° 3°	16° 30°
	1	31° 53°	30° 62°	2° 3°	16° 26°
	1,18	37° 61°	38° 66°	2° 3°	15° 23°

Tableau 3-10 : Comparaison des résultats d'extractions des modes théoriques et expérimentaux pour les différentes périodes de réseaux des OLEDs B et D

La largeur à mi-hauteur des pics observés dans la Figure 3-34 est également intéressante à observer. En effet, après un calcul prenant en compte la dispersion de l'émission de nos OLEDs, nous avons conclu que la largeur à mi-hauteur des pics sur les graphiques angulaires de Figure 3-34, devrait être de 2° pour le mode 1,03 et de 3° pour le mode 1,31°. Or la largeur à mi-hauteur expérimentale est de 16° en moyenne pour le mode 1.03 et d'environ 20° pour le mode 1,31.

L'hypothèse la plus probable pour expliquer cette différence est que notre outil de mesure actuel, qui possède un pas de mesure de 2° n'est pas suffisamment précis pour nous permettre d'observer le maximum du pic réel d'extraction. Il est possible que le point du maximum échappe à nos mesures et fausse donc le calcul du pic à mi-hauteur. Il paraît nécessaire à ce stade du travail de réaliser les mêmes expériences à l'aide d'un goniomètre plus précis.

Une autre explication possible de cet élargissement du spectre est que nos calculs ont été effectués dans le cas où l'onde se propage perpendiculairement au réseau. Or en réalité, les ondes se propagent dans toutes les directions et l'angle d'approche des réseaux a un impact sur l'angle de sortie de la lumière extraite (cf. partie 3.2.2.3.4). Il est donc probable que cette multitude de direction d'approche augmente l'élargissement du spectre.

En ce qui concerne les OLEDs A et C dont les résultats d'extraction de modes sont présentés en Figure 3-34, l'interprétation des résultats est plus difficile. Il est possible d'observer un épaulement aux alentours de 60°, mais il est moins résolu que pour les OLEDs B et D. Les cathodes des OLEDs A et C étant plus fines que les cathodes B et D, l'intensité des modes perdus dans ses dispositifs ne semble pas assez élevée pour être détectée en l'état. Il est possible qu'une réduction du pas de mesure à l'aide d'un goniomètre plus précis permette également d'améliorer les résultats de ces OLEDs.

Dans le cadre de la thèse, il n'a pas été possible de pousser ces expérimentations plus loin. Cependant, les résultats présentés ici sont à notre connaissance la première mesure expérimentale des modes guidés d'une OLED fonctionnelle, de plus en architecture top-émission. Nous avons réussi à extraire les deux modes guidés avec une précision allant de 1° jusqu'à 14° maximum. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons présenter les techniques qu'il pourrait être intéressant de mettre en place afin d'améliorer l'extraction des modes. Cela pourrait permettre d'atteindre l'objectif final de l'étude : quantifier expérimentalement l'énergie dissipée dans chacun des modes de pertes de l'OLED, afin de mettre en place des techniques d'extraction appropriées aux modes de pertes majoritaires.

3.2.3.3 Perspectives : Amélioration de l'extraction des modes optiques

Deux axes de travail sont à considérer pour améliorer l'extraction des modes : l'élaboration technologique des réseaux et la caractérisation des OLEDs.

En ce qui concerne l'élaboration technologique, une solution aurait pu être envisagée, mais n'a pas été explorée faute de temps : nous avons vu dans la partie 3.2.1.2 que l'épaisseur d' Al_2O_3 déposée devait être de 50nm et non de 25nm comme utilisée habituellement, car il fallait prévoir la potentielle surgravure du SiO pour obtenir les réseaux. Cette contrainte amène une augmentation de la distance séparant les réseaux de la zone émissive. Étant donné que l'OLED reste intacte après toutes les étapes technologiques infligées, il devrait être possible de réduire l'épaisseur d'Alumine. Pour cela il faudrait mesurer l'épaisseur réelle de surgravure dans l' Al_2O_3 et réduire l'épaisseur de cette couche en conséquence. Cela permettrait d'améliorer l'extraction de lumière par les pertes optiques.

Il serait également intéressant de diminuer la période des réseaux afin d'accéder à l'extraction des modes de résonance plasmonique. Pour cela il faudrait passer sur des outils de photolithographie plus précis.

Enfin, une méthode prometteuse serait d'utiliser un réseau linéaire 2D. En effet, le réseau linéaire 1D utilisé ci-dessus permet surtout d'extraire les modes se propageant perpendiculairement au réseau. Cela signifie que les modes se propageant parallèlement au réseau ne sont pas extraits. Ajouter un deuxième réseau perpendiculaire au premier sous forme de grille, devrait théoriquement permettre de doubler la quantité de lumière extraite.

Il est également possible d'améliorer la caractérisation des OLEDs afin de récupérer un signal plus précis. Tout d'abord, comme expliqué au paragraphe précédent, il serait intéressant de mesurer les OLEDs avec un goniomètre plus précis accédant à des échelles inférieures au degré, afin d'être sûr que le pic d'extraction réel soit mesuré. Cela pourrait également permettre d'observer des modes extraits sur les OLEDs avec une cathode de 15 nm.

Enfin, une dernière méthode pourrait être d'augmenter la zone de mesure du spectrophotomètre. En effet, comme nous l'avons observé lors du passage des réseaux circulaires aux réseaux linéaires, plus le nombre de réseaux mesurés ensemble est important plus la précision de mesure est forte. Nous étions passés d'une zone de mesure de $5 \mu\text{m}^2$ à une zone de mesure de $50 \mu\text{m}^2$. Malgré cela, nous avons été contraints de continuer d'utiliser

un microscope couplé au spectrophotomètre. En effet, les 4 zones de délimitations des différentes périodes sur une OLED n'auraient pas été mesurables indépendamment à l'aide du spectrophotomètre classique du laboratoire dont la zone de mesure est de quelques mm^2 . Il serait donc intéressant soit d'utiliser une zone de mesure intermédiaire entre $50 \mu\text{m}^2$ et le mm^2 ; soit de simplifier le design des OLEDs en ne laissant qu'une seule période recouvrant l'intégralité de l'OLED. De cette manière, un spectrophotomètre sans microscope pourrait être utilisé.

Chacune des actions présentées dans ce paragraphe peut avoir un impact sur l'extraction des modes. Mais en combinant des réseaux avec une période plus faible et plus proche de la zone émettrice, mesurée à l'aide d'un goniomètre précis et d'une zone de mesure maximale, il y a de grandes chances que l'extraction des modes soit fortement améliorée.

Conclusion

La vocation de ce chapitre était d'améliorer la compréhension des phénomènes optiques en présence dans les dispositifs OLEDs. Pour cela, les cathodes DMD ont été étudiées afin de comprendre quels effets physiques sont responsables des améliorations de l'extraction observées dans la littérature. Des OLEDs avec cathode DMD ont été élaborées et étudiées. Il a été montré que ces cathodes ne semblent pas avoir d'influence sur les pertes par résonance plasmonique. Leur avantage est très probablement lié à une réduction des modes guidés par une optimisation des épaisseurs de cavités de l'OLED. L'origine des mauvaises interprétations semble provenir d'expériences sur des couches métalliques en conditions de SPR montrant un creux de réflectivité par résonance plasmonique des couches. Cependant, cela n'implique pas une meilleure transmission de la lumière mais simplement une plus forte absorption. Des interprétations ont également été généralisées depuis les couches DMD seules, aux couches DMD dans les OLEDs. Or dans l'environnement d'une OLED standard, la cathode est déjà comprise entre des couches diélectriques. Nous avons confirmé notre point de vue en réalisant des OLEDs aux épaisseurs d'encapsulation optimisées, égalant voire dépassant les OLEDs aux cathodes DMD.

Cette partie a souligné l'importance d'optimiser les épaisseurs de l'empilement avant d'ajouter une structure d'extraction. De plus, elle nous a permis de réaliser l'importance d'une bonne compréhension des phénomènes optiques dans les OLEDs. Afin de se plonger plus en avant dans la compréhension des modes de pertes, un dispositif d'étude de mode a été réalisé, utilisant la diffraction par réseaux de Bragg pour extraire les modes de pertes dans une direction dépendante de leur indice optique effectif n_{eff} . Seuls les modes guidés ont été étudiés afin de faciliter ce travail exploratoire. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle étude a été menée sur des OLEDs.

Un premier dispositif avec ouverture circulaire et réseaux circulaires a permis de confirmer que nos OLEDs top-émissions résistent à ces procédés de photolithographies grâce à leurs encapsulations ALD. L'échec de l'extraction des modes guidés à l'aide de ce dispositif a mis en lumière la courte longueur de propagation des modes depuis leur zone d'émissions. Un deuxième dispositif a donc été testé avec des réseaux d'extractions situés au-dessus des zones émissives de l'OLED. Ce dispositif nous a permis de réaliser la première observation expérimentale des modes de pertes de l'OLED. Quelques améliorations du dispositif ont été proposées afin d'améliorer l'extraction et de permettre d'extraire également les modes de résonance plasmonique de l'OLED. Ces améliorations peuvent permettre d'après nous d'atteindre l'objectif final du dispositif d'étude de mode : quantifier et comparer expérimentalement les deux modes guidés et le mode de résonance plasmonique des OLEDs afin de choisir des méthodes d'extractions adaptées aux sources de pertes majoritaires.

La réussite de notre structuration en surface d'une OLED top-émission peut également être une piste à explorer pour améliorer l'extraction de lumière des OLEDs. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons au deuxième facteur permettant l'amélioration de l'émission d'une OLED : l'augmentation du contraste par réduction de la réflectivité du dispositif.

Bibliographie

- [1] T.-H. Yeh, C.-C. Lee, C.-J. Shih, G. Kumar, S. Biring, et S.-W. Liu, « Vacuum-deposited MoO₃/Ag/WO₃ multilayered electrode for highly efficient transparent and inverted organic light-emitting diodes », *Org. Electron.*, vol. 59, p. 266-271, août 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.05.014.
- [2] B. Tian, G. Williams, D. Ban, et H. Aziz, « Transparent organic light-emitting devices using a MoO₃/Ag/MoO₃ cathode », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 10, p. 104507, nov. 2011, doi: 10.1063/1.3662194.
- [3] K. Bouzid, T. Maindron, et H. Kanaan, « Thin-film encapsulated white organic light top-emitting diodes using a WO₃/Ag/WO₃ cathode to enhance light out-coupling: White OLED with WO₃/Ag/WO₃/Al₂O₃ top cathode », *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 24, n° 9, p. 563-568, sept. 2016, doi: 10.1002/jsid.466.
- [4] Q. Huang, X. Liu, H. Yan, Z. Jiao, J. Yang, et G. Yuan, « P-191: Dielectric-Metal-Dielectric Structure and Its Application as Top Cathode in Highly Efficient Top-Emitting WOLEDs », *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 50, n° 1, p. 1946-1949, juin 2019, doi: 10.1002/sdtp.13347.
- [5] S.-W. Liu *et al.*, « ITO-free, efficient, and inverted phosphorescent organic light-emitting diodes using a WO₃/Ag/WO₃ multilayer electrode », *Org. Electron.*, vol. 31, p. 240-246, avr. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.01.035.
- [6] H.-W. Lu, C.-W. Huang, P.-C. Kao, et S.-Y. Chu, « ITO-free organic light-emitting diodes with MoO₃/Al/MoO₃ as semitransparent anode fabricated using thermal deposition method », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 347, p. 116-121, août 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.188.
- [7] J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick, et D. Temple, « Highly flexible transparent electrodes for organic light-emitting diode-based displays », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 16, p. 3450-3452, oct. 2004, doi: 10.1063/1.1806559.
- [8] K. Hong *et al.*, « Optical Properties of WO₃/Ag/WO₃ Multilayer As Transparent Cathode in Top-Emitting Organic Light Emitting Diodes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 8, p. 3453-3459, mars 2011, doi: 10.1021/jp109943b.
- [9] S.-M. Lee, C. S. Choi, K. C. Choi, et H.-C. Lee, « Low resistive transparent and flexible ZnO/Ag/ZnO/Ag/WO₃ electrode for organic light-emitting diodes », *Org. Electron.*, vol. 13, n° 9, p. 1654-1659, sept. 2012, doi: 10.1016/j.orgel.2012.05.014.
- [10] X. Liu, « The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films », *Thin Solid Films*, vol. 441, n° 1-2, p. 200-206, sept. 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00141-X.
- [11] X. Liu, X. Cai, J. Mao, et C. Jin, « ZnS/Ag/ZnS nano-multilayer films for transparent electrodes in flat display application », *Appl. Surf. Sci.*, p. 8, 2001.
- [12] T. Abachi *et al.*, « Highly flexible, conductive and transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayer electrode for organic photovoltaic cells », *Thin Solid Films*, vol. 545, p. 438-444, oct. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.07.048.
- [13] Y.-S. Park *et al.*, « Comparative Investigation of Transparent ITO/Ag/ITO and ITO/Cu/ITO Electrodes Grown by Dual-Target DC Sputtering for Organic Photovoltaics », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 7, p. H588, 2009, doi: 10.1149/1.3131362.
- [14] K.-H. Choi *et al.*, « Highly flexible and transparent InZnSnOx/Ag/InZnSnOx multilayer electrode for flexible organic light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 22, p. 223302, juin 2008, doi: 10.1063/1.2937845.
- [15] D. K. Gramotnev et S. I. Bozhevolnyi, « Plasmonics beyond the diffraction limit », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 2, p. 83-91, févr. 2010, doi: 10.1038/nphoton.2009.282.
- [16] M. Mitsushio, K. Miyashita, et M. Higo, « Sensor properties and surface characterization of the metal-deposited SPR optical fiber sensors with Au, Ag, Cu, and Al »,

- Sens. Actuators Phys.*, vol. 125, n° 2, p. 296-303, janv. 2006, doi: 10.1016/j.sna.2005.08.019.
- [17] M. Mitsushio, S. Higashi, et M. Higo, « Construction and evaluation of a gold-deposited optical fiber sensor system for measurements of refractive indices of alcohols », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 111, n° 2-3, p. 252-259, mars 2004, doi: 10.1016/j.sna.2003.11.029.
- [18] S. Taverne *et al.*, « Multispectral surface plasmon resonance approach for ultra-thin silver layer characterization: Application to top-emitting OLED cathode », *J. Appl. Phys.*, vol. 123, n° 2, p. 023108, janv. 2018, doi: 10.1063/1.5003869.
- [19] K. Bouzid, « Développement des outils et méthodes de conception d'empilements OLED, vers une modélisation prédictive », PhD Thesis, 2014.
- [20] T. Maindron *et al.*, « Investigation of Al₂O₃ barrier film properties made by atomic layer deposition onto fluorescent tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium molecular films », *Thin Solid Films*, vol. 548, p. 517-525, déc. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.08.092.
- [21] T. Maindron, T. Jullien, et A. André, « Defect analysis in low temperature atomic layer deposited Al₂O₃ and physical vapor deposited SiO barrier films and combination of both to achieve high quality moisture barriers », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 34, n° 3, p. 031513, mai 2016, doi: 10.1116/1.4947289.
- [22] T. Maindron, S. Boutami, S. Gétin, et B. Racine, « Organic light emitting diode with output optimised by extraction of guided plasmons and mode, and method for the production of same », WO2018EP56426, mars 15, 2017.
- [23] M. G. Nielsen *et al.*, « Grating Couplers for Fiber-to-Fiber Characterizations of Stand-Alone Dielectric Loaded Surface Plasmon Waveguide Components », *J. Light. Technol.*, vol. 30, n° 19, p. 3118-3125, oct. 2012, doi: 10.1109/JLT.2012.2212418.
- [24] S. Boutami, S. Gétin, T. Maindron, et B. Racine, « Organic light-emitting diode with performance optimised by plasmon suppression », US20180309090, avr. 25, 2017.

4

Les cathodes cermet Ag:WO₃ pour l'amélioration du contraste des OLEDs

Introduction

Après nous être intéressés à la compréhension de l'extraction de la lumière émise par l'OLED top-émission, nous allons maintenant présenter un autre moyen permettant d'améliorer la qualité d'émission d'une OLED. Cette méthode consiste à augmenter le contraste. Ce dernier peut être compris comme le ratio entre la lumière émise par le dispositif et la lumière ambiante réfléchiée par l'OLED [1]. Afin d'améliorer le contraste, il est possible soit d'augmenter la lumière extraite du dispositif (cf. chapitre 3), soit de diminuer la réflexion de la lumière ambiante, ce qui est le sujet du présent chapitre.

La réflectivité des OLEDs est un problème important quelle que soit l'architecture considérée. Les OLEDs bottom et top-émission, possèdent au moins une électrode métallique très réfléchissante. Mais cette réflectivité est particulièrement problématique pour les OLEDs top-émission qui possèdent généralement deux électrodes métalliques. En effet, il n'est pas possible dans cette configuration de choisir une électrode transparente d'ITO comme pour le bottom-émission, car les conditions de dépôts de l'ITO sont trop agressives pour les matériaux organiques [2]. Il est donc nécessaire d'utiliser une couche fine métallique en tant qu'électrode supérieure. Cela a pour effet de créer une cavité optique entre la cathode et l'anode. Cette cavité peut être optimisée afin que ses conditions d'interférences constructives soient atteintes pour la longueur d'onde d'émission des molécules émettrices (cf. chapitre 2). Cependant, cela implique que l'OLED sera fortement réfléchissante sur le reste du spectre optique. La Figure 4-1 ci-dessous présente le spectre de réflectivité d'une OLED de référence, présenté en détail dans le chapitre 3. La cavité a été adaptée pour que la réflexion soit minimale à la longueur d'onde 525 nm qui correspond à la longueur d'onde d'émission de l'OLED. Cependant, pour des longueurs d'ondes non comprises dans la plage 500-550 nm, la réflectivité est en moyenne égale à 0,8. Une grande partie de la lumière ambiante est réfléchiée par l'OLED, donc le contraste de ce dispositif sera faible.

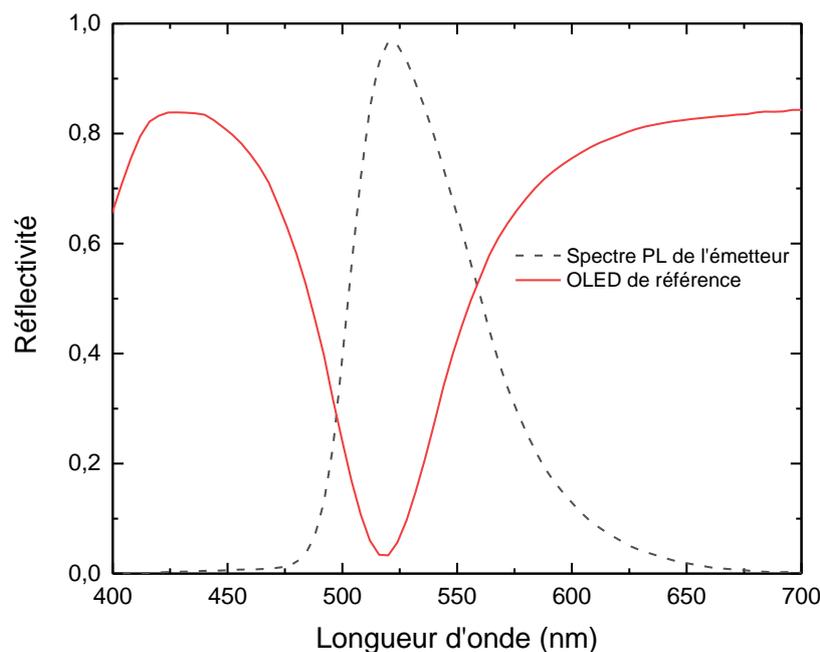


Figure 4-1 : Spectre de réflexion d'une OLED de référence (structure définie au chapitre 3) et spectre de photoluminescence (PL) normalisée de la molécule émettrice.

Ce problème de réflectivité est un frein aux performances des OLEDs dans leurs utilisations pour écran ou microécrans. Il existe un certain nombre de solutions pour en limiter l'impact. Ces solutions ainsi que leurs avantages et inconvénients ont été présentés dans le chapitre 1. Dans l'industrie, la méthode la plus employée est l'ajout d'un polariseur circulaire [3]. Elle permet de réduire la réflectivité de lumière ambiante, mais possède un certain nombre d'inconvénients : les polariseurs circulaires sont épais, absorbent 50% de la lumière émise et ne sont pas évaporables thermiquement.

Les deux alternatives principales au polariseur circulaire, les multicouches interférentielles et les cathodes à basse réflexion, ont été décrites dans le chapitre 1. Dans ce travail nous nous intéressons aux cathodes à basse réflexion et plus spécifiquement à l'utilisation de matériaux céramique-métal. Pour rappel, ces matériaux nous intéressent car les nanocristaux qu'ils possèdent sont à l'origine de forte absorption de lumière par résonances plasmoniques. L'équipe de Park *et al.* a montré qu'il était possible d'obtenir une absorption plasmonique avec le cermet Ag:WO₃ et le cermet Ag:MoO₃ [4]. Ils ont également réalisé une OLED top-émission fonctionnelle avec une cathode d'Ag:MoO₃. Cette cathode permet selon eux d'améliorer le contraste de l'OLED, cependant certaines zones d'ombres subsistent sur ce résultat, notamment à cause de l'ajout d'un capping layer en plus du cermet qui pourrait fausser les résultats. De plus la cathode Ag:WO₃, considérée trop résistive, n'a pas été intégrée dans un empilement OLED.

Dans ce chapitre, nous approfondirons ce sujet en nous intéressant au cermet Ag:WO₃. Une étude des propriétés morphologiques, électriques et optiques du cermet Ag:WO₃ a été menée afin de comprendre au mieux comment le cermet Ag:WO₃ se comportera dans une OLED. Des dispositifs OLEDs top-émission vertes possédant cette nouvelle cathode ont ensuite été optimisés à l'aide du logiciel SETFOS, puis ont été réalisés expérimentalement. Cette nouvelle cathode possède de bonnes caractéristiques électriques et permet de remplacer la cathode d'Ag classique tout en améliorant le contraste des dispositifs.

4.1 Étude matériau du cermet Ag:WO₃

Afin d'utiliser au mieux le cermet dans une structure OLED, il est nécessaire d'étudier ce matériau seul et ainsi de comprendre ses propriétés intrinsèques. La morphologie du cermet est tout d'abord étudiée. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux caractéristiques électriques et optiques du cermet.

4.1.1 La morphologie du cermet Ag:WO₃

L'Ag:WO₃ est obtenu par évaporation thermique conjointe d'argent et de trioxyde de tungstène. Une étude par diffraction aux rayons X (XRD) a permis de mettre en lumière la structure de ce matériau. L'Ag:WO₃ est composé de nanocristaux d'argent dans une matrice de WO₃ amorphe. Les détails de cette étude sont présentés ci-dessous.

4.1.1.1 Étude de la morphologie en fonction de la composition du cermet

Dans un premier temps, nous étudions l'impact de la composition du cermet sur ses propriétés morphologiques. Les variations de concentration sont obtenues en modifiant les vitesses d'évaporation de l'Ag et du WO₃ l'une par rapport à l'autre. Les ratios d'Ag étudiés dans la Figure 4-2 sont résumés dans le Tableau 4-1, avec les vitesses de dépositions associées.

Echantillon	v_{Ag} (A/s)	v_{WO_3} (A/s)	Ratio (%)
1	0,5	0,125	30
2	0,5	0,21	60
3	0,5	0,33	70
4	0,21	0,5	80

Tableau 4-1 : Bilan des ratios d'Ag et des vitesses de dépôt des échantillons de cermet étudiés dans Figure 4-2

Les échantillons ont une épaisseur de 30 nm et sont déposés sur du silicium cristallin. Ils sont étudiés par XRD en incidence rasante (GI-XRD), les détails expérimentaux sont donnés en chapitre 2. La Figure 4-2 donne les courbes XRD du cermet pour les différentes concentrations d'Ag. Elles sont comparées avec les valeurs théoriques des pics de l'Ag [5] et du WO₃ [6, p. 3].

On observe une correspondance entre nos échantillons et les plans 111 et 200 de l'argent cristallin. L'Ag est probablement présent dans le cermet sous forme cristalline. Ce résultat est confirmé par l'augmentation de la valeur maximum des pics XRD lorsque la proportion d'Ag est plus grande dans l'échantillon. Cependant, les courbes de la Figure 4-2 ne permettent pas d'observer la présence de WO₃ cristallin, qui doit être présent sous forme amorphe dans le cermet.

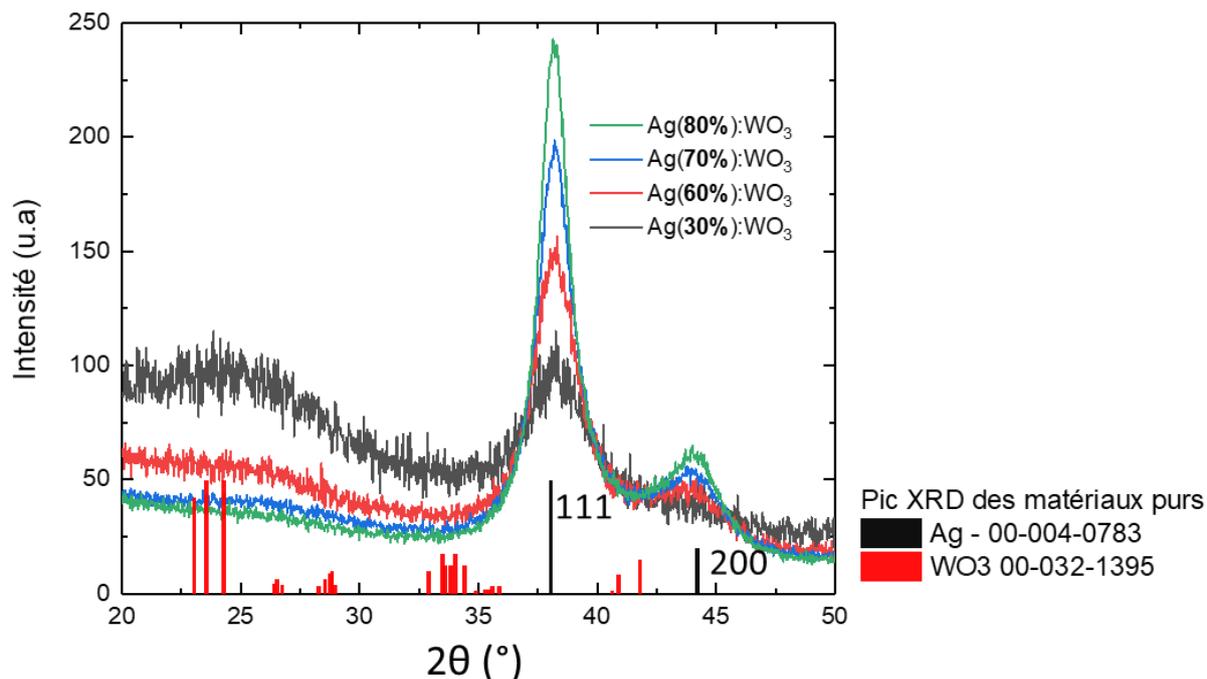


Figure 4-2 : Étude GI-XRD d'échantillons d'Ag:WO₃ de 30nm d'épaisseur, déposés sur un substrat de silicium comparé aux pics XRD théoriques de l'Ag et du WO₃ cristallins. Plusieurs ratios d'Ag sont étudiés : 80%, 70%, 60% et 30%.

Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'il est possible de remonter à la taille moyenne L^* des zones cristallines de la zone irradiée en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics de XRD. Plus la largeur à mi-hauteur est faible, plus les zones cristallines sont étendues. La dimension L^* est obtenue dans la direction du vecteur de diffraction v_d tel que montré dans la Figure 4-3-a. Afin d'avoir une première idée de la taille des cristallites d'Ag dans le cermet, nous avons étudié l'élargissement du pic 111 de l'Ag sur les spectres XRD du cermet en fonction du ratio d'Ag. Le pic 111 est atteint lorsque 2θ est égale à $38,33^\circ$. Dans la configuration Gi-XRD, $\alpha = 0,5^\circ$. La dimension L^* sera donc obtenue pour une direction faisant un angle de $18,6^\circ$ avec la normale à l'échantillon.

Sur la Figure 4-3(b), les spectres XRD ont été normalisés sur la hauteur du pic 111 de l'argent. On observe une réduction de la hauteur à mi-hauteur lorsque le ratio d'argent augmente. Le ratio d'Ag 30% n'est pas représenté ici, car le pic n'était pas assez intense pour être exploitable.

Le Tableau 4-2 est un résumé des conditions expérimentales d'élaboration des échantillons dont les propriétés sont étudiés dans la Figure 4-3(b). La taille moyenne des zones cristallines s'accroît lorsque le ratio d'Ag augmente. Pour une vitesse de $0,5 \text{ A.s}^{-1}$, L^* évolue entre 3,4 nm et 9,8 nm. La vitesse de dépôt a également un léger impact sur la taille des cristaux. Déposer l'Ag à une vitesse de 1 A.s^{-1} au lieu de $0,5 \text{ A.s}^{-1}$ tend en moyenne à diminuer la taille des cristaux de 0,45 nm. Une forte vitesse de dépôt implique donc une plus grande difficulté pour l'Ag de s'organiser sous forme cristalline. Ce résultat est confirmé par la littérature sur le sujet. Han et al. ont obtenu des résultats similaires lors de l'étude de la morphologie de leur cermet Al:SiO [7].

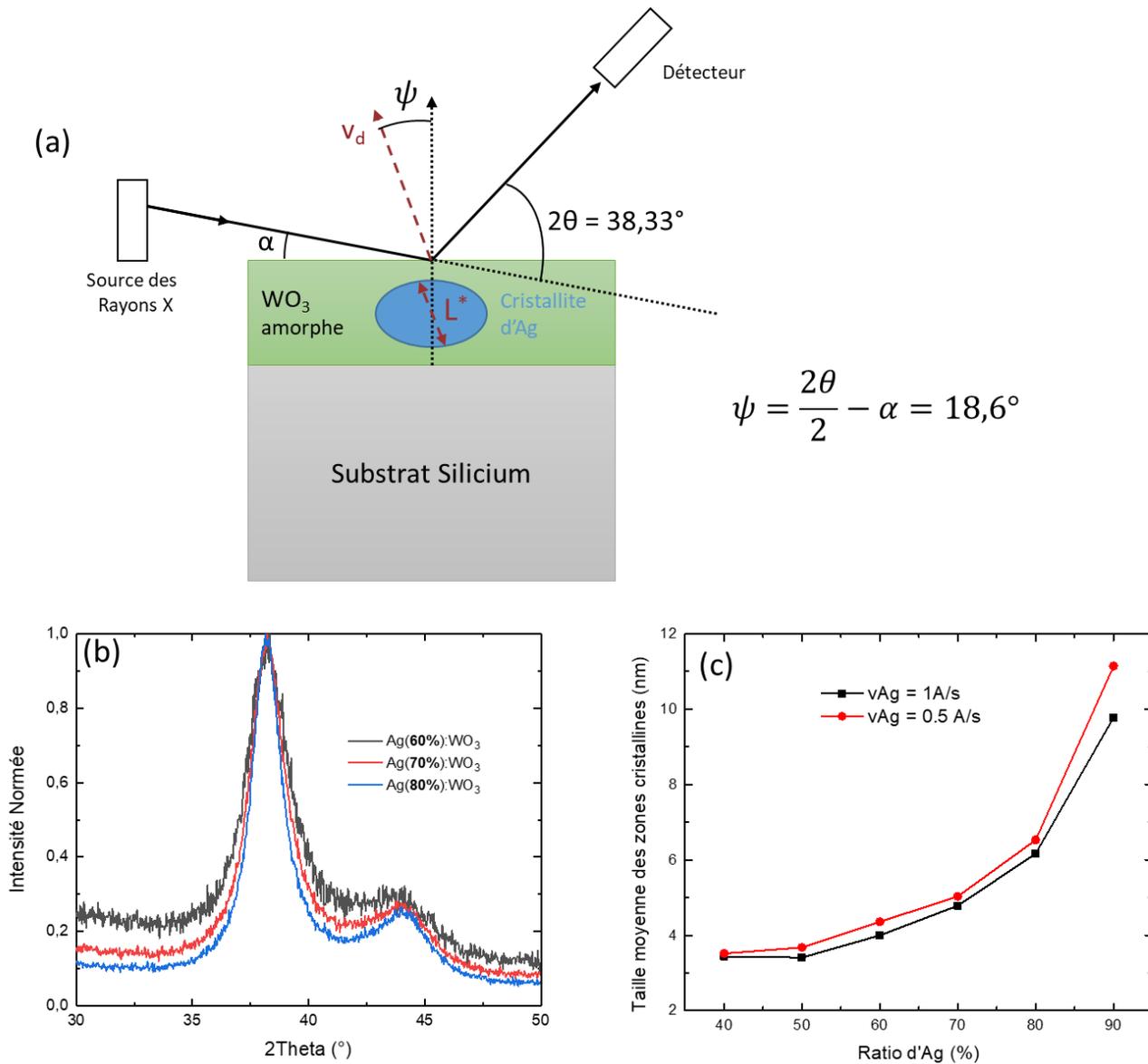


Figure 4-3 : (a) Schéma de la configuration Gi-XRD, (b) Spectres XRD normalisés des échantillons d'Ag:WO₃ de 30 nm d'épaisseur déposés sur silicium avec différents ratios d'Ag : 80%, 70%, 60% et (b) variation de L^* en fonction du ratio d'Ag : 40%, 50%, 60%, 70%, 80% et 90% et de la vitesse de dépôt d'Ag : 1A/s ou 0,5 A/s

Echantillon	v_{Ag} (A/s)	v_{WO_3} (A/s)	Ratio (%)
1	0,5	0,75	40
2	0,5	0,5	50
3	0,5	0,33	60
4	0,5	0,21	70
5	0,5	0,125	80
6	0,5	0,55	90
7	1	1,5	40
8	1	1	50
9	1	0,67	60
10	1	0,42	70
11	1	0,25	80
12	1	0,11	90

Tableau 4-2 : Bilan des vitesses de dépositions des échantillons étudiés dans la Figure 4-3(b)

4.1.1.2 Étude de la morphologie en fonction de l'épaisseur du cermet

Le deuxième paramètre que nous avons étudié est l'épaisseur de l'échantillon. En effet au cours de l'élaboration de dispositifs OLEDs utilisant le cermet, il sera nécessaire de faire varier l'épaisseur de la couche afin d'optimiser les propriétés optiques et électriques de l'empilement. Afin de vérifier que l'épaisseur de la couche n'a pas d'influence sur la morphologie du dépôt, nous avons étudié une couche de cermet avec un ratio d'Ag de 70% ($v_{Ag} = 1 \text{ A/s}$ & $v_{W03} = 0,42 \text{ A/s}$). L'épaisseur déposée varie entre 5 et 60 nm, les résultats du calcul des zones cristallines sont donnés en Figure 4-4. La différence entre la taille maximale et minimale est inférieure à 0,5 nm. Cette valeur est faible par rapport à la précision de nos mesures, il est donc possible de considérer que la morphologie du dépôt ne dépend pas de l'épaisseur déposée entre 5 et 60 nm.

Cette étude nous a permis de définir la structure du cermet ainsi que la dépendance de la taille moyenne des nanocristaux L^* par rapport au ratio d'Ag et à la vitesse de dépôt. Cependant, pour une configuration de mesure XRD donnée, la dimension des cristaux n'est mesurable que dans une direction donnée qui dépend de la direction d'irradiation (cf. chapitre 2). Afin de mieux comprendre la forme prise par les nanocristaux, il est possible de changer la configuration XRD afin d'irradier les échantillons selon un angle différent et donc d'étudier les dimensions des zones cristallines dans d'autres directions.

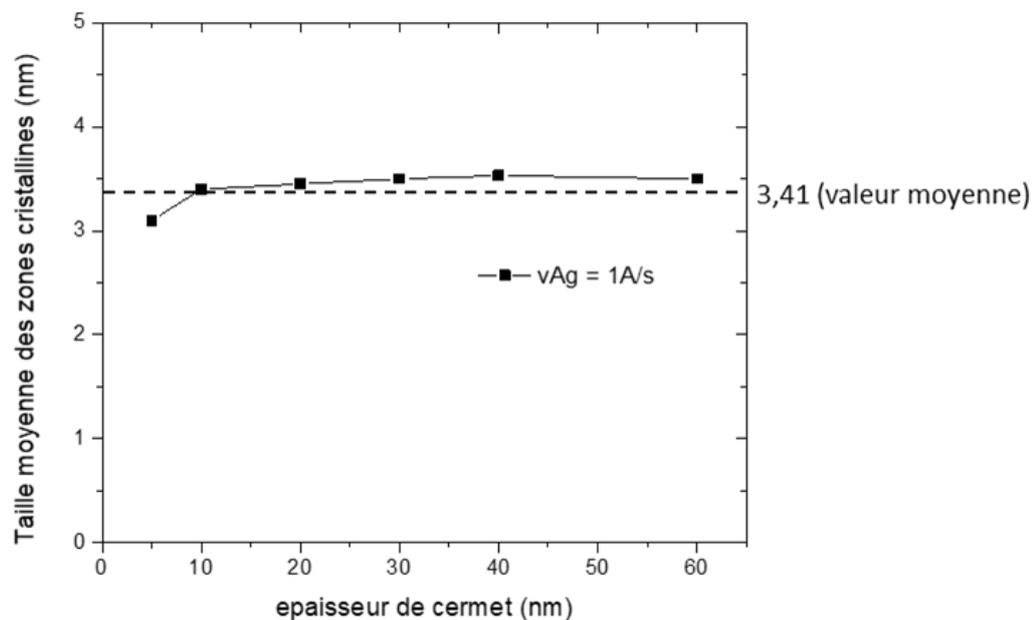


Figure 4-4 : variation de la taille moyenne des zones cristallines d'un échantillon de cermet avec un ratio d'Ag de 70% ($v_{Ag} = 0,1 \text{ A/s}$ & $v_{W03} = 0,42 \text{ A/s}$) déposé sur substrat de silicium en fonction de l'épaisseur de la couche.

4.1.1.3 Étude de la morphologie en fonction de la direction d'observation

Les échantillons ont été étudiés selon deux configurations décrites dans le chapitre 2 (cf. Figure 4-5-b). La première est la méthode GIXRD utilisée dans l'étude précédente, qui permet l'analyse de la taille des cristallites dans une direction de $18,6^\circ$ par rapport à la normale de la

couche. La deuxième est la configuration In-Plane. Elle permet d'obtenir L* dans un plan quasi parallèle à la surface de la couche (inclinaison de 1°).

Un échantillon de cermet avec un ratio de 70% d'Ag a été étudié selon ces deux configurations (cf. Figure 4-5-a). Les résultats sont les suivants : $L^*_{\text{Gi-XRD}} = 4,8 \text{ nm}$ et $L^*_{\text{In-Plane}} = 4,6 \text{ nm}$. Les différences observables entre les courbes sont majoritairement dues au fait que les rayons X interagissent plus ou moins avec le substrat de Silicium en fonction de la configuration. Cela va avoir pour effet de modifier l'intensité du signal reçu, mais pas la mesure de L* qui prend en compte le type de mesure par un facteur correctif (cf. chapitre 2).

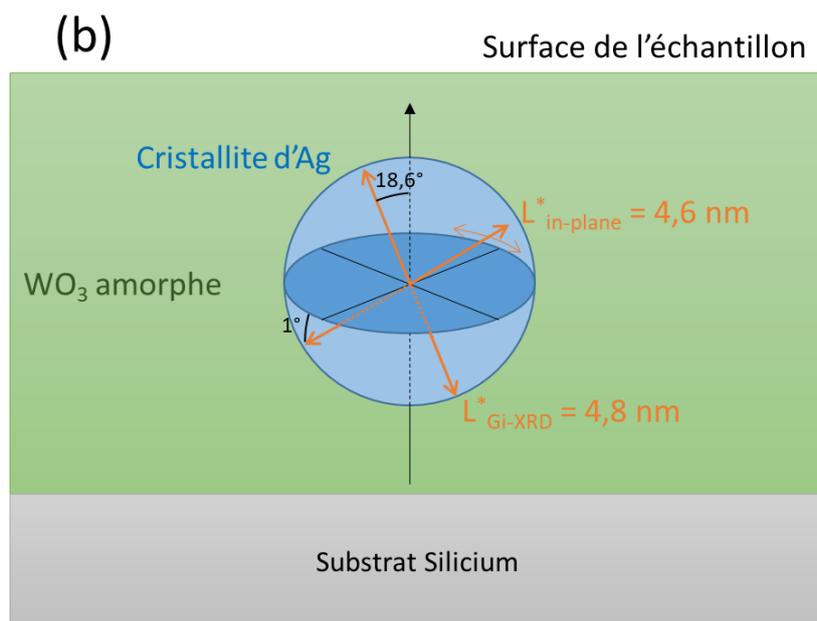
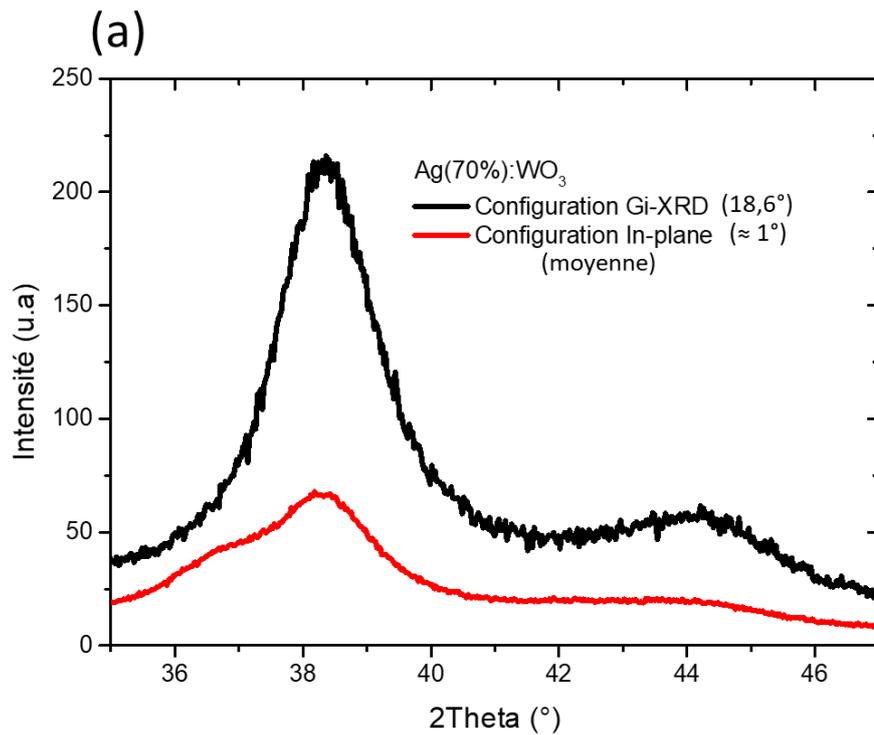


Figure 4-5 : (a) Spectre XRD d'un échantillon de cermet Ag:WO₃ d'épaisseur 30 nm et de ratio d'Ag 70% ($v_{\text{Ag}} = 0,5 \text{ A/s}$ & $v_{\text{WO}_3} = 0,21 \text{ A/s}$) selon deux configurations : Gi-XRD et in-plane & (b) Représentation schématique des L* accessibles en configurations Gi-XRD et In-plane et résultats obtenus pour l'échantillon d'épaisseur 30 nm et de ratio d'Ag 70%.

Il est à noter que la mesure In-plane a été réalisée pour 6 angles de rotation de l'échantillon. Le résultat présenté en Figure 4-5-a est la moyenne de ces 6 mesures. Mais les 6 mesures étaient cohérentes entre elles prouvant une homogénéité de taille dans le plan de l'échantillon. L'écart entre ces deux valeurs L^* obtenues en configuration Gi-XRD ou In-plane étant faible par rapport à la précision de nos mesures, les nanocristaux d'Ag peuvent être considérés comme isotropes dans ces deux directions. Cela ne signifie pas que les cristaux sont sphériques, mais il est néanmoins possible de conclure que les cristaux d'Ag sont présents sous forme de grains qui n'ont pas de direction de croissance privilégiée, mais un diamètre moyen avoisinant 4,7 nm pour un ratio de 70%.

4.1.1.4 Étude par microscopie électronique en transmission (TEM) du cermet Ag:WO₃

Dans la suite du chapitre, des OLEDs avec des cathodes cermet Ag:WO₃ ont été réalisées. Ces dispositifs et leurs caractéristiques seront présentés dans la partie 4.2. Cependant, nous allons commenter dès maintenant une étude TEM de ces OLEDs, car elle permet de corroborer les résultats de l'étude XRD. Le TEM est une technique de caractérisation qui permet de remonter à l'épaisseur, à la composition et à la morphologie d'un échantillon en l'irradiant avec un faisceau d'électrons qui interagit avec sa matière. Les électrons transmis à travers l'échantillon sont captés sous forme d'image électronique puis transformés en image optique. Cette technique permet notamment d'obtenir une vue en coupe d'un empilement de couches d'épaisseurs nanométriques. Les trois empilements OLEDs considérés ici sont les suivants :

- OLED de référence - cathode de 15 nm d'épaisseur **d'Ag pur** (cf. chapitre 3).
- OLED avec une cathode cermet Ag:WO₃ de 15 nm d'épaisseur et un ratio d'Ag de **70%**.
- OLED avec une cathode cermet Ag:WO₃ de 15 nm d'épaisseur et un ratio d'Ag de **50%**.

Ces échantillons ont été soumis à une métallisation Au-Pd. Puis une lame mince de matière a été extraite et amincie à l'aide d'un équipement de FIB (Focused Ion Beam ou Sonde Ionique Focalisée en français) Strata DB400 de FEI. Les résultats de l'étude TEM sont donnés en Figure 4-6, accompagnés de la figure de diffraction des rayons X observés sur leurs cathodes respectives. Cette figure est obtenue en plaçant le capteur dans le plan focal du faisceau d'électrons. Elle indique les directions dans lesquelles les électrons sont diffractés, ce qui nous donne une information sur la morphologie du matériau (cristalline ou amorphe) ainsi que sur l'orientation des cristaux.

Les tâches observables sur la figure de diffraction de l'Ag pur de l'OLED de référence sont représentatives d'un matériau cristallin. Dans les deux autres figures de diffraction, correspondant au cermet 70% et 50%, on peut observer un nuage de tâches uniforme qui correspond à la présence d'un matériau sous forme amorphe, il s'agit probablement du WO₃. Les autres tâches, isolées pour le cermet 70% et sous forme d'anneaux pour le cermet 50%, correspondent à l'Ag cristallin. L'organisation des tâches sous forme d'anneaux est le signe d'un matériau polycristallin, ce qui semble indiquer que les nanocristaux d'Ag sont plus indépendants les uns des autres dans le cermet 50% que dans le cermet 70%. Pour ce dernier, il est possible que les grains fusionnent les uns aux autres réduisant ainsi le nombre d'orientations cristallines et donc le nombre de tâches sur la figure de diffraction.

Ces premiers résultats confirment la présence d'Ag sous forme cristalline et de WO₃ sous forme amorphe. Conformément à l'étude XRD, la rugosité des couches semble indiquer la présence de grains d'Ag sur les images TEM du cermet 70% et 50%. Afin de confirmer cette hypothèse, une mesure EDX (Analyse Dispersive en Energie des RX) a été réalisée sur chaque échantillon.

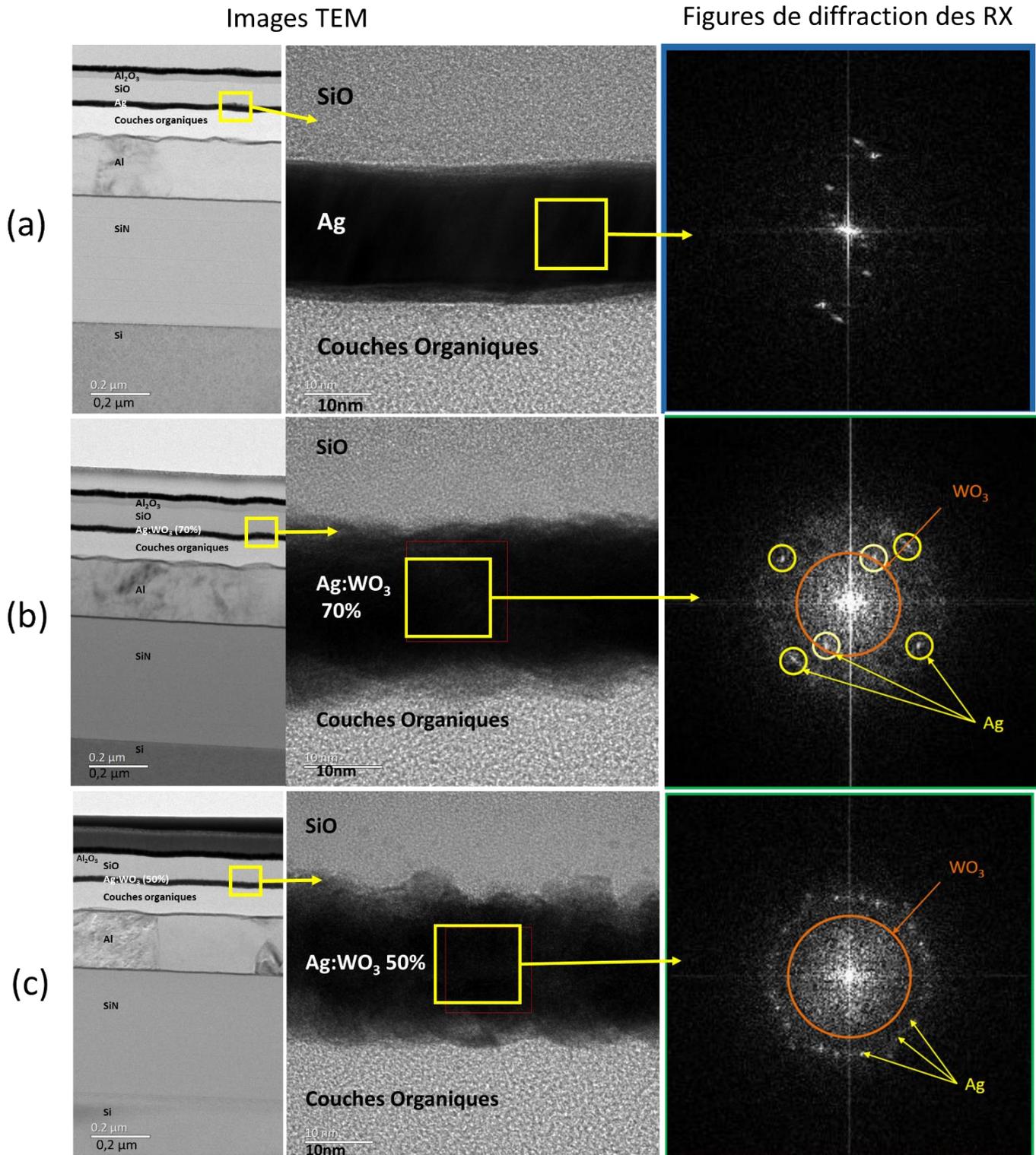
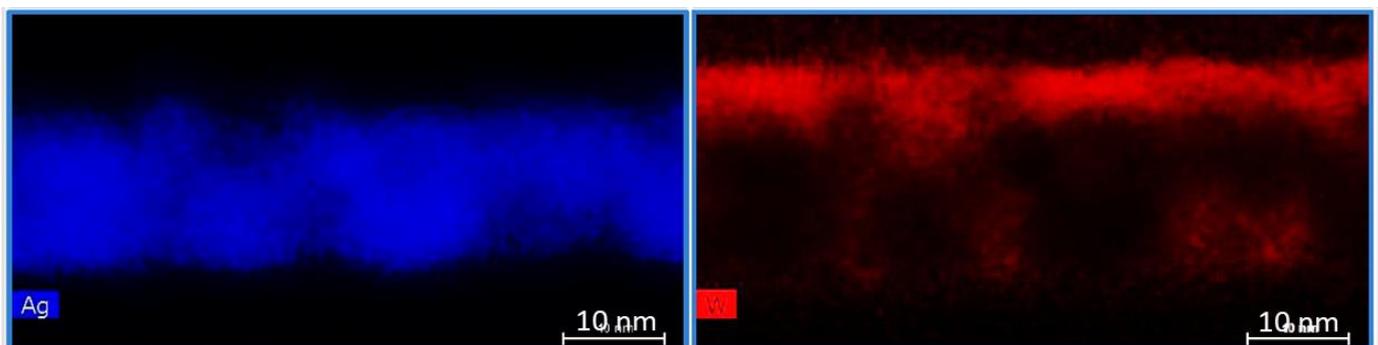


Figure 4-6 : Images TEM et figures de diffraction des RX obtenues à l'aide de l'équipement TEM Tecnai OSIRIS de FEI, 200kV pour (a) une OLED de référence avec une cathode de 15 nm d'épaisseur d'Ag pur (b) une OLED avec une cathode cermet Ag:WO₃ de 15 nm d'épaisseur et un ratio d'Ag de 70 % et (c) Une OLED avec une cathode cermet Ag:WO₃ de 15 nm d'épaisseur et un ratio d'Ag de 50%. Pour plus d'informations sur ces dispositifs, se référer à la partie 4.2.

La technique de mesure EDX consiste à étudier le rayonnement X de l'échantillon lorsqu'il est irradié par le faisceau d'électrons du TEM. Ce rayonnement dépend de la nature du matériau irradié et permet donc d'obtenir une cartographie de la composition d'un échantillon si le faisceau d'électrons TEM balaie sa surface (Microscopie électronique en transmission à balayage ou STEM).

Sur la cartographie EDX du cermet Ag:WO₃ 70% donné en Figure 4-7-a, on observe que l'Ag est présent sous forme de grains de 5 à 10 nm de diamètre. Ces résultats sont cohérents avec l'étude XRD réalisée précédemment qui prévoyait une taille minimale des domaines cristallins de 5,03 nm pour un ratio d'Ag de 70% déposé à une vitesse de 0,5 A.s-1. L'étude du cermet avec un ratio d'Ag de 50% donne des résultats similaires, mais les grains sont plus facilement discernables sur l'étude EDX étant donné que le ratio d'Ag est plus faible.

(a) Cermet Ag:WO₃ 70%



(b) Cermet Ag:WO₃ 50%

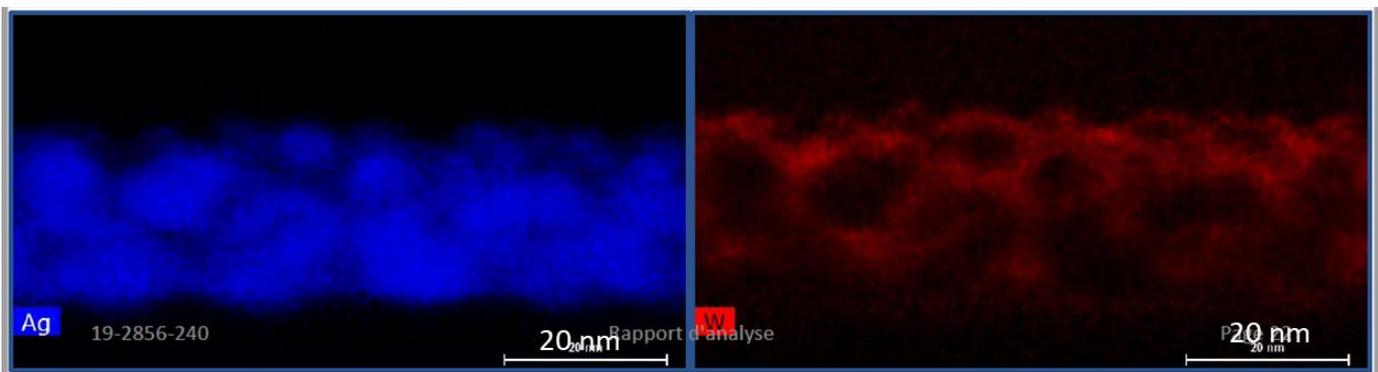


Figure 4-7 : Cartographie EDX (ChemiSTEM™) (a) de la cathode cermet Ag:WO₃ de 15 nm d'épaisseur et de ratio d'Ag de 70 % et (c) de la cathode cermet Ag:WO₃ de 15 nm d'épaisseur et de ratio d'Ag de 50 %. Pour plus d'informations sur ces dispositifs, se référer à la partie 4.2.

Ces études TEM et EDX ont permis de confirmer que la morphologie du cermet lorsqu'il est intégré dans un empilement OLED est similaire à sa morphologie lorsqu'il est seulement déposé sur du silicium comme c'était le cas pour l'étude XRD. Il a également permis de confirmer les résultats de l'étude XRD : le cermet Ag :WO₃ est composé de nanocristaux d'Ag isotropes dont la taille varie entre 3 et 11 nm en fonction du ratio d'Ag, incorporés dans une matrice de WO₃ amorphe. Une description schématique de la morphologie du cermet est donnée Figure 4-8 en guise de bilan. Nous allons maintenant observer quel est l'impact de cette morphologie sur les propriétés électriques du cermet.

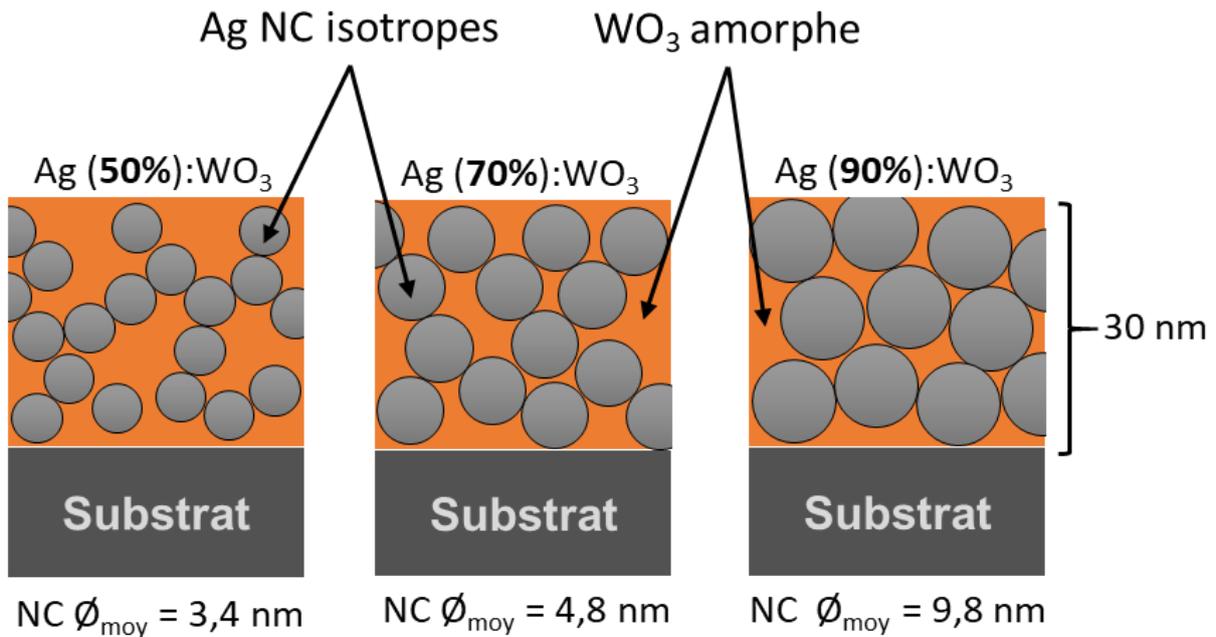


Figure 4-8 : Schéma bilan de trois couches de cermet Ag:WO₃ de 30 nm d'épaisseur et $v_{\text{Ag}} = 0,5 \text{ A/s}$; pour un ratio d'Ag de 50%, 70% et 90%. Les tailles moyennes des nanocristaux d'Ag sont données pour chaque couche.

4.1.2 Les propriétés électriques du cermet Ag:WO₃

Afin que l'Ag:WO₃ puisse être utilisé en tant que cathode d'une structure OLED, il est nécessaire que sa conductivité électrique soit suffisante pour assurer une bonne injection des charges dans la structure. Idéalement il serait intéressant d'étudier son travail de sortie, mais dans le cadre de la thèse, nous nous sommes concentrés sur le paramètre couramment étudié pour évaluer les propriétés électriques d'une cathode semi-transparente : sa résistance de feuille R_{sh} (Sheet Resistivity, cf. chapitre 2). Cette valeur a l'avantage de prendre en compte la conductivité intrinsèque du matériau ainsi que l'épaisseur de la couche. L'épaisseur étant liée aux propriétés optiques de la cathode semi-transparente, il est intéressant que le R_{sh} en tienne compte. L'évolution de la résistance de feuille du cermet a été mesurée selon deux paramètres : la concentration en Ag et l'épaisseur de la couche.

4.1.2.1 Étude de la résistance de feuille du cermet Ag:WO₃ en fonction du ratio d'argent

Des couches de cermet avec différents ratios d'Ag ont été déposées sur silicium. Les échantillons sont les mêmes que ceux décrits en partie 4.1.1.1. L'évolution de la résistance de feuille avec la concentration en Ag a été mesurée sous dispositif 4 points (cf. chapitre 2), les résultats de l'étude sont donnés en Figure 4-9. On observe que la résistance de feuille diminue lorsque le ratio d'Ag augmente. Les zones cristallines étant plus nombreuses et plus étendues lorsque le cermet est riche en Ag, les points de contact entre les nanocristaux sont plus fréquents et le transport des électrons est facilité. Pour des ratios d'Ag supérieurs à 70%, le

R_{sh} de la couche devient inférieur à $20 \Omega.sq$. Cette valeur est comparable à la résistance de feuille d'une électrode d'ITO commerciale, qui est l'électrode transparente de référence en microélectronique [8]. Cette étude permet de conclure qu'il est possible de réaliser des couches de cermet suffisamment conductrices pour pouvoir être utilisées en tant que cathode dans un empilement OLED.

La vitesse de dépôt de l'Ag a également une influence sur la résistivité de la couche. Pour un ratio d'Ag de 70%, déposer à $1 A.s^{-1}$ au lieu de $0,5 A.s^{-1}$ cause une augmentation du R_{sh} de $7,4 \Omega.sq$. Les zones cristallines étant moins étendues à des vitesses élevées de dépôt (cf. étude morphologique), les contacts entre nanocristaux sont moins nombreux et le transport d'électron est limité. Afin de maximiser la conductivité du matériau, il nous paraît intéressant de fixer le dépôt d'argent à une vitesse de $0,5 A.s^{-1}$ dans la suite de ce travail.

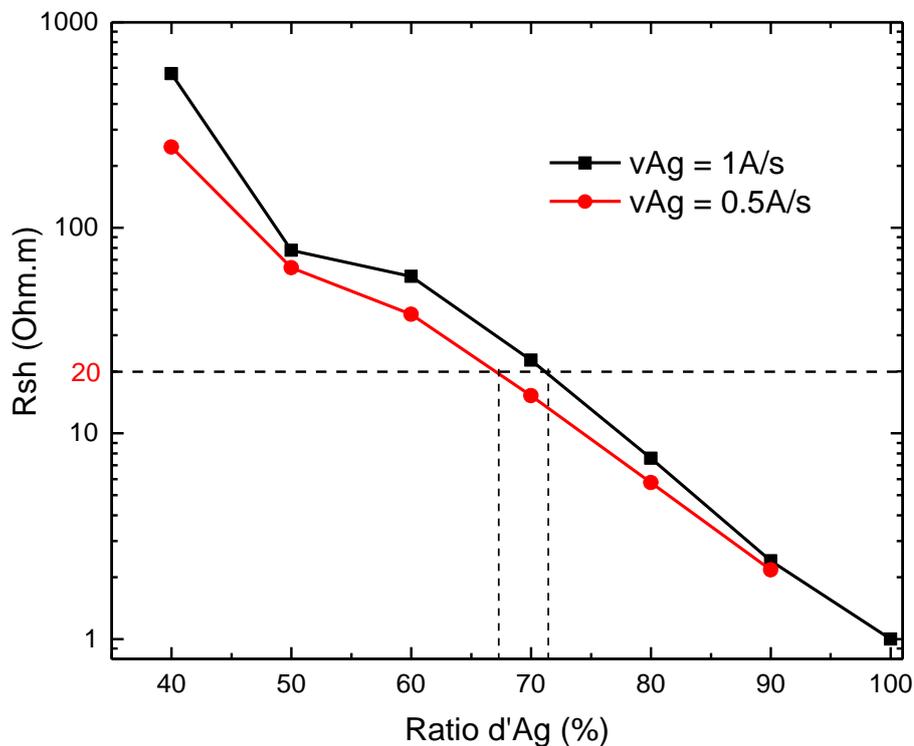


Figure 4-9 : Évolution de la résistance de feuille du cermet en fonction de son ratio d'Ag, pour des échantillons de 30 nm et pour deux vitesses de dépôts : 1 A/s et 0,5 A/s ($v_{WO_3} = 0,21 A/s$ ou $v_{WO_3} = 0,42 A/s$)

4.1.2.2 Étude de la résistance de feuille du cermet Ag:WO₃ en fonction de l'épaisseur du dépôt

Au cours de l'intégration du cermet dans l'OLED, l'épaisseur de cette couche devra être choisie de manière à optimiser les réponses des cavités optiques de l'empilement. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés du matériau en fonction de son épaisseur. De plus, à une échelle de la dizaine de nanomètres, la résistance de feuille ne varie pas linéairement avec l'épaisseur, car des problèmes de continuité de la couche peuvent apparaître. Par exemple, l'argent pur perd sa continuité en dessous de 8 nm [9]. Sa morphologie est alors dite en îlots et sa conductivité chute fortement. Notre objectif est d'observer comment se comporte le cermet Ag:WO₃ à faible épaisseur.

Des échantillons de cermet Ag:WO₃ avec un ratio d'Ag de 70% ($v_{Ag} = 0,5 \text{ A/s}$ & $v_{WO_3} = 0,21 \text{ A/s}$) ont été déposés à des épaisseurs allant de 4 à 30 nm sur wafer de silicium, mais également sur wafer de verre. En effet, les propriétés optiques de transparence, réflectivité et absorption du cermet seront étudiées à l'aide d'échantillons déposés sur verre, il nous paraît important d'observer comment varie le comportement de la morphologie en fonction du substrat utilisé. La résistance de feuille de ces échantillons est donnée dans la Figure 4-10.

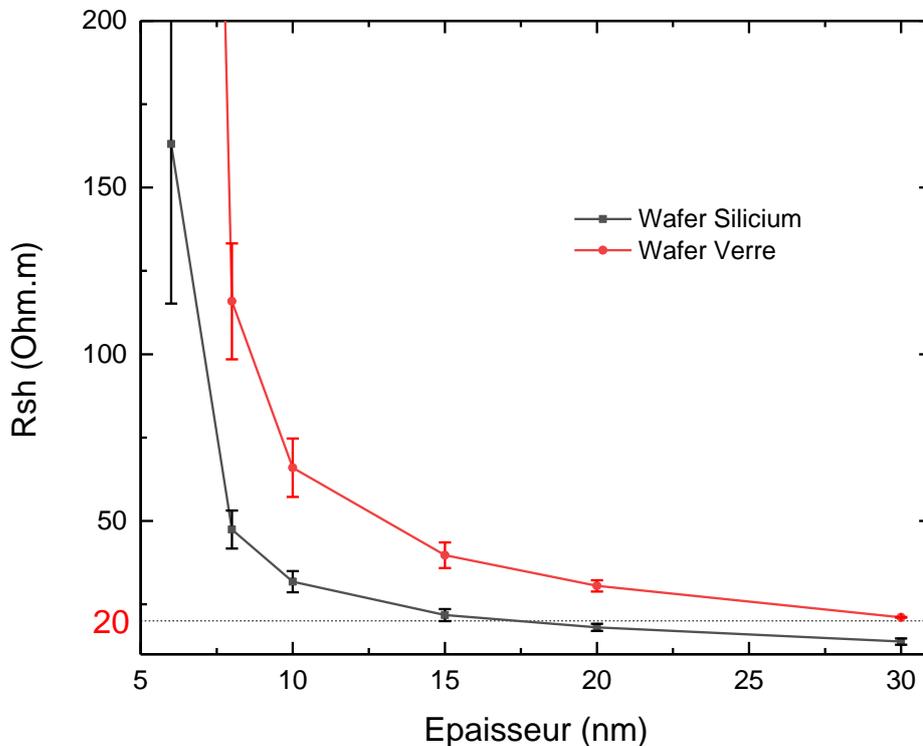


Figure 4-10 : Variation de la résistance de feuille en fonction de l'épaisseur du cermet, déposé sur silicium ou sur verre pour un ratio d'Ag de 70 % ($v_{Ag} = 0,5 \text{ A/s}$ & $v_{WO_3} = 0,21 \text{ A/s}$)

La perte de continuité de la couche déposée sur substrat de silicium se produit pour des épaisseurs inférieures à 10 nm. Pour des épaisseurs supérieures à 15 nm, la résistance de feuille devient suffisamment faible pour satisfaire les conditions de fonctionnement d'une électrode OLED. À 15 nm, $R_{sh} = 21,7 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}$. Ce qui est équivalent au R_{sh} d'une électrode d'ITO commerciale. Lors de l'élaboration des OLEDs, il sera donc possible de diminuer l'épaisseur de la cathode jusqu'à 15 nm si l'on souhaite conserver une bonne conductivité électrique.

On observe également une influence du type du substrat sur la résistance de feuille de la couche. Le cermet déposé sur verre est plus résistif que le cermet déposé sur silicium : la perte de continuité a lieu à partir de 15 nm pour un R_{sh} égal à $39,7 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}$. Cette différence de comportement en fonction du substrat a été observée par P.Gonzalez et al. pour le ZnO [10] et par Assili et al. pour le SnS [11]. Au sein de l'OLED, la cathode est déposée sur un matériau organique. Il n'a pas été possible d'étudier comment le substrat organique modifie la morphologie du cermet mais il serait intéressant de réaliser cette expérience.

Que ce soit avec un substrat de silicium ou de verre, l'étude électrique nous a permis de montrer que l'Ag:WO₃ peut-être suffisamment conducteur pour être intégré dans un empilement OLED. Nous allons maintenant observer quelles sont les propriétés optiques induites par la présence des nanocristaux d'Ag dans la matrice de WO₃ amorphe.

4.1.3 Les propriétés optiques du cermet Ag:WO₃

La transparence, la réflexion et l'absorption optique du cermet ont été étudiées afin de mieux comprendre comment le cermet interagit avec la lumière. La présence de nanocristaux d'Ag confère au cermet Ag:WO₃ des propriétés optiques intéressantes que nous allons présenter maintenant.

4.1.3.1 Étude des propriétés optiques du cermet en fonction du ratio d'Ag et de l'épaisseur déposée

Le cermet est composé de deux matériaux aux propriétés optiques différentes. Le WO₃ est considéré comme transparent dans le visible alors que les propriétés métalliques de l'Ag en font un matériau très réfléchissant. Des échantillons de cermet avec différentes concentrations d'Ag ont été déposés sur substrat de verre et étudiés par spectrophotométrie. Les dépôts ont tous une épaisseur de 30 nm et la vitesse de dépôt choisie pour l'Ag est 0,5 Å.s⁻¹. La Figure 4-11 représente la transmission, la réflexion et l'absorption de ces échantillons à une longueur d'onde de 525 nm.

La réflexion augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation d'Ag, ce qui semble conforme à nos attentes. Cependant, la baisse de la transmission n'est pas linéaire et se stabilise entre 10% et 20% pour un ratio d'Ag supérieur à 40%. Le déséquilibre entre réflexion et transparence se traduit par une augmentation de l'absorption ($T\% + R\% + A\% = 100\%$). L'absorption atteint un maximum de 49,2% pour un ratio de 50%.

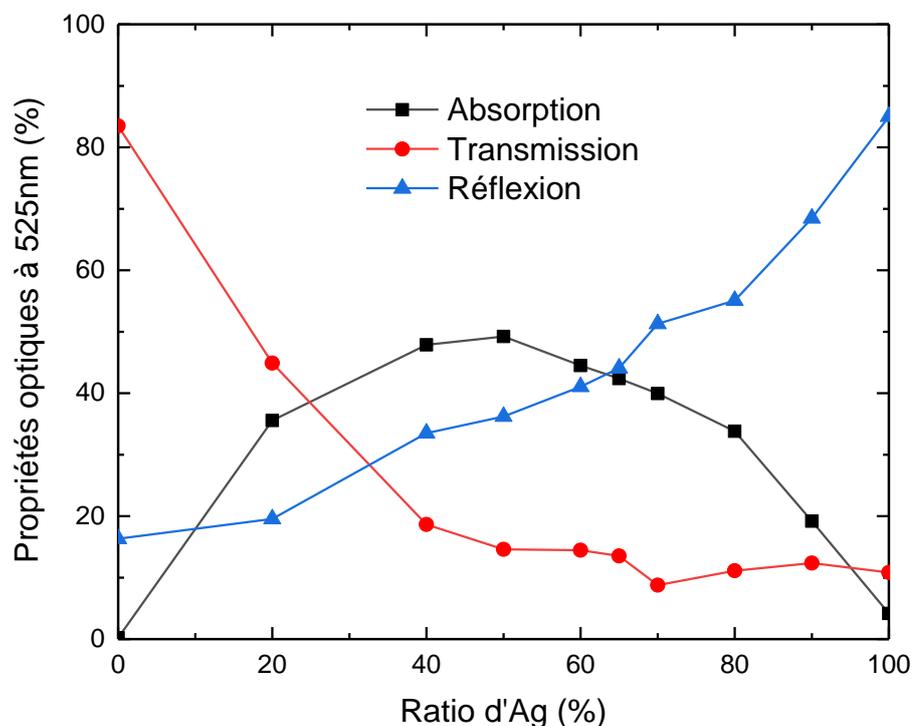


Figure 4-11 : Évolution de l'absorption, la transmission et la réflexion de la lumière à travers une couche de cermet en fonction du ratio d'Ag, à une longueur d'onde de 525 nm.

Une hypothèse permettant l'explication de ce phénomène est l'apparition d'absorption par résonance plasmonique aux surfaces des nanocristaux d'Ag (cf. chapitre 1). Pour des ratios d'Ag proche de 100%, le cermet est une couche quasi continue d'Ag. Le cermet est donc pauvre en nanocristaux d'Ag. La diminution de la quantité de métal entraîne l'isolement des zones cristallines et donc l'augmentation du nombre de nanocristaux. Cela contribue à l'augmentation de l'absorption plasmonique du cermet. En dessous de 50%, les zones cristallines sont déjà presque toutes isolées les unes des autres, comme le montre l'étude électrique du matériau (4.1.2.1) ainsi que l'étude TEM (4.1.1.3). Par conséquent, la réduction de la concentration d'Ag en dessous de 50% ne permet pas la création de nouveaux nanocristaux. Au contraire, leur présence devient plus rare, ce qui explique la diminution de l'absorption à faible concentration en Ag. Dans le cas limite où la concentration d'Ag tend vers 0, l'influence des nanocristaux d'Ag devient nulle et l'absorption du cermet tend vers celle du WO₃ pur.

La variation de la transmission en fonction du ratio d'Ag peut également être due à un phénomène de diffusion de la lumière par les nanoparticules d'Ag. En effet, l'étude présentée dans la Figure 4-11 ne s'intéresse qu'à la transmission spéculaire des échantillons. Il est possible que les nanoparticules diffusent la lumière transmise. La lumière ne serait donc plus reçue par le capteur et serait faussement interprétée comme de la lumière absorbée. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, pour un ratio d'Ag de 50% le cermet possède une forte densité de nanocristaux indépendants les uns des autres. Si cette hypothèse est vraie, un maximum de diffusion serait atteint pour un ratio d'Ag de 50%.

Pour étudier la validité de cette hypothèse, nous avons mesuré la transmission diffuse des échantillons. La Figure 4-12 présente la dépendance en angle de la transmission d'un échantillon d'Ag:WO₃ avec un ratio d'Ag de 70% comparé à un échantillon de WO₃. Les deux dépôts ont une épaisseur de 30 nm. Nous pouvons observer que le cône de diffusion de la lumière n'excède pas les 10° et qu'il est similaire pour les deux échantillons. Nous pouvons en conclure que les nanocristaux d'Ag ne sont pas significativement diffusants. Par conséquent, il est probable que la faible augmentation de la transmission soit due à notre première hypothèse : l'absorption par résonance plasmonique des nanocristaux d'Ag.

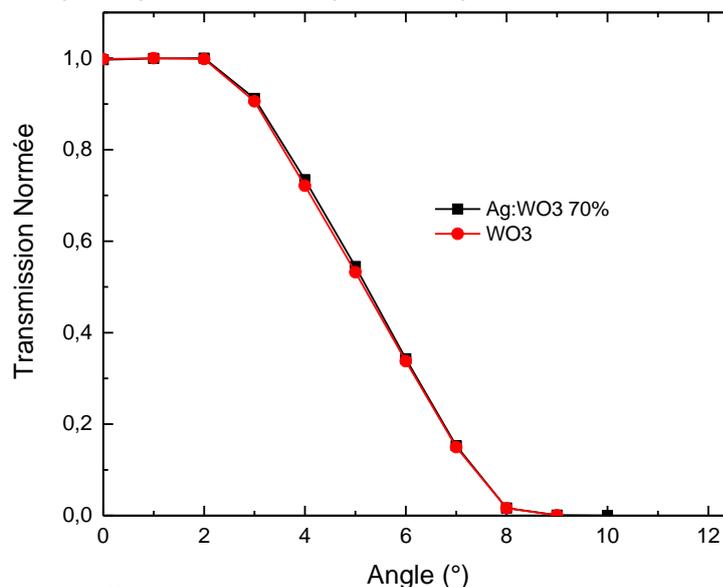


Figure 4-12 : Étude de la diffusion de la lumière au travers d'une couche de cermet de 30 nm d'épaisseur, déposé sur verre, avec un ratio d'Ag de 70% ($v_{Ag} = 0.5$ A/s et $v_{WO_3} = 0.21$ A/s) .

L'absorption optique de ce matériau peut être intéressante pour améliorer le contraste de l'OLED. Cependant, afin de pouvoir l'intégrer au mieux dans l'empilement, il est nécessaire de connaître ses indices de réfraction optique n et k et ainsi de pouvoir l'étudier à l'aide du logiciel Setfos.

4.1.3.2 Les indices de réfraction du cermet Ag:WO₃

Des échantillons de cermet de 30 nm d'épaisseur, déposés sur silicium, ont été étudiés par ellipsométrie afin de mesurer leurs indices de réfraction. La composition des échantillons ainsi que les vitesses de dépôts sont donnés en Tableau 4-3. Les résultats de cette étude sont données en Figure 4-13.

Echantillon	v_{Ag} (A/s)	v_{WO_3} (A/s)	Ratio (%)
1	0	0,5	0
2	0,21	0,5	30
3	0,5	0,33	60
4	0,5	0,21	70
5	0,5	0,125	80
6	0,5	0,055	90
7	0,5	0	100

Tableau 4-3 : Bilan des ratios d'Ag et des vitesses de dépôt des échantillons de cermet étudiés dans Figure 4-13

L'indice k représente l'amortissement de la lumière dans un matériau. Il est proche de 0 pour le WO₃ pur et augmente avec l'augmentation du ratio d'Ag. Étant donné que le WO₃ est transparent et que l'Ag est un métal, le comportement de cet indice semble cohérent. L'indice n , quant à lui soulève plus de questions. En effet, s'il augmente de manière continue entre l'Ag pur et le cermet à 60 %, la valeur de n pour un ratio de 30% est supérieure à celle obtenue pour le WO₃ pur. Les données en l'état ne nous ont pas permis de conclure sur cet écart. Il serait intéressant d'étudier par ellipsométrie d'autres ratios intermédiaires entre 60% et 0 % afin d'élucider cette question.

Ces indices ont ensuite été intégrés dans le logiciel SETFOS afin d'étudier leur validité. La Figure 4-14 présente les résultats de l'étude spectrophotométrique de la partie 4.1.3.1 comparés avec les simulations obtenues à l'aide du logiciel SETFOS. On observe un comportement similaire de la réflexion, de la transmission et de l'absorption en fonction de la variation du ratio d'Ag que ce soit avec les mesures expérimentales ou simulées. Cependant, il existe quelques différences. Pour des ratios supérieurs à 40%, la transmission est surestimée par la simulation d'environ 10%. Cela cause une sous-évaluation de l'absorption au-dessus de 40% d'Ag.

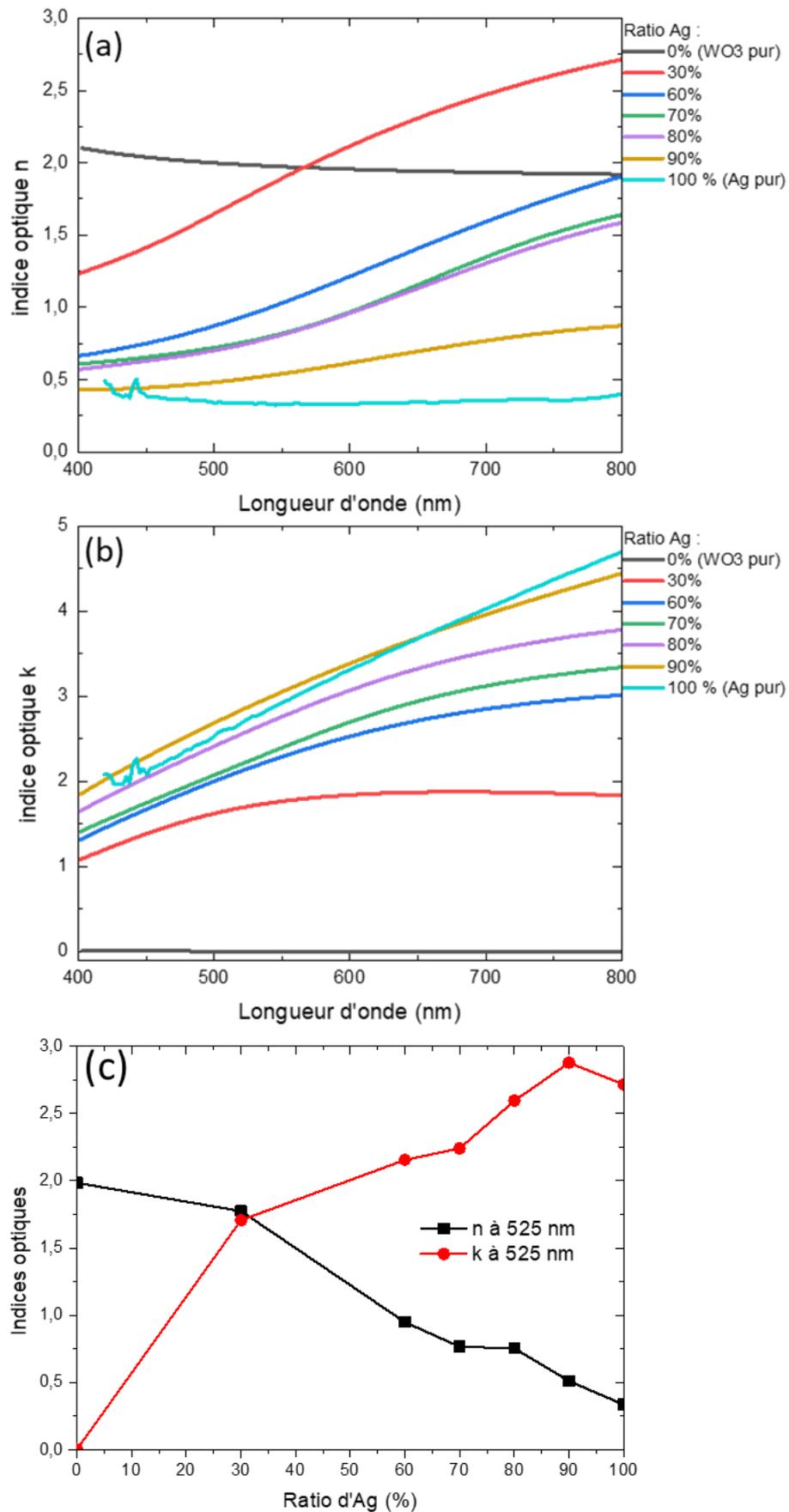


Figure 4-13 : Spectre des indices optiques n (a) & k (b) et pour une longueur d'onde de 525 nm (c) du WO₃ pur, de l'Ag pur et de cermet Ag:WO₃ pour des ratios d'Ag de 90%, 80%, 70%, 60% et 30%, mesurés sur des échantillons de 30 nm d'épaisseur.

Cette différence est probablement due aux différents substrats utilisés : du silicium pour la définition des indices par ellipsométrie et du verre pour la mesure par spectrophotométrie. Il avait été observé dans la partie 1.2.1 que la résistance de feuille était modifiée en fonction du substrat utilisé. Cela signifie que la morphologie est différente en fonction du substrat et cela peut donc expliquer les différences observées en Figure 4-14.

Nous n'avons pas eu le temps au cours de ce travail de pousser plus loin la définition des indices optiques. Étant donné que les indices optiques et le logiciel SETFOS permettent de prévoir qualitativement le comportement d'une couche d'Ag:WO₃ de 30 nm lorsque son ratio d'Ag varie, nous avons décidé de conserver ces indices pour la suite de ce travail. Cependant, il serait intéressant de définir les indices du cermet déposé sur verre afin d'améliorer les simulations.

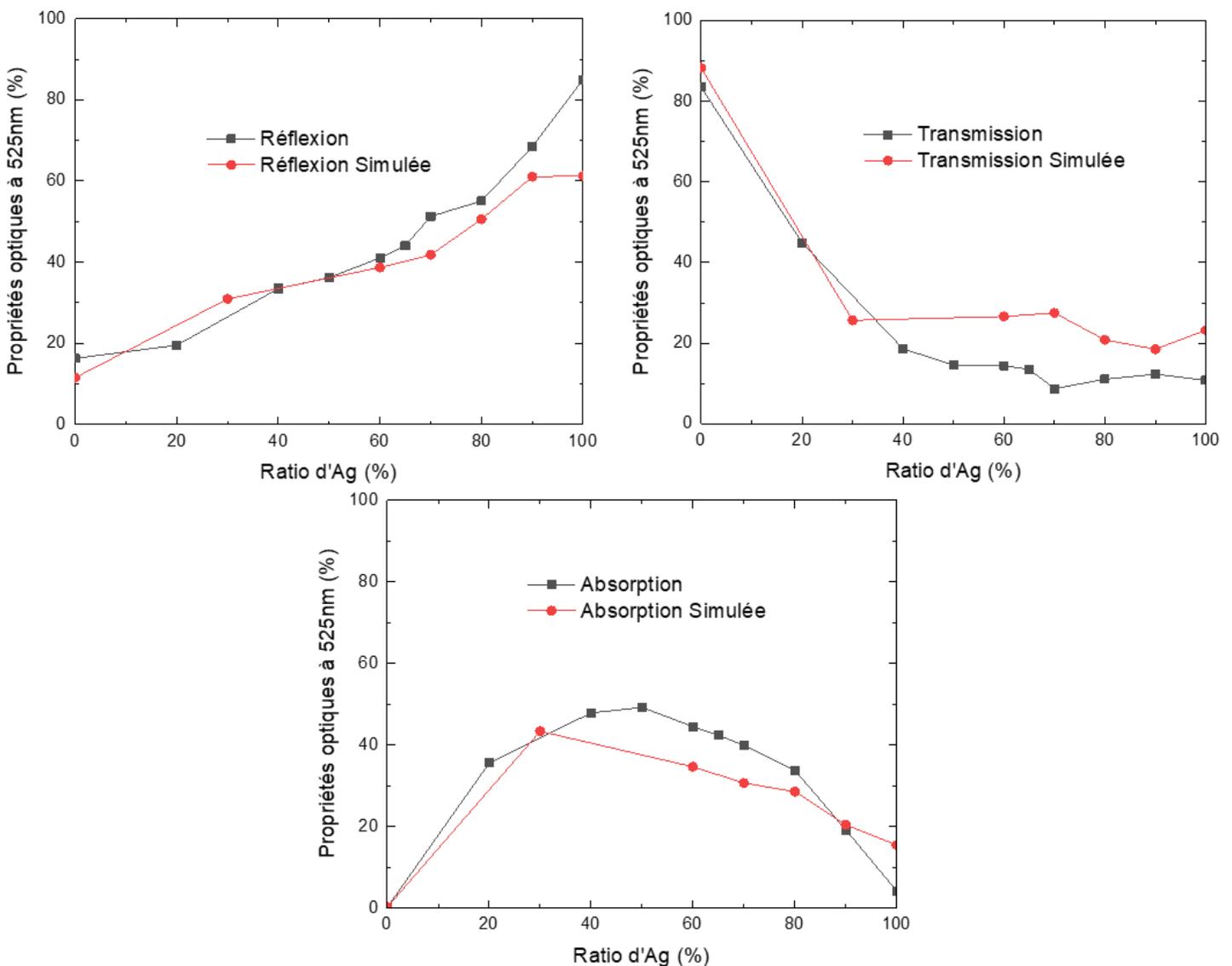


Figure 4-14 : Comparaison de l'absorption, la transmission et la réflexion du cermet obtenues par expérimentation (cf.4.1.3.1) ou par simulation Setfos à partir des indices optiques n&k du cermet définis par ellipsométrie, en fonction du ratio d'Ag et à une longueur d'onde de 525 nm %, mesurés sur des échantillons de 30 nm d'épaisseur.

Nous allons maintenant observer la validité des indices optiques pour de faibles épaisseurs de cermet. Comme expliqué en partie 4.1.2.1, à de faibles épaisseurs la morphologie d'une couche est modifiée. Il est donc important de vérifier que les indices optiques restent les mêmes lorsque les épaisseurs s'approchent de la limite de continuité de la couche.

Des échantillons de cermet Ag:WO₃ avec un ratio d'Ag de 70% ($v_{Ag} = 0,5$ A/s & $v_{WO_3} = 0,21$ A/s) ont été déposés sur verre à différentes épaisseurs de 4 à 30 nm. Leur transmission et réflexion obtenues par spectrophotométrie à 525 nm sont données en Figure 4-15. Elles sont comparées avec les valeurs obtenues à l'aide des indices n & k et du logiciel de simulation Setfos.

L'écart entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales qui a été mis en lumière ci-dessus se conserve lorsque l'épaisseur diminue jusqu'à une épaisseur de 6 nm. Cependant pour une épaisseur de 4 nm, on observe une différence entre transmission simulée et transmission expérimentale. L'écart est de 16,7 % (+/- 2,2%) entre 6 et 30 nm alors que pour 4 nm l'écart est de 20,4%. Cela est probablement dû au fait que la morphologie de la couche n'est plus la même en dessous de 6 nm, ce qui n'est pas pris en compte par les simulations. Les indices optiques restent néanmoins valables jusqu'à des épaisseurs de 6 nm si l'on garde à l'esprit la surestimation de la transmission par la simulation. Cela est suffisant pour nos applications étant donné qu'il a été vu en partie 4.1.2 que pour des épaisseurs inférieures à 10 nm, la conductivité du matériau est trop faible pour être utilisée en tant qu'électrode.

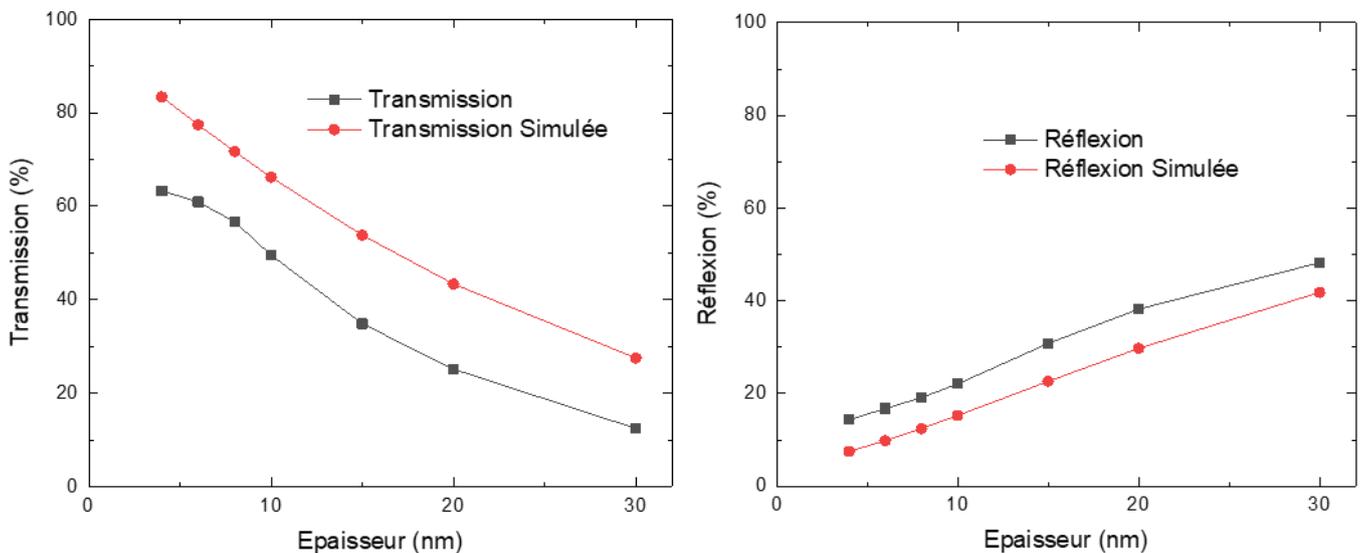


Figure 4-15 : Comparaison de la transmission et de la réflexion du cermet obtenues par spectrophotométrie ou par simulation Setfos à partir des indices optiques n & k du cermet définis par ellipsométrie, en fonction de l'épaisseur d'Ag et à une longueur d'onde de 525 nm.

Afin d'évaluer l'épaisseur de cermet permettant d'atteindre le meilleur compromis entre bonne transparence et faible résistance de feuille, il est possible de s'intéresser au facteur de mérite de ce matériau. Le facteur de mérite F d'un oxyde transparent conducteur pour une

utilisation en tant que électrode transparente a été défini par G.Hacke et al.[12]. L'expression de F est donnée ci-dessous.

$$F = \frac{188,5}{R_{sh} * (T^{-1/2} - 1)}$$

A l'aide des résultats expérimentaux de la Figure 4-15 et de la Figure 4-10 (pour le cermet déposé sur substrat de verre), il est possible d'obtenir le graphique présenté en Figure 4-16. Le nombre de mesures n'est pas suffisant pour déterminer avec exactitude l'épaisseur optimale de cermet à déposer. Cependant, on observe effectivement que pour des épaisseurs inférieures à 10 nm le facteur de mérite chute à cause de la perte de conductivité du cermet. Pour des épaisseurs supérieures à 15 nm, c'est la baisse de transparence du cermet qui impacte négativement le facteur de mérite. Pour la suite de ce travail nous avons décidé de fixer l'épaisseur de la cathode à 15 nm. En effet, cette épaisseur permet à la fois d'avoir un bon facteur de mérite, tout en conservant une épaisseur maximale de cermet. Cela permet de maximiser l'impact des nanocristaux d'Ag et donc l'effet anti-rélecteur recherché, tout en conservant une électrode transparente fonctionnelle.

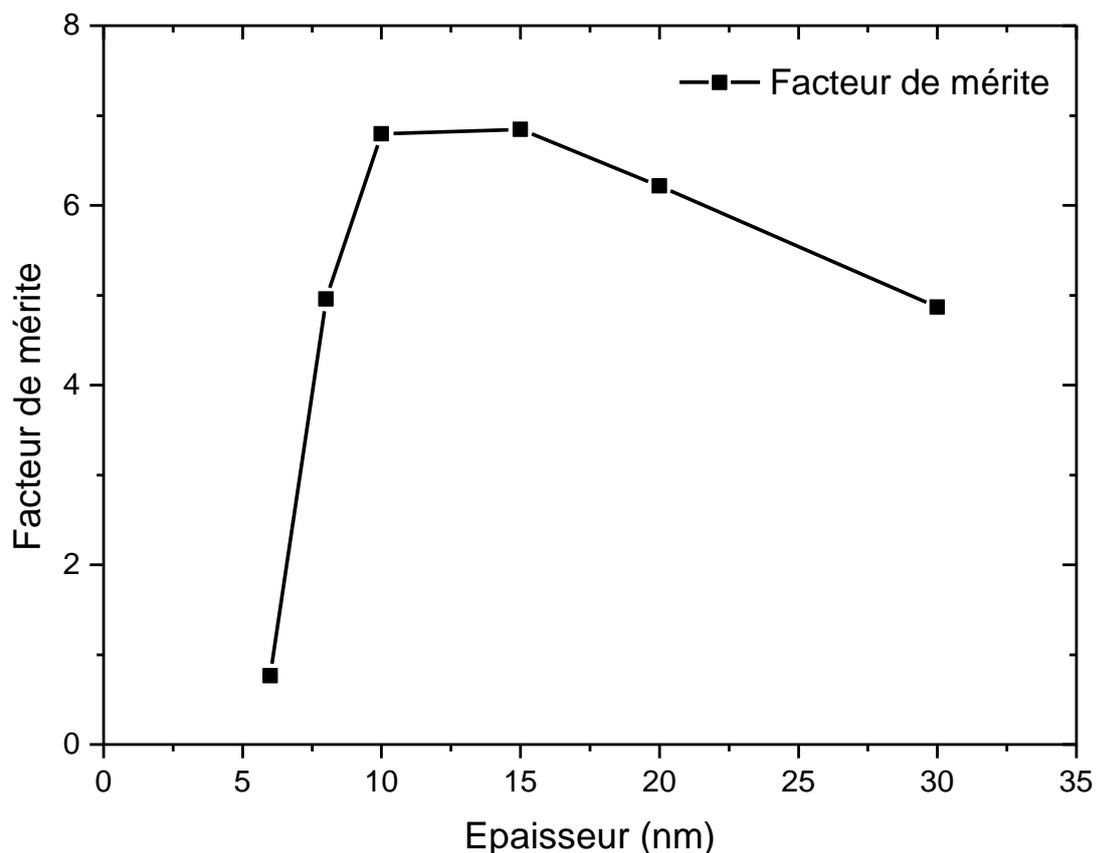


Figure 4-16 : Figure de mérite du cermet Ag:WO₃ avec un ratio d'Ag de 70% déposé sur substrat de verre, en fonction de l'épaisseur déposée.

À l'issue de cette étude du matériau Ag:WO₃, il nous est possible de maîtriser les variations des propriétés électriques et optiques du cermet en modifiant l'épaisseur de la couche ainsi que la concentration et la vitesse de dépôt de l'Ag. Dans la partie suivante, nous nous

appuierons sur ces résultats pour réaliser des dispositifs OLEDs dans lesquels le cermet sera incorporé en tant que cathode semi-transparente.

4.2 Réalisation d'OLEDs avec cathode composite Ag:WO₃

Les propriétés absorbantes du cermet nous ont permis de réaliser des OLEDs top-émission vertes possédant un bon contraste sans devoir ajouter de filtre polariseur. Des structures de dispositifs ont été optimisées à l'aide du logiciel SETFOS puis réalisées expérimentalement.

4.2.1 Optimisation de la structure par simulation

Des premières simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel Setfos et des indices optiques définis précédemment afin de mettre en lumière l'impact du cermet sur les propriétés d'émission et de réflexion des OLEDs, puis d'optimiser l'empilement. La structure OLED étudiée est présentée en Figure 4-17-a². Les indices optiques utilisés pour simuler les couches d'Ag:WO₃ sont ceux définis précédemment par ellipsométrie. La structure a été optimisée de la même manière que dans le chapitre 3, une attention particulière a été portée à la couche de SiO. Le remplacement de la cathode d'Ag par une cathode de cermet a un faible impact sur l'épaisseur optimale de SiO à déposer pour accorder la cavité (< 5 nm). Nous avons donc fixé l'épaisseur de SiO à 80 nm pour le reste de l'étude. L'épaisseur du cermet a également été prise en compte.

La réflectivité de l'OLED en fonction du ratio d'Ag dans le cermet est donnée en Figure 4-17-b. Pour une cathode d'Ag pur, c'est-à-dire pour l'OLED de référence, on observe un fort effet microcavité centré sur 530 nm. C'est cette forte réflectivité moyenne de la lumière ambiante qui est la source du mauvais contraste caractéristique des OLEDs top-émission verte. La réflectivité globale diminue pour des ratios d'Ag plus faible, notamment pour des longueurs d'onde supérieures à 550 nm. Cela est probablement dû à l'absorption de la lumière ambiante par les résonances plasmoniques des nanocristaux d'Ag.

Cette absorption a un effet positif sur la réflectivité de l'OLED, cependant elle a également un impact négatif sur son émission, comme le montre la Figure 4-17-c. Une partie de la lumière émise par l'OLED est absorbée par les nanoparticules d'Ag.

Au vu de ces résultats, mais également des résultats de l'étude matériaux, deux ratios d'Ag semblent intéressants à étudier expérimentalement au sein d'une OLED : un ratio de 50 % et un ratio de 70 %. Le ratio de 50% permet de minimiser la réflectivité tout en conservant une conductivité électrique suffisante pour que la cathode soit fonctionnelle. Le ratio de 70 % quant à lui est un bon compromis entre faible réflexion, forte émission et bonne conduction électrique.

² L'empilement de référence utilisé dans ce chapitre est différent de celui du chapitre 3. Un changement dans les matériaux organiques a nécessité d'optimiser une nouvelle fois la structure et ses épaisseurs.

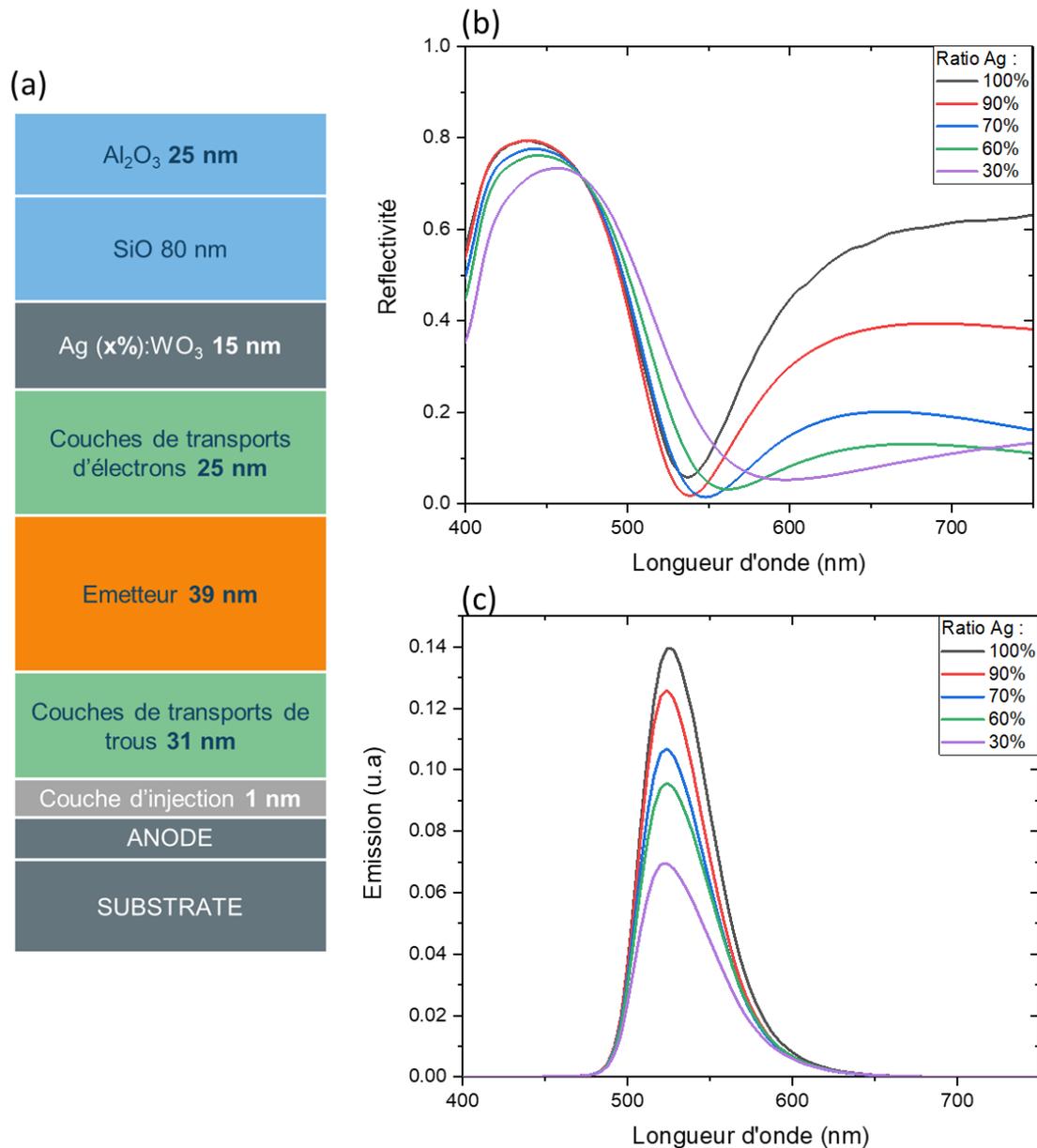


Figure 4-17 : (a) Structure de l'OLED de référence étudiée et simulation en fonction de la longueur d'onde de (b) la réflectivité et (c) l'émission du dispositif.

4.2.2 Étude expérimentale de structure OLEDs avec cathode Ag:WO₃

Trois empilements OLEDs ont donc été étudiés et sont présentés dans la Figure 4-18. Le dispositif de référence est une OLED top-émission verte avec une cathode d'Ag de 15 nm d'épaisseur. Deux OLEDs avec une cathode cermet de 15 nm d'épaisseur ont également été réalisées avec un ratio d'Ag de 50% et 70%.

La Figure 4-18 donne les caractéristiques IV des trois structures obtenues à l'aide du banc IVL (cf. chapitre 2). L'OLED avec un ratio d'Ag de 70% a les mêmes propriétés d'injection électrique que l'OLED de référence jusqu'à une tension de 5V. Il est donc possible de réaliser des OLEDs avec une cathode Ag:WO₃ aussi performante électriquement que des OLEDs avec des

cathodes standards pour ces gammes de tensions, contrairement à ce que semblaient montrer les travaux de Park et al. dans leur étude sur les mêmes gammes de tensions, des cathodes cermet Ag:MoO₃ et Ag:WO₃ [4]. Cependant, la caractéristique IV de l'OLED avec une cathode de cermet 50% est moins bonne que les deux autres dispositifs. Cela est cohérent avec l'étude électrique et morphologique présentée au début du chapitre. Pour un ratio d'Ag inférieur à 70%, les contacts entre les nanocristaux d'Ag ne sont plus suffisamment bons pour assurer une bonne injection des charges.

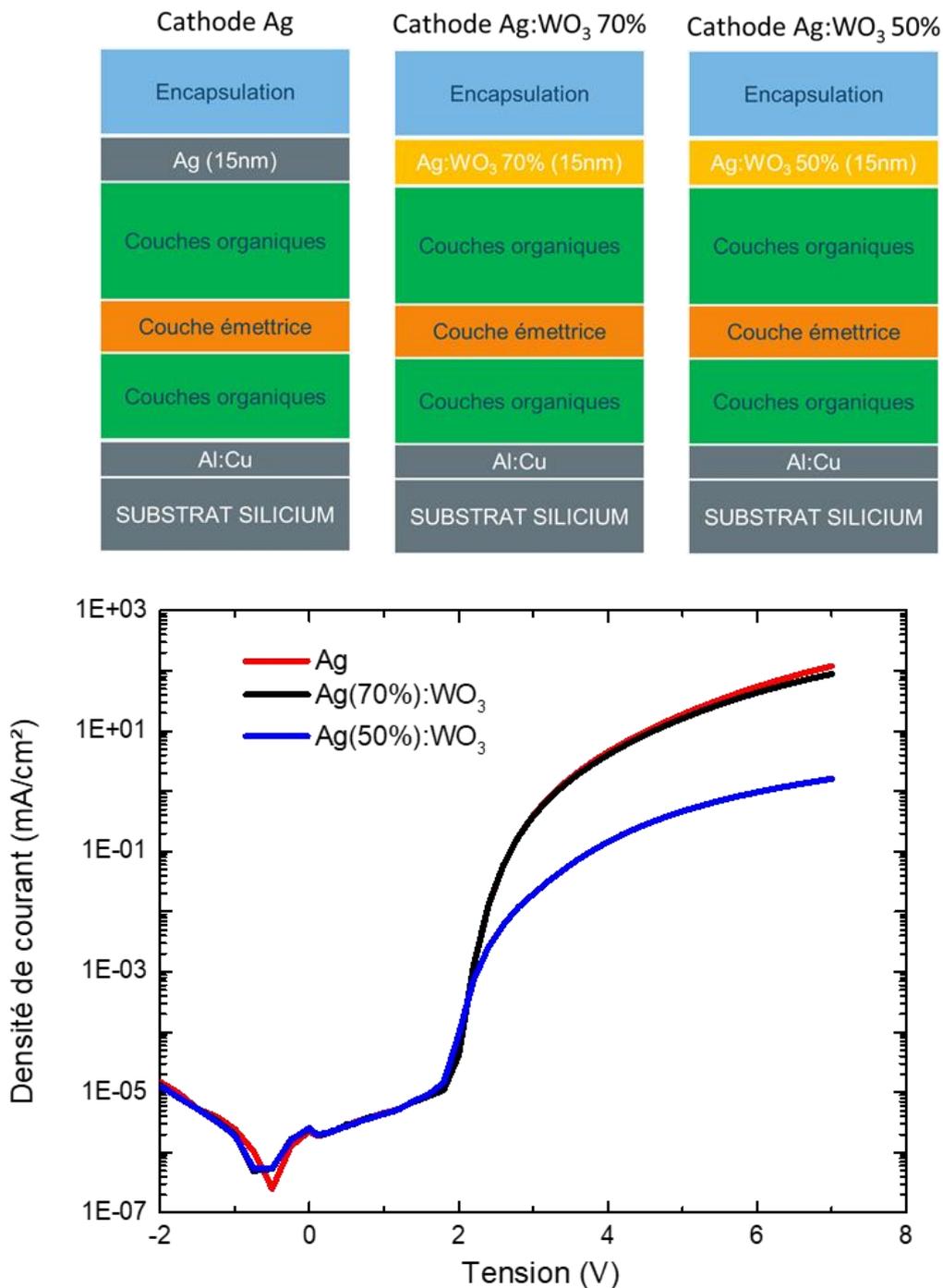


Figure 4-18 : Structures des OLEDs avec cathode Ag, cermet 70% ou cermet 50% et leurs caractéristiques IV mesurées à l'aide du banc de mesure courant/luminance/tension (cf. chapitre 2)

La Figure 4-19 présente les spectres de réflectivité des trois structures mesurées sous illumination blanche (cf. chapitre 2). Elles sont comparées au spectre de photoluminescence (PL) normalisée du matériau émetteur constituant la couche émettrice des OLEDs. La réflectivité du dispositif de référence est optimisée pour être minimale à la longueur d'onde d'émission de l'émetteur (525nm) afin que la lumière émise soit la moins piégée possible dans la structure. Cependant, le fort effet cavité induit par la cathode métallique pure implique que la réflexion de l'OLED est environ égale à 80% en dehors de la plage 450 nm-600 nm. Dans le cas des OLEDs avec cathode Ag:WO₃, l'absorption de la lumière ambiante par résonance plasmonique des nanocristaux d'Ag permet de limiter fortement la réflectivité des OLEDs. Pour la cathode avec un ratio de 70% d'Ag, la réflectivité est inférieure à 0,07 au-dessus de 550 nm. Pour celle avec un ratio de 50%, elle est inférieure à 0,02 au-dessus de 550 nm et atteint même une valeur minimale de 2×10^{-3} à 600 nm.

L'impact du cermet sur la réflexion des dispositifs est plus important que ce qui était prévu par la simulation (cf. partie 2.1). Cependant, dans le paragraphe 1.3.2 nous avons mis en lumière le fait que l'absorption du cermet seul était sous-estimée par la simulation. Ce décalage entre simulation et expérimentation que l'on peut observer en comparant la Figure 4-17 et la Figure 4-19 pouvait donc être attendu.

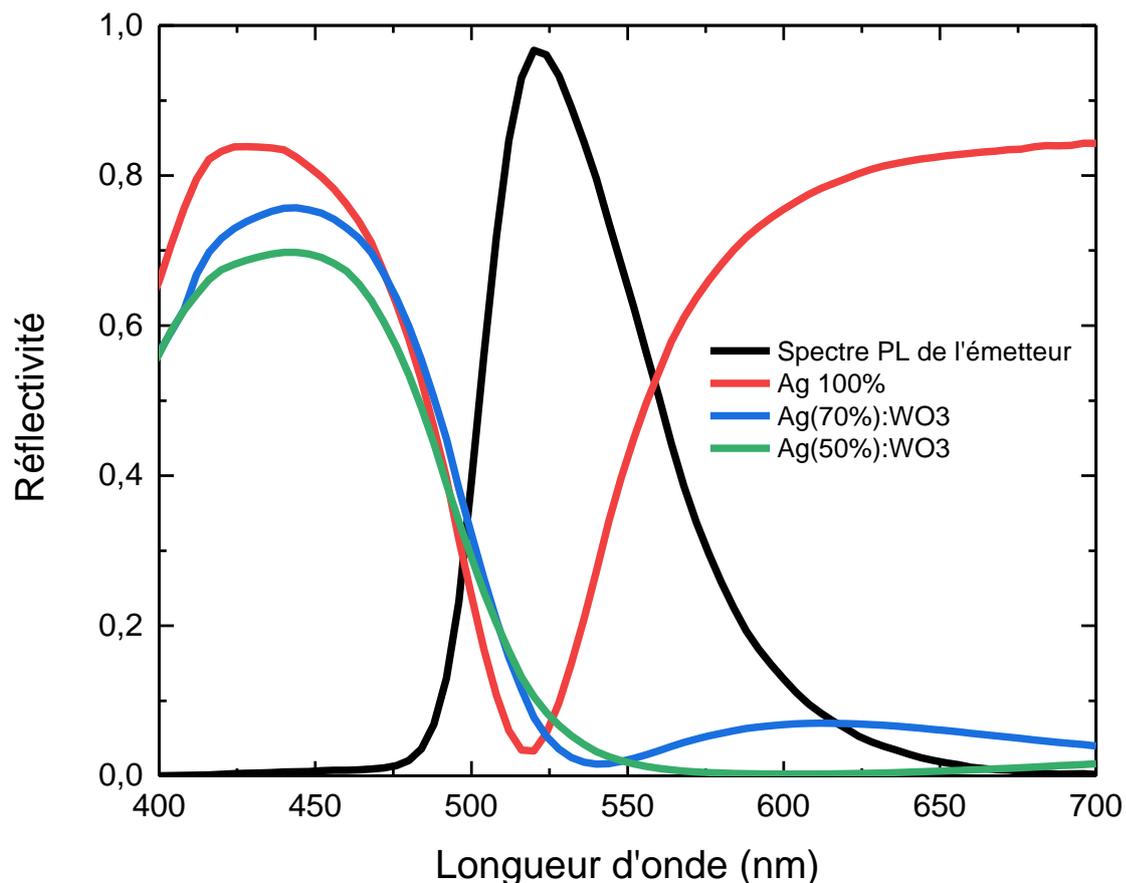


Figure 4-19 : Spectre de réflectivité des trois structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cermet 70% ou cermet 50%) comparé au spectre PL de l'émetteur

La Figure 4-20 donne les efficacités et les luminances des trois dispositifs en fonction de la tension. À 4V, l'OLED de référence a une luminance de 1061 cd/m² contre 414 cd/m² pour l'OLED cermet 70% et 7 cd/m² pour l'OLED cermet 50%. L'efficacité permet d'observer l'impact purement optique du cermet en se détachant de la dépendance à l'injection électrique. L'OLED de référence a une efficacité de 23,5 cd/A à 4V contre 10,3 cd/A pour l'OLED avec une cathode cermet dopée à 70%. L'OLED avec le cermet dopé à 50% atteint 4,6 cd/A à 5V. Comme expliqué précédemment, l'absorption des nanocristaux d'Ag a également un effet sur la lumière émise par l'OLED, ce qui explique cette baisse d'efficacité.

En résumé, cette étude nous a permis de conclure qu'il est possible d'utiliser le cermet en tant que cathode. Pour un ratio d'Ag de 70%, les propriétés électriques sont suffisamment bonnes pour ne pas impacter la caractéristique IV de l'OLED. De plus, les propriétés absorbantes des nanocristaux permettent également une forte diminution de la réflexion de la lumière ambiante. Cependant, l'efficacité de l'OLED est fortement impactée par l'ajout de cermet. Afin de savoir si l'utilisation du cermet est bénéfique ou non au dispositif OLED, nous allons maintenant calculer le contraste de ces structures.

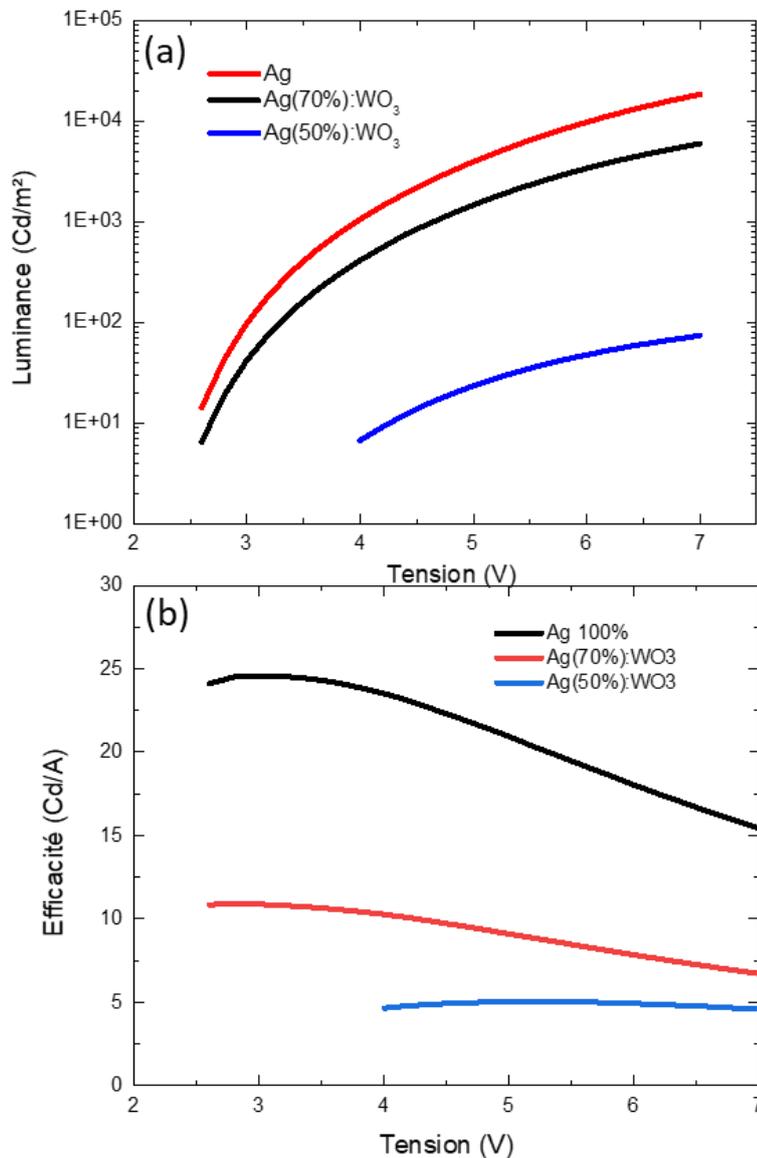


Figure 4-20 : Efficacité (a) et Luminance (b) des trois structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cermet 70% ou cermet 50%) en fonction de la tension.

4.2.3 Calcul du contraste des dispositifs OLEDs

Le contraste C , défini dans le chapitre 1, a été calculé pour le dispositif de référence ainsi que pour les dispositifs avec une cathode cermet 50% et 70%. La Figure 4-21-a décrit la variation du contraste en fonction de la luminance ambiante. On observe que le dispositif avec une cathode cermet Ag:WO₃ dopé à 70% d'Ag a un meilleur contraste que l'OLED de référence. Cela signifie que l'effet anti-rélecteur du cermet à 70% compense la perte de luminosité due à l'absorption des nanocristaux d'argent. L'utilisation de cette cathode a donc un effet positif sur les performances de l'OLED.

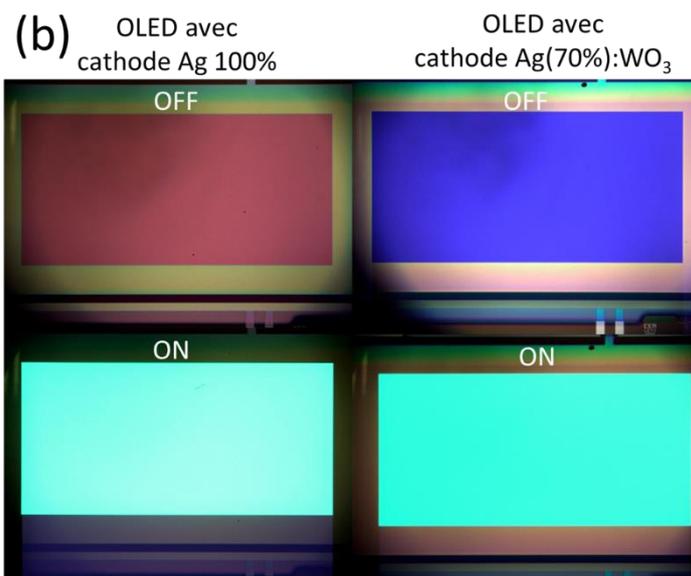
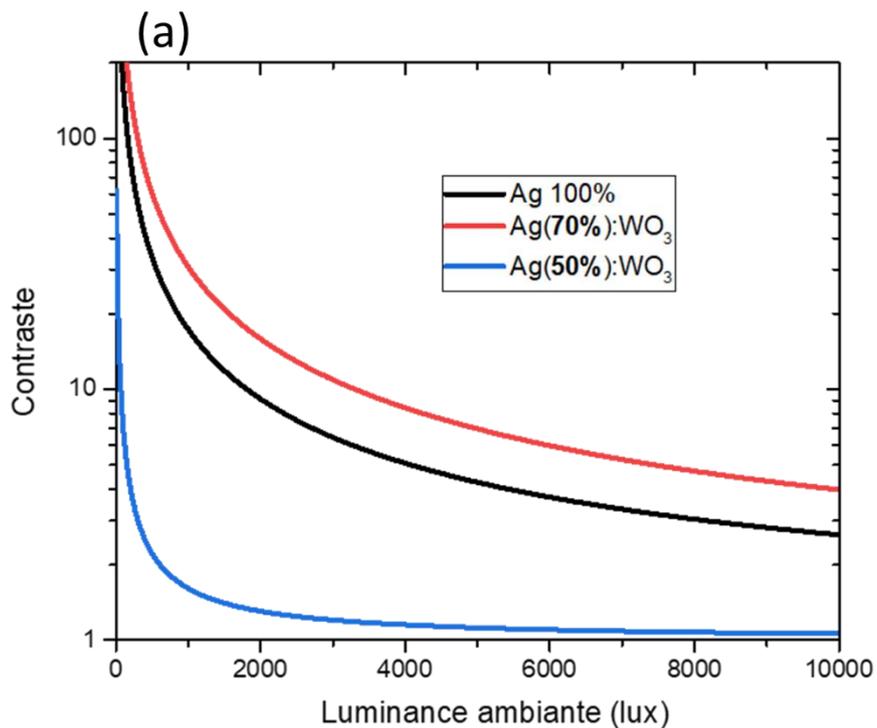


Figure 4-21 : (a) Contraste des trois structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cermet 70% ou cermet 50%) en fonction de la luminance ambiante et (b) photographie sous microscope des OLEDs avec cathode Ag 100% ou Ag(70%):WO₃

Pour une luminance ambiante de 140 lux, le contraste passe de 117,5 pour l'OLED de référence à 213,7 pour l'OLED avec la cathode cermet 70%, soit une augmentation de 80%. L'écart diminue entre ces deux dispositifs pour des luminances ambiantes plus importantes, mais on observe néanmoins une augmentation de 77% à 1000 lux et de 51% à 10 000 lux. Le contraste de l'OLED possédant une cathode cermet dopée à 50% en Ag est quant à lui très faible. À ce dopage d'argent, l'effet anti-rélecteur du cermet ne suffit plus à compenser la perte de luminance par absorption des nanocristaux d'argent.

La Figure 4-21-b donne l'aspect des OLEDs avec cathode Ag 100% ou cathode cermet Ag(70%):WO₃. La coloration bleue de l'OLED cermet éteinte est due à la forte absorption du cermet dans le vert et le rouge. Seul le bleu est réfléchi par l'OLED. En comparant les OLEDs allumées, il est possible d'observer une différence de réflectivité. La blancheur au centre de l'OLED sans cermet est la réflexion de la lampe du microscope. Cette réflexion n'est pas visible sur l'OLED avec cathode cermet. Cette observation, bien que non quantitative, permet de se rendre compte visuellement de l'impact du cermet sur le contraste du dispositif.

4.2.4 Durée de vie du cermet et des dispositifs OLEDs

Il est nécessaire que les dispositifs soient suffisamment résistants dans le temps pour l'intégration en dispositif commercialisable. Les principaux facteurs de vieillissement sont décrits en détail dans le chapitre 1. Dans l'étude présentée ici, nous montrerons que la durée de vie des dispositifs OLEDs n'est pas réduite par l'intégration du cermet en tant que cathode.

4.2.4.1 Le vieillissement des OLEDs avec cermet

Des OLEDs ont subi un vieillissement en fonctionnement afin d'observer comment se comporte le dispositif dans le temps en fonction de sa cathode. La méthode de mesure est présentée dans le chapitre 2 : un courant constant est imposé aux dispositifs et l'évolution de leur luminance et de leur tension en fonction du temps est mesurée.

La Figure 4-22 présente les résultats de l'étude pour des OLEDs avec cathode Ag ou cermet 70%. Dans cette expérience, la luminance initiale des OLEDs est imposée à 10 000 cd/m². L'OLED avec cermet 70% atteint son temps de demi-vie T₅₀ au bout de 5 h contre 86 h pour l'OLED de référence. Cette différence est due au fait qu'à courant équivalent, l'OLED avec une cathode cermet a une luminance plus faible que l'OLED de référence. Pour que les deux OLEDs émettent à la même luminance, il a été nécessaire d'imposer un courant de 58 mA/cm² à l'OLED avec cermet contre un courant de 17 mA/cm² à l'OLED de référence. Cela a précipité la dégradation de l'OLED avec cermet.

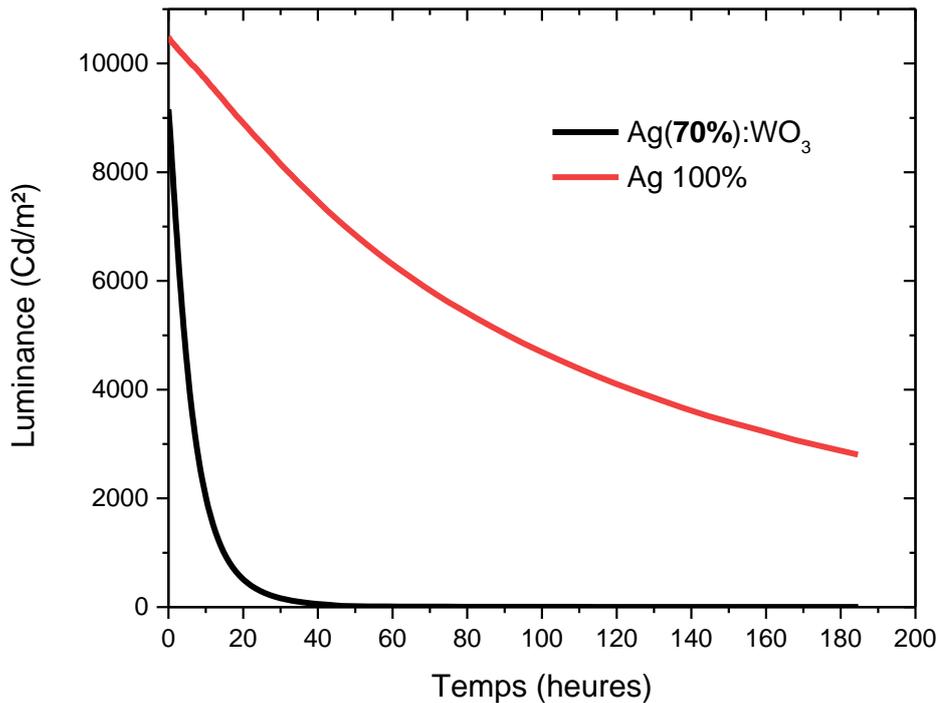


Figure 4-22 : Évolution de la luminance de l'OLED de référence et de l'OLED avec cathode cermet 70%, pour une luminance initiale de 10 000 cd/m² et une densité de courant fixé à 58 mA/cm² pour l'OLED cermet et 17 mA/cm² pour l'OLED de référence

Afin d'observer le vieillissement sous des contraintes électriques similaires, la durée de vie a été étudiée pour un même courant initial. Trois densités de courants différentes ont été testées afin d'observer comment les OLEDs se comportent à bas, moyen ou fort courant. Le fait d'étudier plusieurs densités permet également de calculer le facteur d'accélération n de chaque OLED (cf. chapitre 2). Les valeurs de L_0 , T_{50} ainsi que le calcul des n est résumé dans le Tableau 4-4, le détail du calcul du facteur d'accélération est donné en Figure 4-23.

La première densité de courant testée est 9,5 mA/cm². L'évolution de la luminance avec le temps est donnée Figure 4-24-a-d. L'OLED cermet possède une luminance initiale L_0 de 808 cd/m² contre 1865 cd/m² pour l'OLED de référence. Les deux dispositifs atteignent T_{50} respectivement au bout de 1 407 h et 1 118 h. L'OLED cermet étudiée ici permet donc d'améliorer T_{50} de 26%. Cette amélioration est peut-être due à une limitation de l'électromigration de l'Ag contenu dans la cathode [13]. Plus de détails sur cette hypothèse seront développés dans la partie suivante (4.2.4.2).

	I = 9,5 mA/cm ²		I = 75,5 mA/cm ²		I = 214 mA/cm ²		Facteur d'accélération
	L ₀	T ₅₀	L ₀	T ₅₀	L ₀	T ₅₀	
OLED de référence	1 865	1 118	13 065	74	35 007	11	1,87
OLED avec cermet 70%	808	1 407	5 318	78	10 205	9,5	1,55

Tableau 4-4 : Résumé des valeurs de luminances initiales L_0 et de temps de demi-vie T_{50} des OLEDs avec cathodes Ag ou cermet 70% pour trois densités de courant : $I = 9,5 \text{ mA/cm}^2$, $I = 75,5 \text{ mA/cm}^2$ & $I = 214 \text{ mA/cm}^2$. Le résultat du calcul du facteur d'accélération est également reporté.

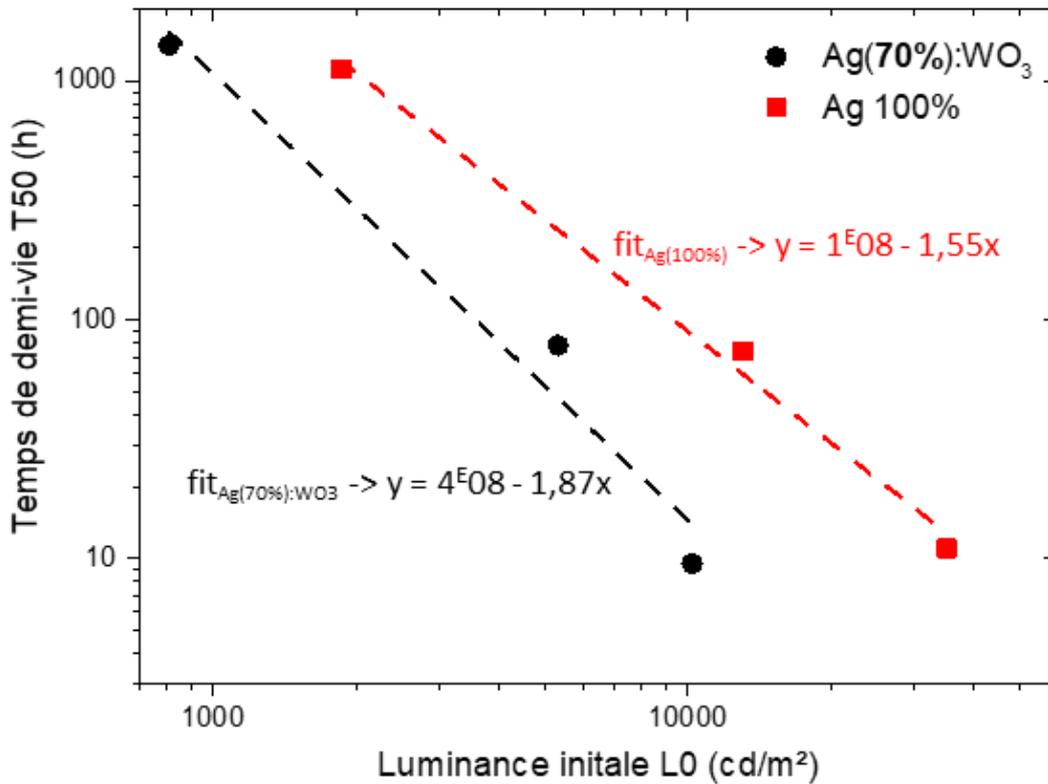


Figure 4-23 : temps de demi-vie des OLEDs de références ou cermet 70% en fonction de la luminance initiale des dispositifs et calculs du facteur d'accélération à l'aide de fit linéaire de la formule présenté en chapitre 2.

La même étude est menée à une densité de courant de 75.5 mA/cm². Les luminances initiales de l'OLED cermet et de l'OLED de référence sont respectivement de 5 318 cd/m² et 13 065 cd/m². La Figure 4-24-b-e présente les résultats obtenus. Dans le cas de cette étude, le cermet ne modifie pas significativement la durée de vie de l'OLED. En effet le T₅₀ de l'OLED cermet et de l'OLED de référence sont respectivement de 78h et 74h, soit une différence de 5%, ce qui n'est pas significatif compte tenu de la précision du banc de mesure.

Enfin, une dernière étude à forte densité de courant (214 mA/cm²) est présentée en Figure 4-24-c et en Figure 4-24-f. Les luminances initiales de l'OLED cermet et de l'OLED de référence sont respectivement de 10 205 cd/m² et 35 007 cd/m². Dans cette configuration, le T₅₀ de l'OLED cermet atteint 9,5 h contre 11 h pour celui de l'OLED de référence. La baisse de T₅₀ est de 14%.

Pour résumer, le cermet améliore le T₅₀ des OLEDs pour une faible densité de courant de 9,5 mA/cm², mais cette augmentation disparaît lorsque la densité de courant augmente. Pour 214 mA/cm², l'impact du cermet devient même négatif pour la durée de vie de l'OLED.

Notre hypothèse pour expliquer ce résultat est la suivante : il existe en effet un impact positif du cermet sur la stabilité de la cathode, il limite l'électromigration de l'Ag. Cependant, un autre phénomène entre en jeu lorsque la densité de courant augmente, qui compense cette amélioration de la durée de vie. Ce phénomène est dû aux différences de tensions entre les dispositifs. Pour en comprendre l'origine, il faut se pencher sur la Figure 4-18 qui présente les caractéristiques IV des dispositifs. Il est possible d'observer que l'OLED cermet 70% et l'OLED

de référence ont des caractéristiques IV très proches l'une de l'autre. Cependant lorsque la tension dépasse 5V, un écart se creuse entre la densité de courant du cermet et de l'OLED de référence. Cela correspond à la différence d'injection électrique entre la cathode d'Ag pur et le cermet.

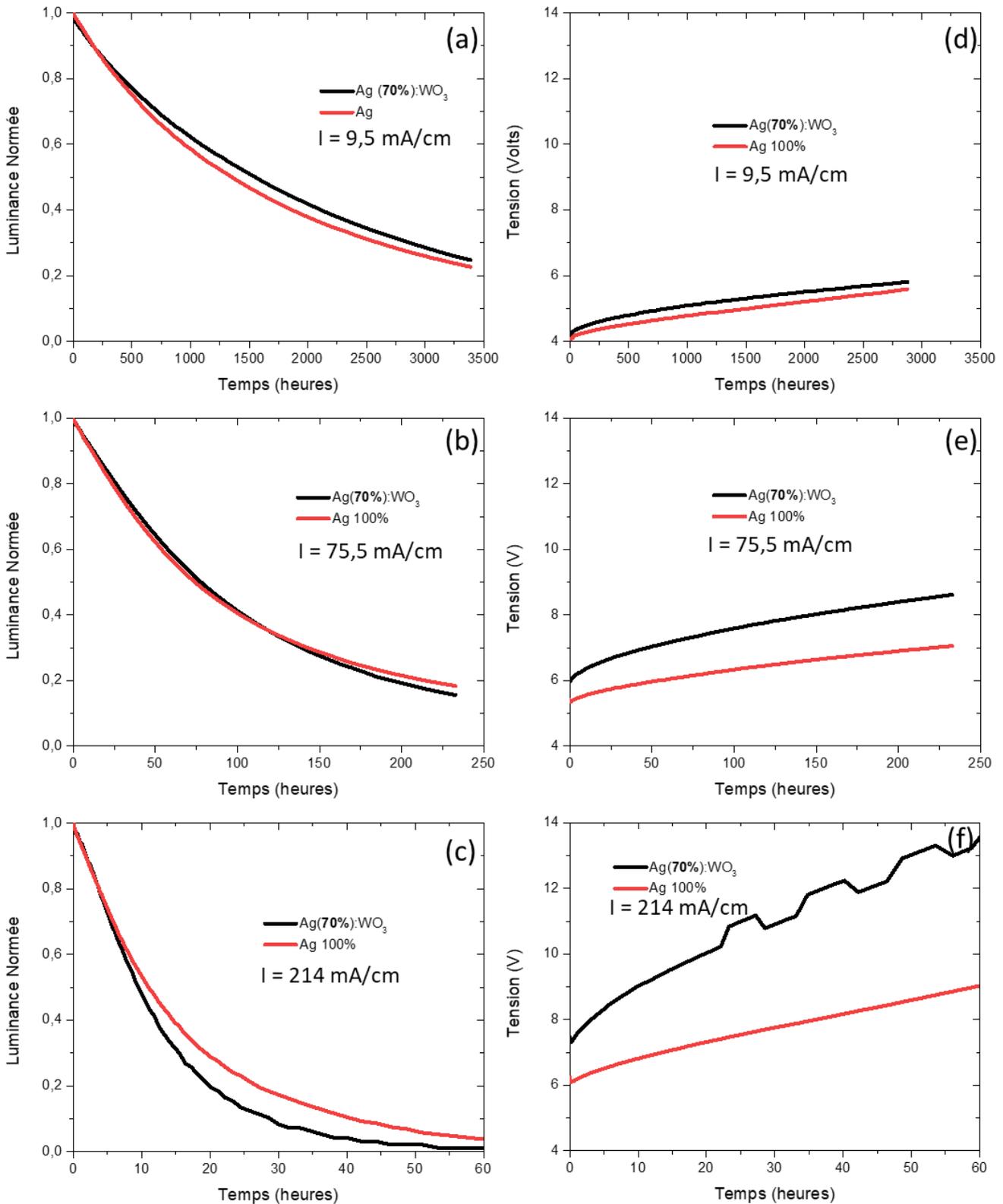


Figure 4-24 : Étude de la luminance à 9,5 mA/cm (a), 75,5 mA/cm (b) et 214 mA/cm (c) et la tension à 9,5 mA/cm (d), 75,5 mA/cm (e) et 214 mA/cm (f) des OLEDs avec cathode Ag et cathode cermet 70%.

Si cet écart n'était pas significatif pour l'étude des caractéristiques IVL (cf. partie 4.2.2), il a une importance pour comprendre le vieillissement des dispositifs. La différence en tension entre l'OLED de référence et l'OLED cermet à T₀ est donnée Tableau 4-5. Pour une densité de courant de 9,5 mA/cm², l'écart entre la tension de l'OLED de référence et l'OLED cermet est de 0,1 V. Pour 75,5 mA/cm² et pour 214 mA/cm² l'écart est respectivement de 0,6 V et 1,24 V. Lorsque la densité de courant augmente, l'OLED cermet sera donc soumis à une plus forte tension que l'OLED de référence, ce qui explique selon nous pourquoi les performances de vieillissement des OLEDs cermet sont moins bonnes à haut courant que les OLEDs de références.

Densité de courant (mA/cm ²)	Différence de tension à T ₀ Entre OLED de référence & OLED cermet	Dérive en tension OLED de Référence	Dérive en tension OLED cermet
9,5	0,1 V	29%	19%
75,5	0,6 V	22%	13%
214	1,24 V	20%	10%

Tableau 4-5 : Différence de tension à T₀ et dérive en tension de l'OLED de référence et de l'OLED cermet pour les densités de courant de 9,5 ; 75,5 et 214 mA/cm²

Cela a également des répercussions sur le vieillissement en tension des dispositifs. Lors de l'étude de l'évolution de la luminance avec le temps, les tensions des dispositifs ont également été mesurées et sont données en Figure 4-24. Afin d'évaluer la dérive en tension des OLEDs, on s'intéresse à la différence entre la tension initiale et la tension à T₅₀. Les dérives en tensions pour les trois densités de courant testés sont résumées en Tableau 4-5.

Pour une densité de courant de 9,5 mA/cm², les dérives de tension pour l'OLED cermet et celle de référence sont respectivement de 29% et 19%. Pour 75,5 mA/cm², les dérives de tension pour l'OLED cermet et celle de référence sont respectivement de 22% et 13%. Et pour 214 mA/cm², les dérives de courant pour l'OLED cermet et celle de référence sont respectivement de 20% et 10%. Cela signifie qu'à une densité de courant de 9,5 mA/cm², le cermet augmente la dérive en tension de 52%, contre 69% à 75,5 mA/cm² et 100% à 214 mA/cm². Afin de mieux comprendre les processus de vieillissement impliqués dans la dégradation de l'OLED avec le temps, nous avons réalisé une étude TOF-SIMS sur des OLEDs vieilles et non vieilles.

4.2.4.2 Étude TOF-SIMS d'OLEDs vieilles et non vieilles

La technique dite de TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique de mesure présentée dans le chapitre 2 qui consiste à pulvériser une surface avec un faisceau ionique, puis à analyser les ions secondaires qui émanent de la pulvérisation. De

cette façon, il est possible de remonter à la composition de la couche pulvérisée. En utilisant cette méthode sur une OLED, on obtient un profil de l'empilement. La Figure 4-25-a donne les résultats de l'étude TOF-SIMS d'une OLED de référence non vieillie, comparée à celle d'une OLED de référence vieillie pendant 800 h sous une densité de courant constante de 15,4 mA/cm². La présence de quatre éléments a été étudiée : le silicium, le carbone, l'argent et l'aluminium. Leur intensité de détection est normalisée sur leur maximum afin d'être comparable les unes aux autres.

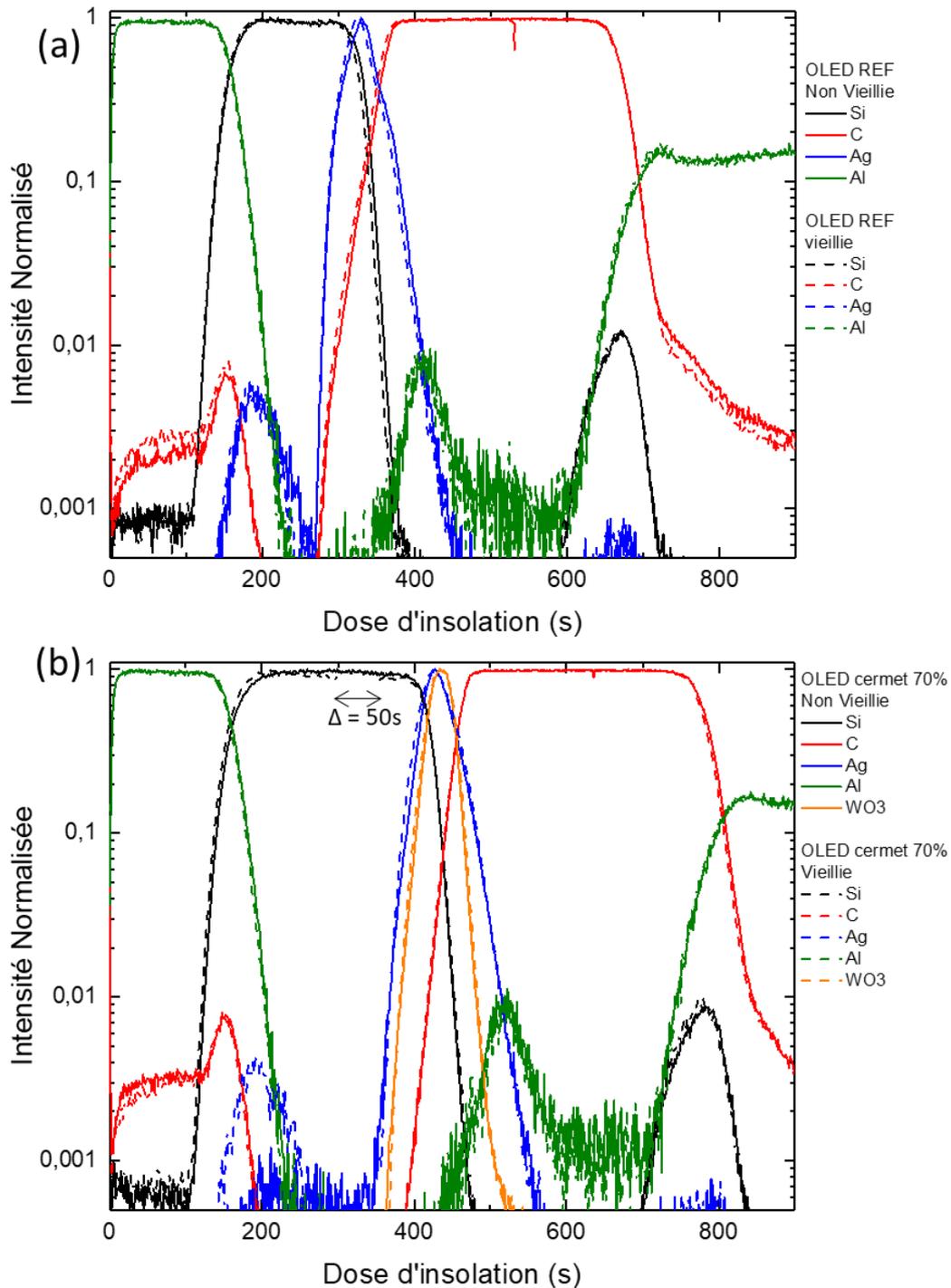


Figure 4-25 : Étude TOF-SIMS (a) d'une OLED de référence vieillie ou non vieillie et (b) d'une OLED cermet 70% vieillie ou non vieillie

- Pour une dose d'insolation entre 0 et 150 secondes, l'élément le plus présent est l'Al correspondant à la couche d'encapsulation d'Al₂O₃ déposé par ALD.
- Entre 150 et 250 secondes, le Si de la couche d'encapsulation de SiO devient majoritaire.
- On observe également un pic de carbone à l'interface entre le SiO et l'Al₂O₃. Il correspond probablement à la contamination organique que subit l'empilement lorsque le wafer est transféré depuis le bâti d'évaporation thermique jusqu'à celui d'ALD. Cette contamination est sûrement la cause des traces de carbone présentes dans la couche d'Al₂O₃.
- La cathode d'Ag est visible autour de 375 secondes, mais on observe un premier pic d'Ag à 200 secondes qui est probablement dû à l'électromigration de l'Ag à travers le SiO. S'il y a une électromigration, elle s'effectue rapidement après le dépôt puisque l'OLED non vieillie exhibe la même intensité d'Ag à l'interface Al₂O₃/SiO que l'OLED vieillie.
- Le carbone devient ensuite majoritaire ce qui correspond aux couches organiques, le pic d'aluminium à 400 secondes correspond à la couche d'Alq₃.
- Puis apparaît enfin l'anode d'Al:Cu.

L'impact du vieillissement sur l'OLED de référence ne semble pas être visible dans cette étude. Dans le cas de l'OLED avec cermet 70%, le profil TOF-SIMS est similaire à deux différences près. La première est que la couche de SiO vieillie a été pulvérisée plus rapidement que la couche de SiO non vieillie ($\Delta = 50$ secondes). Cela a eu pour conséquence de décaler les deux profils à partir de la couche de SiO. La comparaison des deux structures était donc difficile, c'est pour cette raison que le spectre de l'OLED cermet vieillie est décalée de 50 secondes vers la droite à partir de la couche de SiO dans la Figure 4-25-b. La figure originale est donnée en Annexe 4.1. Il est possible que le cermet ait interagi avec le SiO lors du vieillissement et l'ait rendu plus poreux, ce qui expliquerait la différence de temps de pulvérisation.

La seconde différence concerne le pic d'Ag à l'interface entre le SiO et l'Al₂O₃. On peut remarquer que s'il est présent après vieillissement, il est beaucoup plus faible sans vieillissement. Il semble possible que le WO₃ dans la cathode ralentisse le processus d'électromigration de l'Ag en modifiant l'interface de la cathode avec la couche de SiO. Cette hypothèse est compatible avec celle proposée dans la partie précédente : le cermet semble ralentir le vieillissement de l'OLED pour des faibles densités de courants (pour rappel : 15,4 mA/cm² dans ce cas).

Le cermet aurait donc un impact positif du cermet sur la stabilité de la cathode qui correspond à une limitation de l'électromigration de l'Ag. Cependant ce ralentissement est partiel et disparaît lorsque le dispositif est soumis à de forts courants. Si cette interprétation reste encore seulement une hypothèse, il serait intéressant de conforter ces résultats par d'autres expérimentations.

4.3 LES OLEDs bicouches Métal / Cermet

Dans la partie précédente, nous avons montré que l'utilisation d'une cathode cermet avec un ratio de 70% d'Ag permet d'améliorer le contraste de l'OLED tout en conservant une bonne caractéristique électrique. Cependant nous avons également pu observer que le maximum d'absorption par résonance plasmonique du cermet était atteint pour un ratio d'Ag de 50%. Lorsque l'on réalise un dispositif avec cette composition de cermet, la réflectivité de l'empilement est inférieure à 0,7 sur la gamme 550-700 nm. La faible réflectivité de ces cathodes pourrait être intéressante, mais la caractéristique électrique du cermet 50% est limitée et empêche l'OLED cermet 50% de fonctionner efficacement. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier une cathode bicouche métal/cermet (MC) avec un ratio d'Ag de 50%, afin de profiter de la forte absorption du cermet 50% tout en compensant sa faible injection électrique par l'ajout d'une couche d'Ag. La structure optimale sera d'abord définie par la simulation puis réalisée expérimentalement.

4.3.1 Étude de l'OLED avec cathode Métal/Cermet par la simulation

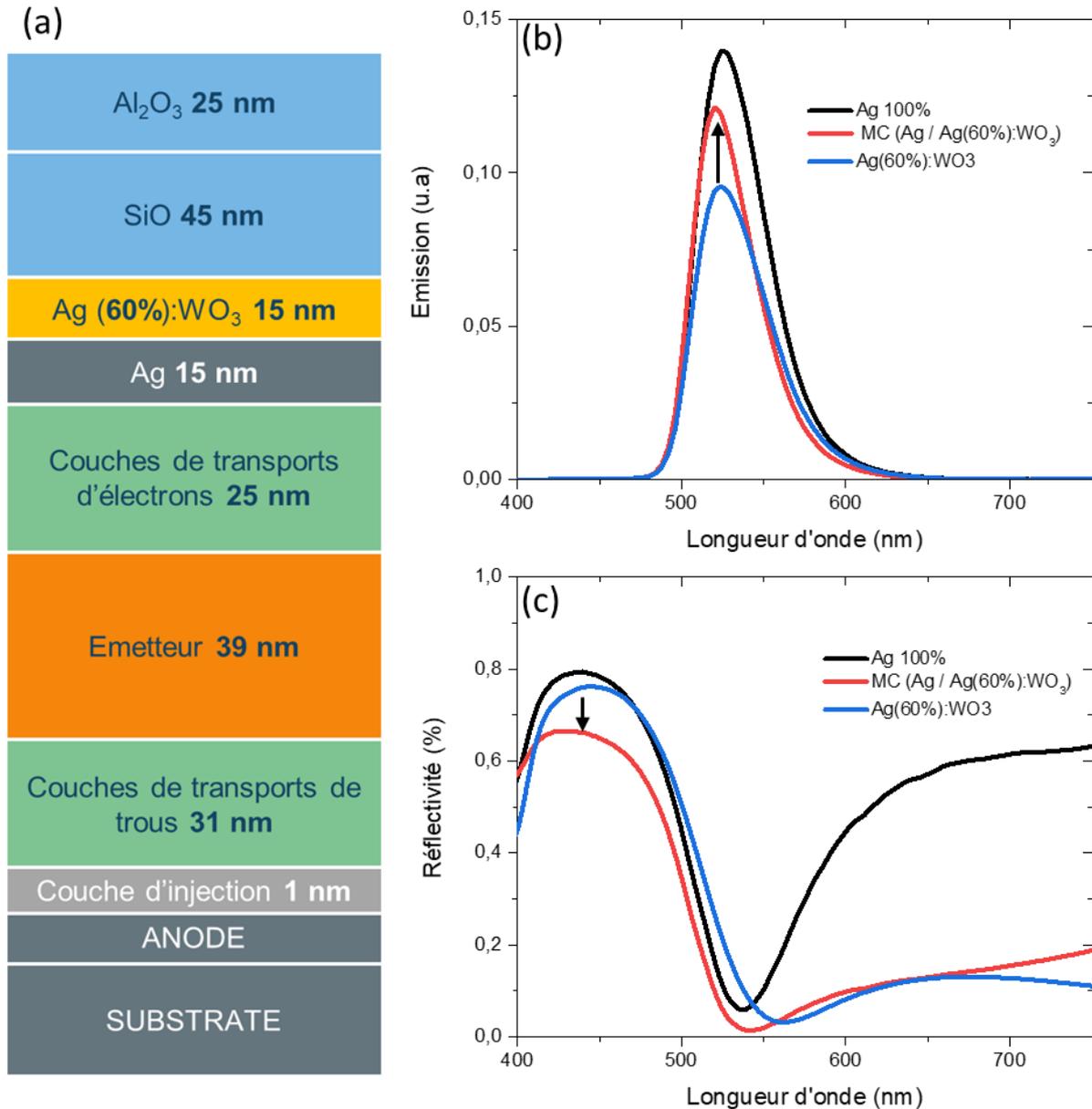
La structure de l'OLED MC est donnée en Figure 4-26-a. Les épaisseurs de la cathode d'Ag et de la couche de SiO ont été optimisées à l'aide du logiciel Setfos de la même manière que précédemment. Des épaisseurs de 15 nm pour l'Ag et de 45 nm pour le SiO ont été choisies. Les détails de cette étude sont donnés en Annexe 2. L'épaisseur de la couche de cermet a été fixée à 15 nm afin que les propriétés électriques et optiques du cermet soient comparables à ceux de l'étude précédente des OLEDs avec une cathode de cermet seul.

Remarque : Il est à noter que nous ne possédons pas les indices optiques du cermet 50%. Les simulations de la Figure 4-26 ont donc été réalisées pour un ratio d'Ag de 60%. Nous considérons que les résultats seront suffisamment proche de ceux obtenus avec un ratio d'Ag de 50%. La partie expérimentale suivante sera par contre bien réalisée avec pour des OLEDs avec un ratio d'Ag de 50%.

La Figure 4-26-b compare l'émission normale d'une OLED de référence et d'une OLED avec cathode MC 60%, obtenue par la simulation. La simulation d'une OLED avec cermet seul à 60% calculée dans la partie 4.2.1 est également ajoutée en tant qu'élément de comparaison. On observe que l'émission de l'OLED est améliorée lorsque l'on ajoute une couche d'Ag en dessous du cermet. La création d'une cavité permet d'augmenter l'extraction à la longueur d'onde d'accord de la cavité.

La réflectivité du dispositif est également modifiée (cf. Figure 4-26-c). Entre 500 nm et 800 nm, la simulation prévoit que l'OLED MC 60% aura une réflectivité similaire au dispositif avec une cathode de cermet seul. Cela signifie que l'absorption des nanoparticules est suffisante pour compenser la réflectivité due à la couche d'Ag supplémentaire. Si l'on s'intéresse à la réflectivité de l'OLED MC 60% pour des longueurs d'onde inférieures à 520 nm, on observe que l'utilisation d'une cathode métal/cermet permet de diminuer significativement la réflectivité du dispositif qui passe de 0,80 pour la référence à 0,66 pour l'OLED MC 60%, à une

longueur d'onde de 430 nm. Notre hypothèse concernant ce phénomène est que l'ajout de la couche d'Ag dans le système crée des réflexions multiples au sein du système et que par conséquent la lumière ambiante doit traverser plusieurs fois la couche de cermet avant d'être réfléchi vers l'extérieur. Ce qui conduit à une augmentation de l'impact de l'absorption des nanocristaux d'Ag.



Il est possible de conclure d'après ses simulations que l'ajout d'une couche d'Ag en complément permet de créer une cavité optique qui devrait non seulement permettre d'améliorer l'émission de lumière par interférence constructive, mais également de diminuer la réflectivité de l'OLED dans les longueurs d'onde inférieures à 500 nm en forçant la lumière à effectuer plusieurs passages dans le cermet. En plus des probables améliorations électriques qui vont découler de l'ajout d'Ag dans la cathode, l'utilisation d'une structure CM devrait donc être bénéfique aux propriétés optiques de l'OLED. Dans la suite, nous avons exploré cette piste en réalisant des dispositifs expérimentaux OLEDs avec cathode MC.

4.3.2 Étude expérimentale de l'OLED avec cathode Métal / Cermet

Les deux structures OLEDs réalisées sont présentées en Figure 4-27. La première est l'OLED de référence avec une cathode Ag standard, définie dans la partie 4.2. La deuxième est l'OLED possédant une cathode MC 50%, définie dans la partie précédente. La Figure 4-27 donne l'évolution du courant de l'OLED en fonction de la tension. On observe que l'OLED MC 50% a les mêmes propriétés d'injections électriques que l'OLED de référence. Ce résultat est cohérent avec le fait que les deux cathodes possèdent 15 nm d'Ag pur.

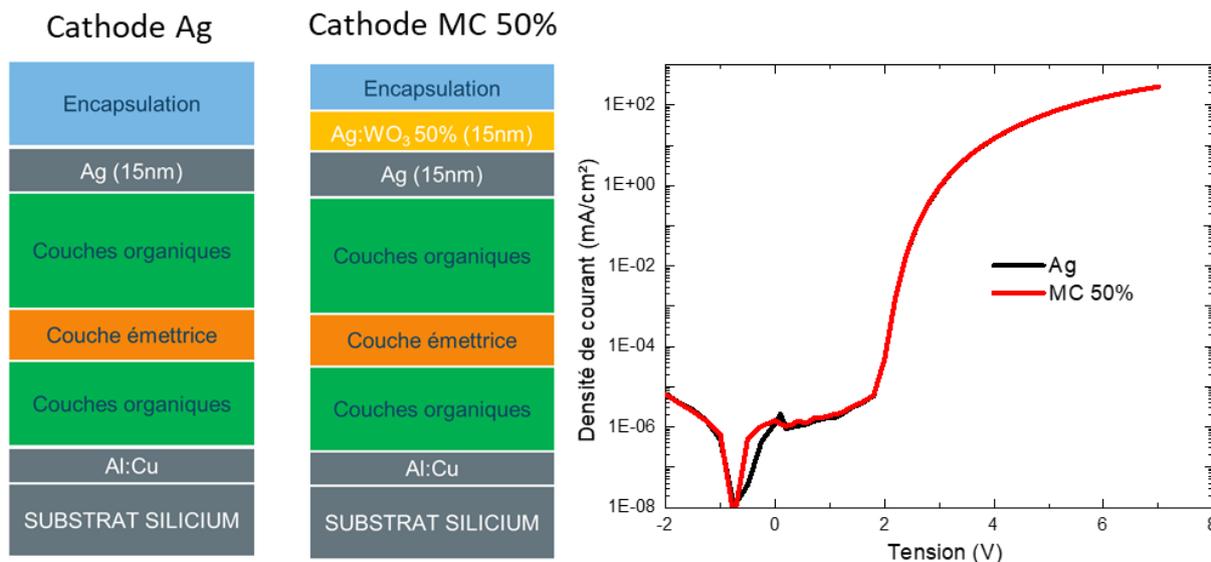


Figure 4-27 : Structures des OLEDs de référence avec cathode Ag et OLED avec cathode MC 50% réalisées et caractéristiques IV correspondantes obtenus à l'aide du spectrophotomètre IVL.

L'objectif de cette nouvelle structure étant d'allier la conductivité électrique de l'Ag avec l'absorption du cermet, nous nous intéressons maintenant aux propriétés optiques de l'OLED MC 50%. La Figure 4-28 présente la réflectivité des deux structures OLEDs comparée au spectre de photoluminescence PL de l'émetteur. Il est à noter en premier lieu que les OLEDs réalisées n'ont pas une cavité centrée sur 525 nm comme c'était le cas dans la partie précédente. Cela est probablement dû à des erreurs d'épaisseurs déposées au cours de l'évaporation thermique de l'OLED. Il en résulte que l'OLED de référence de cette partie est moins efficace que l'OLED de référence de la partie précédente. Cependant, étant donné que l'OLED MC 50% et son OLED de référence ont été réalisées au cours du même procédé d'évaporation thermique, nous considérons que les propriétés de ces deux structures sont comparables.

Comme observé dans la partie précédente la réflectivité du dispositif de référence avoisine 80% en dehors de la plage 450-600 nm. Lorsque la couche de cermet 50% est ajoutée au-dessus de la cathode, la réflectivité diminue jusqu'à 0,12 en moyenne sur la plage de longueur d'onde 500 -700 nm. Cette diminution confirme l'effet anti-rélecteur du cermet bien qu'elle n'égale pas celle observée lors de l'étude de l'OLED avec une cathode en cermet seul avec un ratio d'Ag de 70%. Pour cette dernière structure, la réflectivité était inférieure à 0,07 sur cette

même plage de longueur d'onde. L'ajout de cermet ne permet donc pas de compenser complètement la réflectivité due à la cathode d'Ag.

Cependant cette structure a un avantage dans les longueurs d'onde inférieures à 500 nm. La Figure 4-28 confirme le résultat mis en lumière dans l'étude de simulation donnée en Figure 4-26-c. L'utilisation du bicouche MC 50% permet de diminuer la réflectivité de 0,76 à 0,53 au maximum de réflectivité dans cette gamme de longueurs d'onde (416 nm). On observe donc une diminution de 0,23 contre une diminution de 0,07 pour le passage de l'OLED de référence à l'OLED cermet 70% à 440 nm. Cet avantage dans les basses longueurs d'onde est probablement dû à une amplification de l'absorption du cermet grâce à la cavité créée entre la couche d'Ag et l'anode.

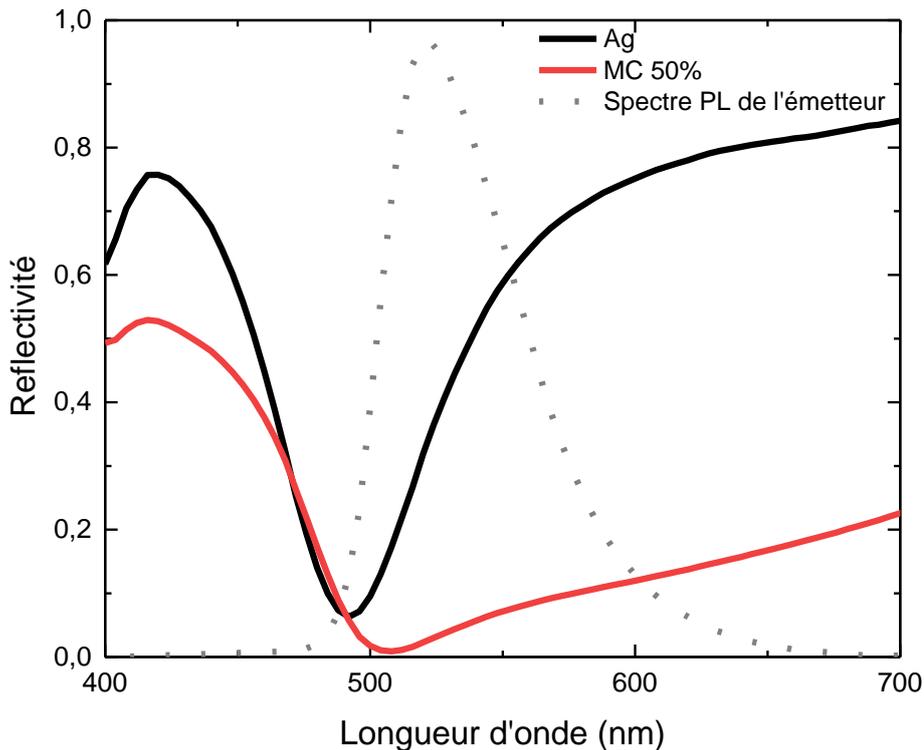


Figure 4-28 : Spectre de réflectivité des deux structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cathode MC 50%) comparé au spectre PL de l'émetteur

La Figure 4-29-a présente l'efficacité et la luminance des OLEDs en fonction de la tension. L'OLED de référence atteint une efficacité de 15,27 cd/A et une luminance de 2242 cd/m² à 4V contre 7,74 cd/A et 1145 cd/m² pour l'OLED MC 50%. L'efficacité de l'OLED MC 50% représente donc 50,7% de la valeur de l'OLED de référence. En comparaison, l'OLED cermet 70% étudiée dans la partie 4.2 atteignait seulement 44% de l'efficacité de son OLED de référence.

L'utilisation de la cathode MC 50% permet donc de s'approcher des caractéristiques de l'OLED de référence tout en conservant un effet anti-rélecteur marqué. Nous allons maintenant calculer le contraste de ce dispositif afin de déterminer s'il serait intéressant d'utiliser cette structure.

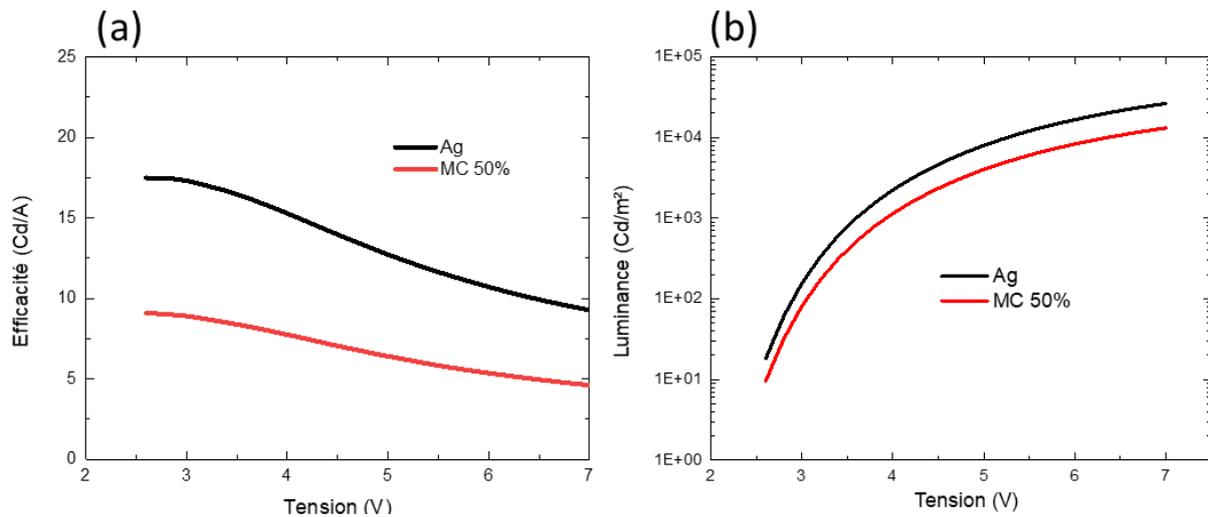


Figure 4-29 : Efficacité (a) et luminance (b) en fonction de la tension des deux structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cathode MC 50%)

4.3.3 Calcul du contraste des dispositifs OLEDs Métal / Cermet

Le contraste de l’OLED MC 50% et de l’OLED de référence ont été calculés de la même manière que dans la partie 4.2.3. Leur variation en fonction de la luminance ambiante est donnée en Figure 4-30. Pour une luminance ambiante de 140 lux, le contraste de l’OLED MC 50 % est de 286,5 et celui de l’OLED de référence est de 92,5. La structure MC 50 % permet donc une augmentation du contraste de 210 % contre une amélioration de 80 % pour l’OLED cermet 70 % seul par rapport à son OLED de référence. Pour des luminances ambiantes plus importantes, l’écart s’accroît pour atteindre une augmentation de 297 % à 1000 lux et de 219 % à 10 000 lux.

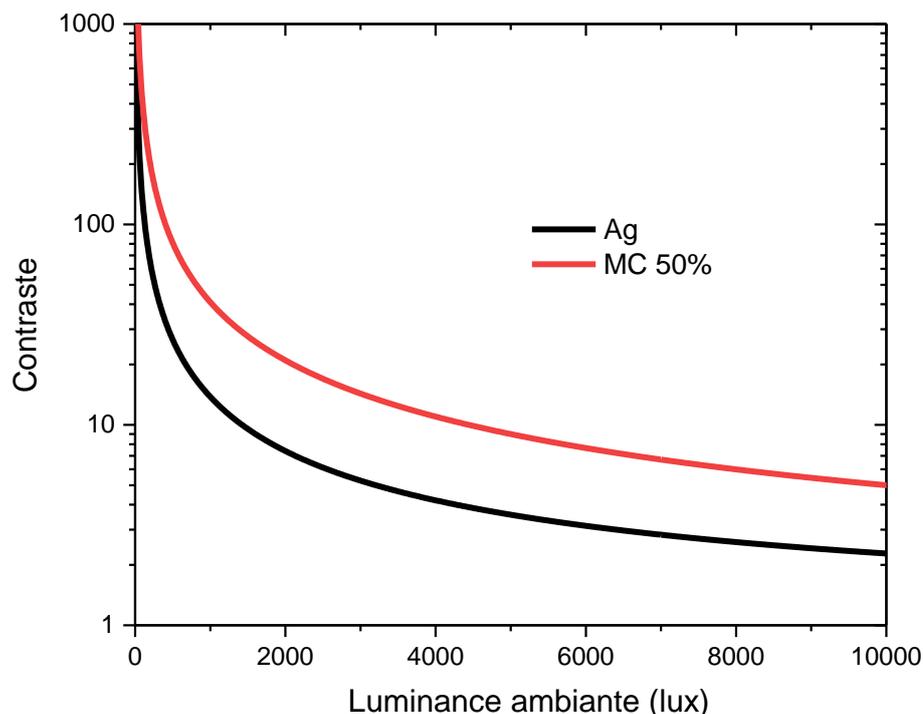


Figure 4-30 : Contraste des deux structures OLEDs étudiées (cathode Ag ou cathode MC 50%) en fonction de la luminance ambiante

Au vu de ces résultats, l'utilisation d'une cathode MC 50% semble particulièrement intéressante pour réduire le contraste d'une OLED top-émission. Cette forte amélioration du contraste est due à l'ajout de la couche d'Ag qui permet d'améliorer plusieurs paramètres. Elle permet tout d'abord d'assurer une bonne injection électrique et donc d'utiliser un cermet dopé à 50% en Ag qui est le ratio pour lequel l'absorption optique des nanocristaux est la plus forte. La cathode d'Ag crée également une cavité optique qui renforce l'émission à une longueur d'onde précise et qui augmente l'impact des nanocristaux d'Ag en forçant la lumière à effectuer plusieurs passages dans le cermet.

Pour relativiser ces résultats, l'erreur de cavité des échantillons étudiée ici et observée sur la Figure 4-28, peut également avoir un impact positif sur le contraste. Il serait donc important de refaire ces expériences sur des OLEDs ayant une cavité centrée sur 525 nm, comme c'était le cas dans la partie 4.2.2, afin de vérifier l'impact de la cathode CM sur le contraste. Malgré tout, il nous semble que cette structure MC et le cermet de manière générale ont des propriétés intéressantes qui peuvent améliorer les propriétés des OLEDs top-émission émettant dans le vert. Cependant, il est certain que le cermet peut également trouver une utilité dans d'autres applications. C'est ce que nous allons développer dans la dernière partie de ce chapitre, en étudiant deux pistes qui pourraient bénéficier de l'utilisation du cermet.

4.4 Perspectives pour l'utilisation du cermet

Au cours de ce chapitre, nous avons pu prouver que l'utilisation du cermet est bénéfique pour le contraste de l'OLED. Le ratio d'Ag 70% et la structure MC 50% sont particulièrement adaptés à cette application puisqu'en plus de permettre une injection électrique similaire à celle d'une cathode de référence, ils limitent la réflexion tout en conservant une bonne émission. Cependant, l'absorption par résonance plasmonique de la lumière émise par l'OLED reste un inconvénient de ce matériau. Au cours de ma thèse, j'ai étudié quelques pistes d'applications qui pourraient permettre de limiter l'impact négatif du cermet tout en continuant de profiter son effet anti-rélecteur.

4.4.1 Le cermet pour des OLEDs bleues

La première solution envisagée est d'utiliser le cermet pour une autre longueur d'onde que le vert à 525 nm. En effet, étant donné que l'absorption du cermet commence aux alentours de 550 nm, des OLEDs bleues émettant à 463 nm seraient moins impactées par les résonances plasmoniques des nanocristaux. Une étude par simulation SETFOS d'une OLED bleue a été menée afin de vérifier cette hypothèse. La structure de l'OLED bleue est donnée en Figure 4-31-a, elle correspond à un empilement précédemment réalisé dans le laboratoire.

La Figure 4-31-b représente la simulation du spectre d'émission de l'OLED bleue avec une cathode Ag ou avec une cathode cermet 70%. L'OLED bleue avec le cermet 70% entraîne une diminution de 12% de l'émission totale de l'OLED de référence bleue. Cette diminution était de 23% pour l'OLED verte étudiée en partie 4.2. Conformément à nos attentes, l'impact des nanocristaux sur l'émission de l'OLED est plus faible pour une OLED bleue que pour une OLED verte.

De manière similaire, lorsque l'on intègre dans le visible la réflectivité de l'OLED verte, on observe une diminution de 41% entre l'OLED avec une cathode de référence et une cathode cermet dopée à 70% d'Ag. Cette diminution atteint 55% dans le cas d'une OLED bleue. Cela signifie donc qu'en plus d'avoir un impact minimisé sur l'émission de l'OLED, l'utilisation du cermet dans le bleu permet de réduire la réflectivité du dispositif plus fortement.

Afin de pouvoir réellement comparer l'effet du cermet entre les deux architectures, il faudrait réaliser expérimentalement des OLEDs bleues afin d'observer comment les nanocristaux d'Ag influenceraient l'émission et la réflectivité des dispositifs et de pouvoir calculer le contraste. Si nous n'avons pas eu le temps de mener cette étude au cours de la thèse, les premiers résultats de simulation sont prometteurs.

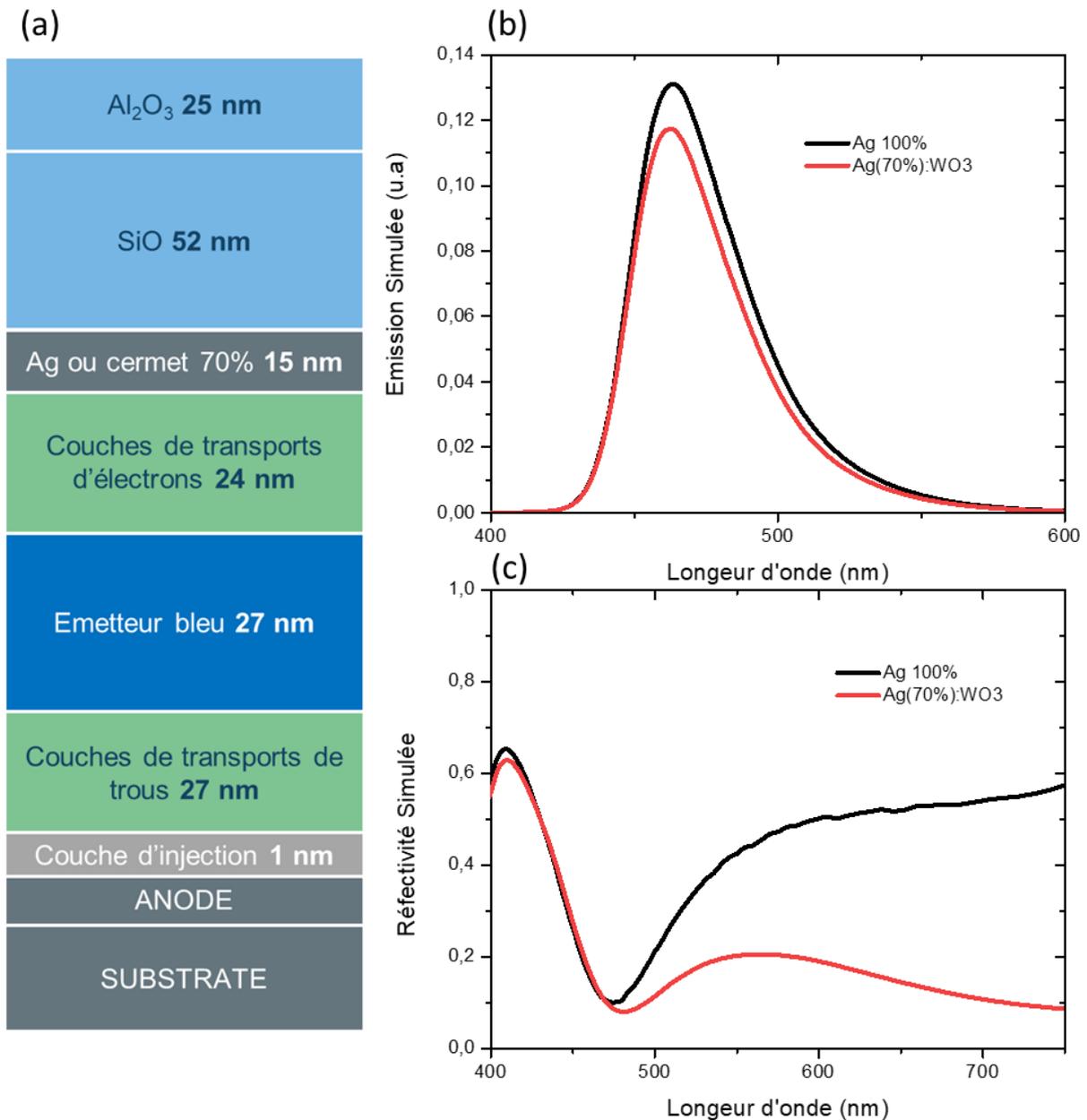


Figure 4-31 : (a) Structure d'une OLED bleue de référence avec cathode Ag ou cathode cermet 70% de 15 nm, ainsi que (b) les spectres d'émissions et (c) de réflectivités des dispositifs, obtenus par simulation à l'aide du logiciel SETFOS.

4.4.2 Les propriétés du cermet dans l'infrarouge

La deuxième application du cermet qui pourrait être intéressante à étudier provient de ses propriétés dans l'infrarouge. Tout au long de ce chapitre, nous sommes restés concentrés sur les longueurs d'onde du spectre visible (400 nm-800 nm), mais l'effet anti-rélecteur du cermet n'est pas limité à cet intervalle de longueurs d'onde. La Figure 4-32 ci-dessous présente la réflectivité de dispositifs OLEDs pour des longueurs d'ondes allant de 250 nm et 2 700 nm. Les structures étudiées sont les mêmes que dans la partie 4.2 : une OLED verte de référence, une OLED verte avec une cathode cermet 70% et une OLED verte avec une cathode cermet 50%.

Sur le graphique on observe que l'effet anti-rélecteur du cermet se maintient dans les hautes longueurs d'onde. La réflectivité des dispositifs reste inférieure à 20 % entre 500 nm et 2000 nm pour les deux ratios différents d'Ag. En intégrant la réflectivité sur la gamme de longueurs d'onde 780-2700 nm, on observe que l'OLED cermet 70 % apportent une diminution de la réflectivité de 78 % par rapport à l'OLED de référence. La diminution atteint 83 % pour le cermet dopé à 50 % d'Ag. Ce fort antireflet dans le PIR pourrait trouver des applications intéressantes, dans la furtivité de dispositifs militaires par exemple. Des études plus poussées sur les raisons de ce comportement sont à mener sur ce sujet.

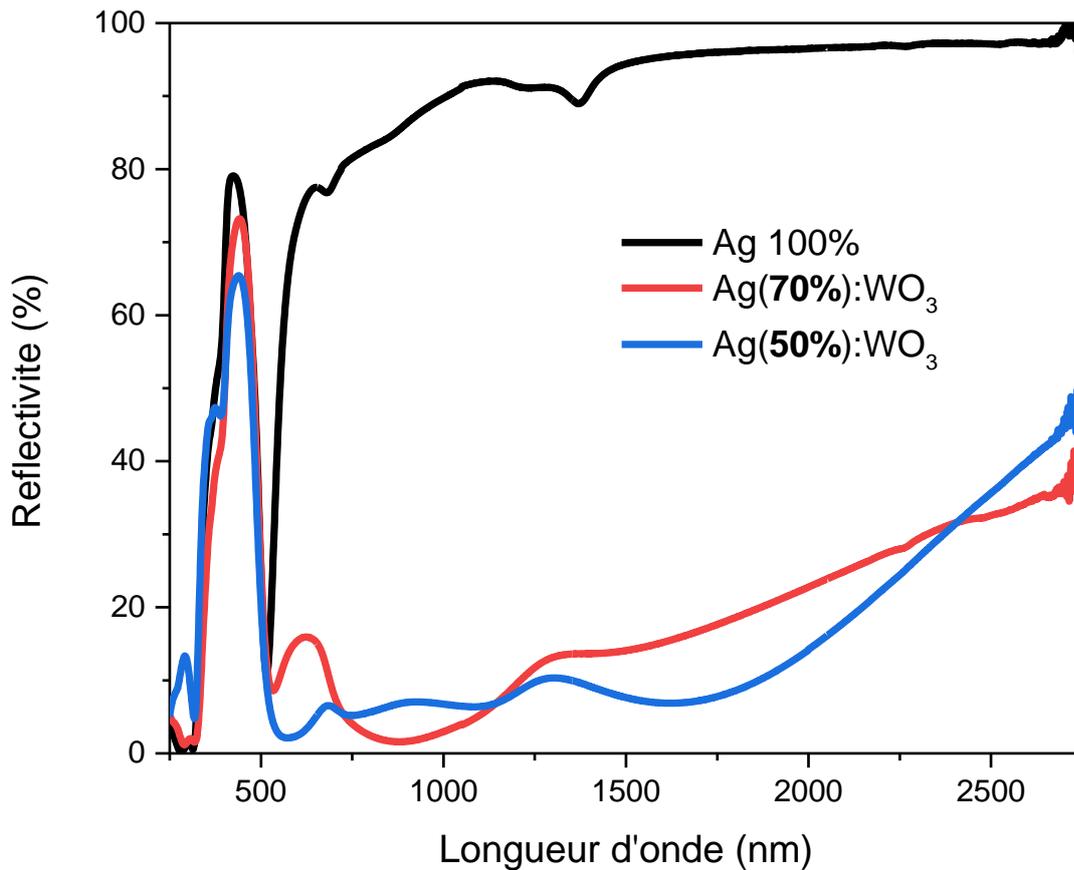


Figure 4-32 : Spectre de réflectivité visible et IR d'une OLED de référence, d'une OLED avec une cathode cermet 50% et une avec une cathode 70%

Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous nous sommes intéressés au cermet Ag:WO₃ et à son application dans des dispositifs OLEDs pour en améliorer le contraste. Une étude centrée sur ce matériau seul a tout d'abord été menée afin de mettre à jour ces propriétés morphologiques, électriques et optiques. Il en résulte que le cermet est composé d'une matrice amorphe de WO₃ entourant des nanoparticules d'Ag de formes isotropes et d'un diamètre compris entre 3 et 10 nm. Cette taille dépend du ratio d'Ag présent dans la couche, mais également de la vitesse de déposition. Plus la concentration d'Ag est forte et plus la vitesse de dépôt est faible, plus la taille des nanocristaux sera importante.

Cela a des conséquences sur les caractéristiques de conduction électrique du cermet. En effet, plus le ratio d'Ag et plus la vitesse de dépôt seront faibles, plus il y aura de contacts entre les nanocristaux d'Ag, ce qui améliore la conductivité du matériau. Il en résulte que pour une couche de cermet de 30 nm d'épaisseur avec un ratio d'Ag de 70%, et une vitesse de dépôt est de 0,5 A/s, la résistance de feuille du cermet devient suffisamment faible pour être utilisable en tant que cathode dans une OLED top-émission. La perte de continuité du matériau s'observe pour des épaisseurs inférieures à 10 nm. Il est donc possible d'utiliser le cermet jusqu'à des épaisseurs autour de 15 nm.

Ces nanoparticules d'Ag sont la source de résonances plasmoniques, qui augmentent l'absorption de lumière du cermet. L'absorption est optimale pour un ratio d'Ag de 50%. Cette concentration est suffisamment faible pour que les nanocristaux soient isolés les uns des autres, mais elle reste suffisamment forte pour que la densité de nanocristaux soit importante.

La définition des indices optiques du matériau a permis d'optimiser par la simulation des structures OLEDs top-émissions possédant une cathode de cermet pour différents ratios. Deux empilements OLEDs ont été réalisés expérimentalement et sont comparés à une OLED de référence avec une cathode d'Ag classique. Le premier possédait une cathode cermet avec un ratio de 50%. L'effet anti-rélecteur de ce dispositif est très bon, mais les problèmes d'injections électriques dus au faible ratio d'Ag dans la cathode ainsi que la trop forte absorption de la lumière émise rendent cette structure peu efficace. Son contraste étant faible, l'utilisation du cermet 50% ne semble pas appropriée.

En revanche, le deuxième dispositif possédant une cathode cermet 70% est plus prometteur. Si son effet anti-rélecteur est moins bon que pour l'OLED avec cermet 50%, sa bonne injection électrique et sa faible absorption de la lumière émise par l'OLED le rendent très intéressant : pour une luminance ambiante de 140 lux, le contraste augmente de 80% par rapport à l'OLED de référence. L'augmentation est de 77% à 1000 lux et de 51% à 10 000 lux. Des études sur la durée de vie de cette OLED montre également que le cermet 70% n'a pas d'impact négatif sur le vieillissement des OLEDs, il se peut même que le WO₃ limite l'électromigration de l'Ag pour des faibles courants de fonctionnement, mais des études supplémentaires sont à mener sur ce sujet.

Une autre structure a été étudiée : une OLED avec une cathode bicouches Ag / Ag(50%):WO₃ (MC 50%). L'intérêt de cette cathode est qu'elle permet de compenser la mauvaise

conductivité électrique du cermet 50%, tout en profitant de l'effet maximal d'absorption plasmonique des nanocristaux obtenus pour ce ratio d'Ag.

De plus, la réalisation expérimentale d'une OLED avec cathode MC 50% a révélé un autre avantage de cette structure. La présence de la couche d'Ag renforce l'effet cavité ce qui renforce l'émission de l'OLED à 525 nm. D'autre part, l'effet antireflet est amélioré en dehors de la plage 500-550 nm puisque les multiples réflexions causées par la couche d'Ag forcent la lumière à effectuer plus de passages dans le cermet. Cela s'exprime par une augmentation de l'absorption de la lumière ambiante. Ce double effet d'amélioration de l'émission et l'effet antireflet a pour conséquence une augmentation du contraste de 210% par rapport au contraste de l'OLED de référence pour une luminance ambiante de 140 lux. L'augmentation est de 297% à 1000 lux et de 219% à 10 000 lux. Bien que ces résultats soient à relativiser à cause de problèmes de cavité au cours de ces dépôts, ils attestent néanmoins de l'intérêt de telles structures bicouches métal/cermet pour améliorer le contraste d'OLEDs top émissions.

Pour finir, quelques pistes d'applications du cermet ont été étudiées. Son utilisation peut s'avérer intéressante dans le proche infrarouge, car son absorption y est toujours présente. Il peut également être intéressant de l'utiliser pour des OLEDs bleues, ou encore pour d'autres structures que des OLEDs, tel que des capteurs de lumière.

Pour conclure, il nous semble que le cermet Ag:WO₃ est un matériau prometteur. Il serait intéressant de l'étudier plus en détail afin de mieux maîtriser ses résonances plasmoniques. La modification de la taille des nanocristaux en jouant sur la température cristallisation, pourrait avoir un impact sur les longueurs d'onde de résonances plasmoniques du cermet. Il est donc possible d'envisager un décalage de la résonance qui n'empiéterait plus sur la lumière émise par l'OLED et qui permettrait d'améliorer davantage le contraste. Il est également possible d'envisager un remplacement du WO₃ par un matériau avec un plus fort indice optique pour augmenter l'absorption des nanocristaux. Une autre alternative enfin serait d'utiliser le cermet dans une structure inverse ce qui permettrait de profiter des bonnes propriétés d'injections de trous du WO₃.

De nombreuses études restent à mener pour évaluer le potentiel du cermet Ag:WO₃ et nous espérons que ce travail pourra aider à leur bon déroulement.

References

- [1] J. Hou, S. Gao, J. Zhao, Q. Liang, J. Qin, et D. Jiang, « Improving the contrast of top-emitting organic light-emitting diodes with alternating V₂O₅/Ag layers », *Thin Solid Films*, vol. 534, p. 645-649, mai 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.02.064.
- [2] T. Winkler *et al.*, « Efficient large area semitransparent organic solar cells based on highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes », *Organic Electronics*, vol. 12, n° 10, p. 1612-1618, oct. 2011, doi: 10.1016/j.orgel.2011.06.015.
- [3] R. Singh, K. N. Narayanan Unni, A. Solanki, et Deepak, « Improving the contrast ratio of OLED displays: An analysis of various techniques », *Optical Materials*, vol. 34, n° 4, p. 716-723, févr. 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2011.10.005.
- [4] M. J. Park, S. K. Kim, R. Pode, et J. H. Kwon, « Low absorption semi-transparent cathode for micro-cavity top-emitting organic light emitting diodes », *Organic Electronics*, vol. 52, p. 153-158, janv. 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2017.10.020.
- [5] H. E. Swanson et E. Tatge, « Standard X-ray Diffraction Powder Patterns », *Natl. Bur. Stand (U.S) Circ. 539*, vol. 1, p. 22-23, 1953.
- [6] R. Diehl, G. Brandt, et E. Salje, « The Crystal Structure of Triclinie WO₃ », p. 7.
- [7] S. Han, D. Grozea, C. Huang, Z. H. Lu, R. Wood, et W. Y. Kim, « Al:SiO thin films for organic light-emitting diodes », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n° 1, p. 709-714, juill. 2004, doi: 10.1063/1.1751233.
- [8] W. Cao, J. Li, H. Chen, et J. Xue, « Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review », *Journal of Photonics for Energy*, vol. 4, n° 1, p. 040990, oct. 2014, doi: 10.1117/1.JPE.4.040990.
- [9] L. Peng, D. Liu, et H. Cheng, « Ultrathin continuous silver film for efficient infrared emission », *Materials Today Communications*, vol. 20, p. 100592, sept. 2019, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100592.
- [10] A. P. Pardo Gonzalez, H. G. Castro-Lora, L. D. López-Carreño, H. M. Martínez, et N. J. Torres Salcedo, « Physical properties of ZnSe thin films deposited on glass and silicon substrates », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, n° 6, p. 713-725, juin 2014, doi: 10.1016/j.jpcs.2014.01.012.
- [11] K. Assili, K. Alouani, et X. Vilanova, « Impact of deposition temperature on the properties of SnS thin films grown over silicon substrate—comparative study of structural and optical properties with films grown on glass substrates », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 11, p. 115005, nov. 2017, doi: 10.1088/1361-6641/aa8b2c.
- [12] G. Haacke, « New figure of merit for transparent conductors », *Journal of Applied Physics*, vol. 47, n° 9, p. 4086-4089, sept. 1976, doi: 10.1063/1.323240.
- [13] W. Song, S. K. So, J. Moulder, Y. Qiu, Y. Zhu, et L. Cao, « Study on the interaction between Ag and tris(8-hydroxyquinoline) aluminum using x-ray photoelectron spectroscopy », *Surf. Interface Anal.*, vol. 32, n° 1, p. 70-73, août 2001, doi: 10.1002/sia.1008.
- [14] R. Seifert, S. Scholz, B. Lüssem, et K. Leo, « Comparison of ultraviolet- and charge-induced degradation phenomena in blue fluorescent organic light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 1, p. 013308, juill. 2010, doi: 10.1063/1.3460285.

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'adresser une des limitations principales des OLEDs : la difficulté d'atteindre de hautes luminances et de bonnes efficacités. Cette problématique est particulièrement sensible dans les applications de dispositifs nomades, devant être à la fois fortement lumineux pour une utilisation extérieure, mais également suffisamment efficaces pour ne pas nécessiter de batteries trop lourdes et encombrantes.

L'étude de l'état de l'art nous a fait prendre conscience que s'il existe de nombreuses méthodes pour améliorer l'extraction des OLEDs, il reste très difficile d'obtenir de bonnes efficacités. Le chapitre 2 explique en partie pourquoi. Les principaux modes de pertes que sont les modes guidés et les modes de résonances plasmoniques sont interconnectés et il est très difficile de savoir lequel des deux domine. Il est donc complexe de savoir quelle méthode d'extraction appliquer afin d'améliorer au mieux l'efficacité.

De plus, des problèmes de compréhension des phénomènes physiques au sein de l'OLED mènent à de fausses interprétations et rendent plus ardue l'amélioration des OLEDs. Nous avons vu dans le chapitre 3 que les cathodes diélectriques/métal/diélectriques (DMD) n'ont probablement pas d'effet sur les pertes par résonances plasmoniques. Il est beaucoup plus probable que les améliorations observées grâce à ces cathodes dans la littérature soient dues à une optimisation des épaisseurs de la cavité. Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir les mêmes efficacités et luminances en optimisant l'épaisseur de la couche d'encapsulation de l'OLED plutôt qu'en utilisant une cathode DMD.

Ces mauvaises interprétations découlent du fait qu'il n'est pas possible à ce jour de vérifier expérimentalement quels modes de pertes sont affectés par quelles méthodes d'extraction. Afin d'apporter des réponses, nous avons réalisé un dispositif d'étude de mode qui nous a permis d'observer et de confirmer la présence de deux modes guidés dans la structure OLED. C'est, à notre connaissance, la première fois qu'ils sont observés expérimentalement. De plus, le réseau de Bragg utilisé dans ce dispositif d'étude de mode a permis de prouver qu'il était possible de réaliser des structurations de surface sur des OLEDs en architecture top-émission.

Enfin, dans le dernier chapitre de ce travail, nous avons étudié un nouveau matériau utilisable en tant que cathode à basse réflexion pour améliorer le contraste des OLEDs : le cermet Ag:WO₃. Une étude matériau du cermet a permis de mettre en avant ces principales propriétés. Il est composé de WO₃ amorphe au sein duquel sont répartis des nanocristaux d'Ag d'un diamètre avoisinant les 5 nm. C'est la présence de ces nanoparticules qui confère au cermet ses propriétés anti-réfléchissantes. En effet, les résonances de surface plasmoniques qui ont lieu au niveau de ces particules absorbent une grande partie de la lumière ambiante et l'empêchent donc de se réfléchir. Le maximum d'absorption est obtenu pour un ratio de 50% d'Ag, mais la cathode n'est suffisamment conductrice que pour un ratio supérieur à 70% d'Ag. Pour ce ratio, les nanocristaux sont suffisamment en contact les uns avec les autres pour permettre le passage du courant et permettre de réaliser des OLEDs avec une caractéristique IV comparable à notre OLED de référence.

Nous avons également pu évaluer le contraste des dispositifs avec cermet. Nous avons ainsi noté une amélioration du contraste atteignant 80% au maximum, pour un ratio d'Ag de 70% dans le cermet. La baisse de luminance de l'OLED, due à l'absorption des nanoparticules d'Ag,

est donc compensée par la baisse de réflectivité de la luminosité ambiante. Les dispositifs sont donc moins lumineux, mais mieux adaptés à des utilisations en extérieur que des OLEDs avec une cathode métallique standard.

L'utilisation d'une cathode bicouche métal/cermet a également démontré des propriétés de contraste très intéressantes. On observe une augmentation de 210 % pour une cathode métal/cermet 50 % par rapport à une cathode standard. Cela peut s'expliquer par une meilleure conductivité associée à une amplification de l'absorption des nanoparticules en augmentant les réflexions à l'intérieur du dispositif.

Enfin, nous avons également montré que le cermet n'a pas d'impact négatif sur les propriétés de durée de vie de l'OLED. Il est possible qu'il limite même légèrement l'électromigration de l'Ag au sein des couches organiques.

Perspectives des travaux de thèse :

Les premiers résultats d'étude de modes obtenus par le dispositif structuré étant prometteurs, il serait intéressant de poursuivre ce travail pour atteindre l'objectif final de cette expérience : quantifier et comparer expérimentalement les deux modes guidés et le mode de résonance plasmonique des OLEDs.

Pour cela des améliorations technologiques serait intéressantes à mettre en place telles que la diminution de l'épaisseur des couches d'encapsulation pour approcher les réseaux des pertes optiques ou encore la diminution de la période des réseaux afin d'accéder à l'extraction des modes de résonances plasmoniques.

Une deuxième piste d'amélioration consisterait à travailler sur les moyens de caractérisation du dispositif d'étude de mode. Le goniomètre permettant la mesure angulaire pourrait être remplacé par un goniomètre plus précis afin d'être sûr que le maximum du pic d'extraction des modes soit bien mesuré. Enfin, augmenter la zone de mesure du spectrophotomètre devrait également permettre d'améliorer la précision des résultats.

Le fait que nous ayons réussi à structurer la surface d'une OLED top-émission ouvre également la voie à l'utilisation de cette structuration en tant que technique d'extraction de la lumière. Un travail d'optimisation de la période et de la forme des réseaux pourrait permettre d'obtenir des OLEDs top-émissions structurées plus lumineuses et plus efficaces.

En ce qui concerne le cermet Ag:WO₃, plusieurs applications pourraient être étudiées. Nous avons vu que les propriétés d'absorptions du cermet sont également valables dans le proche infrarouge. Cela pourrait être intéressant pour des applications de dispositifs furtifs nécessitant de laisser une faible signature infrarouge. Étant donné que l'absorption des nanocristaux est maximale aux alentours de 600 nm, il peut également être judicieux d'utiliser le cermet pour réaliser des OLEDs bleues. De premières études en simulation montrent que l'intégration du cermet dans une OLED bleue devrait permettre d'atteindre de meilleurs contrastes. Enfin, il serait intéressant d'essayer de réaliser une OLED inverse avec une anode Ag:WO₃. Cela permettrait de profiter en plus de la bonne injection de trous du WO₃.

Compréhension des pertes optiques et amélioration du contraste des OLEDs en architecture top-émission

Les propriétés optiques de ces matériaux nous semblent particulièrement prometteuses. Des études plus poussées des mécanismes optiques prenant place au sein du cermet pourraient permettre de mieux maîtriser les résonances plasmoniques. Il serait ensuite envisageable d'essayer de modifier la taille des nanocristaux en changeant la température de dépôt par exemple, afin de décaler le pic de résonance vers les hautes ou les basses longueurs d'onde. Enfin, les résonances plasmoniques étant dépendantes de la différence d'indice entre le métal et le diélectrique formant l'interface, il serait envisageable de remplacer le WO_3 par un autre matériau avec un indice plus haut afin d'augmenter l'absorption des nanocristaux.

De nombreuses études restent à mener pour évaluer le potentiel du cermet Ag:WO_3 et du dispositif d'étude de modes. Nous espérons que ce travail pourra aider à leurs bons déroulements.

Annexes

Annexe 1.1 : Sensibilité spectrale de l'œil et spectre solaire

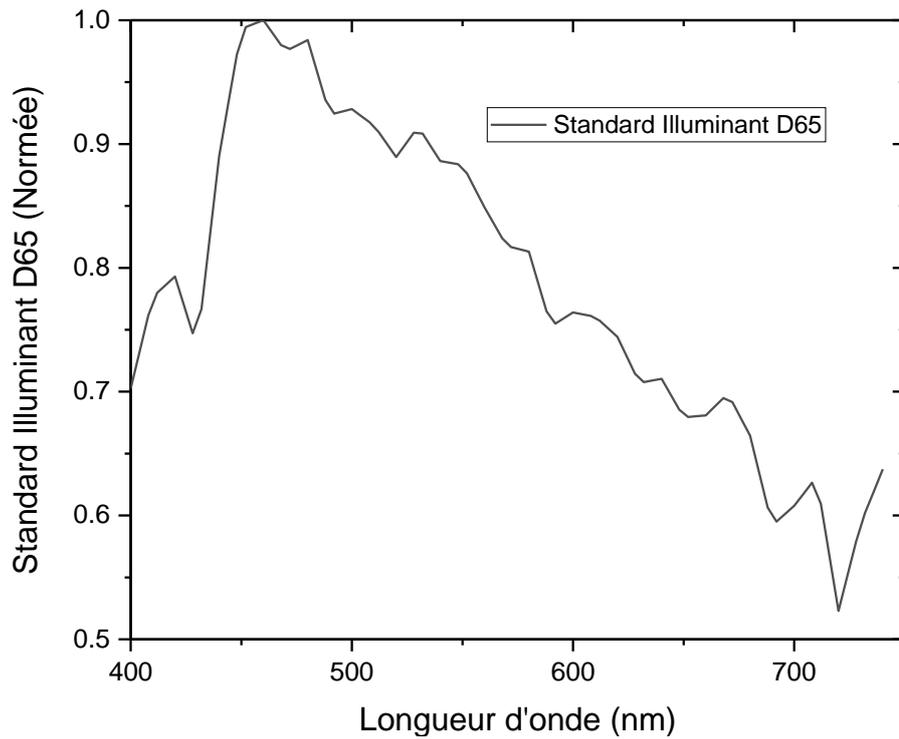


Figure 107 : Spectre de la lumière ambiante créée par le soleil selon la norme D65

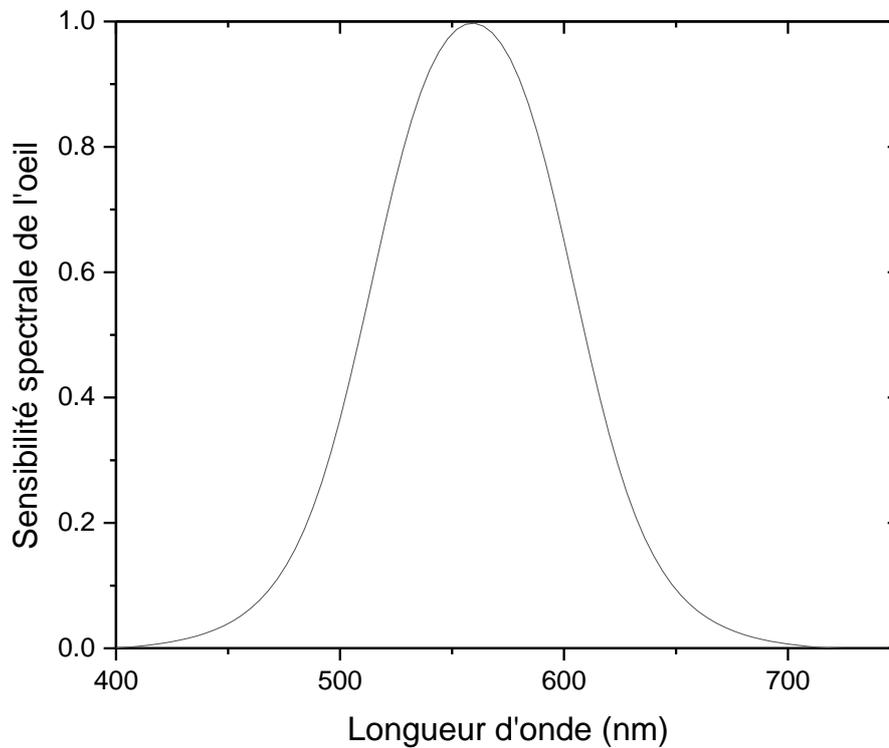


Figure 108 : Sensibilité spectrale de l'oeil humain

Ces données peuvent être retrouvées dans les travaux de R.Singh et al. [1]

Annexe 2.1 : Extrait du manuel d'utilisation du logiciel Setfos 5.0 (p 97 à 99)

Despite these constrictions, the **setfos** dipole model is valid for a wide range of physical situations. **setfos** considers the molecules as driven damped harmonic dipole oscillators. The dynamics of the oscillating dipole moment \vec{p} is described by the following equation:

$$\frac{d^2}{dt^2}\vec{p} + b_0\frac{d\vec{p}}{dt} + \omega^2\vec{p} = \frac{e^2}{m}\vec{E}_R(\omega), \quad (3.7)$$

where b_0 is the intrinsic power of the dipole, ω the oscillator frequency in the undamped case, e the elementary charge, m the effective mass of the dipole, and $\vec{E}_R(\omega)$ the interface-reflected field at dipole position. The radiative power of a perpendicular dipole in a birefringent infinite medium with ordinary refractive index n_{or} and extraordinary refractive index n_{ex} is

$$q_0 b_{0\perp} = \frac{|p|^2 \omega k_0^3}{12\pi\epsilon_0} n_{or},$$

where q_0 is the intrinsic quantum efficiency of the dipole and $k_0 = 2\pi/\lambda_0$.

The radiative power of a horizontal dipole in a birefringent infinite medium with ordinary refractive index n_{or} and extraordinary refractive index n_{ex} is

$$q_0 b_{0\parallel} = \frac{|p|^2 \omega k_0^3}{12\pi\epsilon_0} n_{or} \left(\frac{3n_{or}^2 + n_{ex}^2}{4n_{or}^2} \right),$$

In both cases, the intrinsic power of the dipole,

$$b_0 = q_0 b_0 + (1 - q_0) b_0$$

is therefore given by the sum of a radiative and a non-radiative fraction, respectively. The dynamics of a dipole located in an optical multilayer system suffers from the presence of the reflected

field E_R and from its radiative character q as

$$b = qb + (1 - q)b. \quad (3.8)$$

The second term in Eq. 3.8 refers to the non-radiative processes within the optical structure. These are not affected by the optical feed-back onto the dipoles, therefore we summarize the impact of the optical environment on the radiative part and we write

$$b = q_0 b_0 \cdot F + (1 - q_0) b_0 \quad (3.9)$$

where the quantity F is called the Purcell factor and represents the normalized emitted power. This way we express the dynamics of the dipole within an optical structure in terms of the intrinsic quantum efficiency q_0 and the Purcell factor F .

F can be expressed by means of a parametrization of the in-plane wave-vector as: [2]

$$F = \int_0^{\infty} f(u) du, \quad (3.10)$$

Where $u = \frac{k_{||}}{k_0 \cdot n_{or}}$ for ordinary waves and $u = \frac{k_{||}}{k_0 \cdot n_{ex}}$ for extraordinary waves (in case of birefringent emitters), with $k_{||}$: the in-plane wave-vector and k_0 : the wave-vector in vacuum. For isotropic emitters u can be interpreted as $u = \sin \theta_e = (\sin \theta) / n_e$. Where n_e represents the optical index of the emitter.

In the following, we use n_e to represent the optical index of the emitter, it can be either equal to n_{or} (for ordinary waves) or to n_{ex} for extraordinary waves.

The function $f(u) = f_x(u, \lambda)$ in Eq. 3.10 relates to the infinitesimal radiation of the dipole for an angle at a given position for each wavelength and accounts for the optical feedback of the multilayer structure. In a planar optical multilayer system, θ is the refraction angle in the first layer of the stack (observation angle) while θ_e is the emission angle in a radiative medium.

Remark: For emission angles θ_e between 0 and 90 degrees, u is defined as $u = \sin \theta_e$ (in isotropic emitters). Generalizing the domain of u for values greater than 1 [2], $f(u)$ represents the radiation at "imaginary emission angles" for waves coupling therefore to surface evanescent modes.

When running a dissipation power analysis (the **Spectral sweep variable** is `u_inplane`, `k_inplane`, or `n_eff`), **setfos** puts out the values of the integrand of Eq. 3.10, namely $f(u)$ (this quantity is an output of **setfos**). With the explicit dependence of f on θ_e

The total lifetime of a dipole τ (this quantity is an output of **setfos** in `ModeAnalysis mode`) in the optical system is consequently related to its intrinsic lifetime τ_0 by

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{b}{b_0} = 1 - q_0 + q_0 \cdot F. \quad (3.11)$$

The multilayer surrounding of the emitting dipole does not only affect its lifetime τ , but also its radiative character. From Eq. 3.8 and Eq. 3.9, the reflection-modified, apparent quantum

Annexe 3.1 : Étude des cathodes DMD sur verre par la simulation

Les simulations sont réalisées à l'aide du logiciel SETFOS présenté dans le chapitre 2. Nous avons simulé la transparence d'un tricouche DMD déposé sur du verre. Le diélectrique utilisé est le WO_3 et le métal est l'Ag. L'épaisseur d'Ag est fixée à 15 nm. Les épaisseurs des couches de WO_3 sont variables.

La première étude a consisté à observer l'évolution de la transparence du tricouche en fonction des épaisseurs x et y de WO_3 , pour une longueur d'onde de 550 nm. Les résultats de cette étude sont donnés en Figure 109.

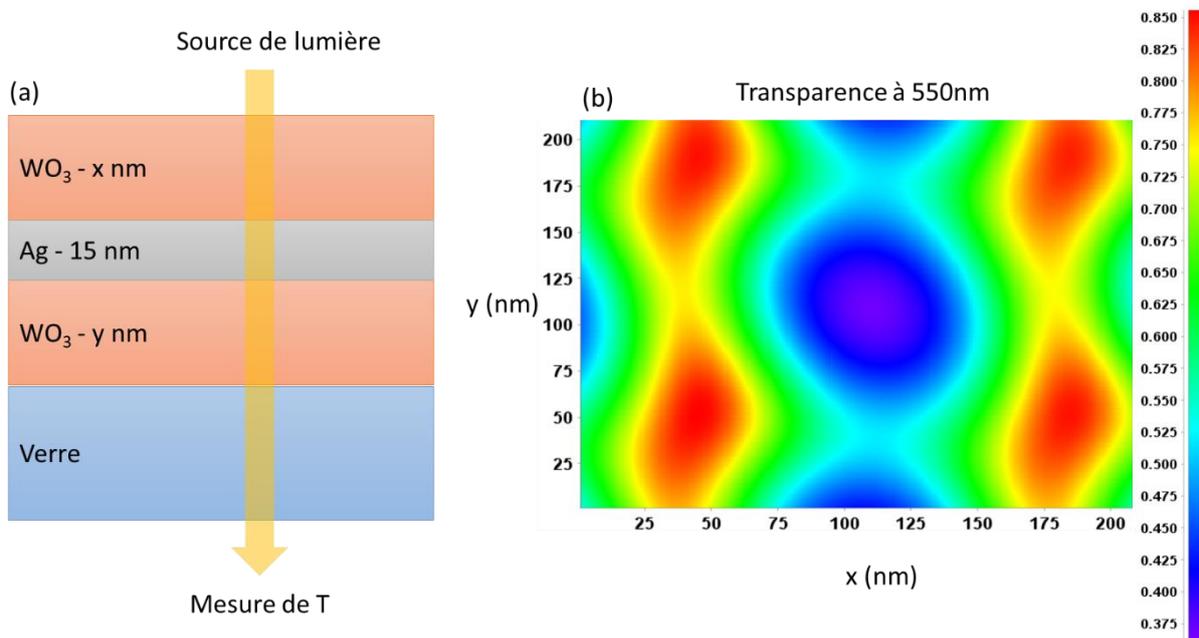


Figure 109 : (a) structure schématisée du tricouche étudié à l'aide du logiciel SETFOS et (b) Transparence de la couche à 550 nm pour des épaisseurs de WO_3 variant de 0 à 200 nm.

D'après la simulation et conformément aux résultats de la littérature, il serait donc possible d'améliorer la transparence d'une couche d'Ag seule en l'entourant de deux couches de diélectriques. En effet, la transparence d'une couche d'Ag seule est visible dans la Figure 109-b pour $x = y = 0$ nm. Dans ce cas-là, la transparence est de 0,55. Si l'on se place par contre dans la configuration $x = 40$ nm et $y = 50$ nm, la transparence de la couche devient 0,85. Ce résultat est en adéquation avec les améliorations observables dans la littérature [1,2,7,8,9,10,11,12,13,14]. Le spectre de transparence d'une couche d'Ag (15nm) seule comparée à cette structure WO_3 (50nm)/Ag(15nm)/ WO_3 (40nm) est donné en Figure 110.

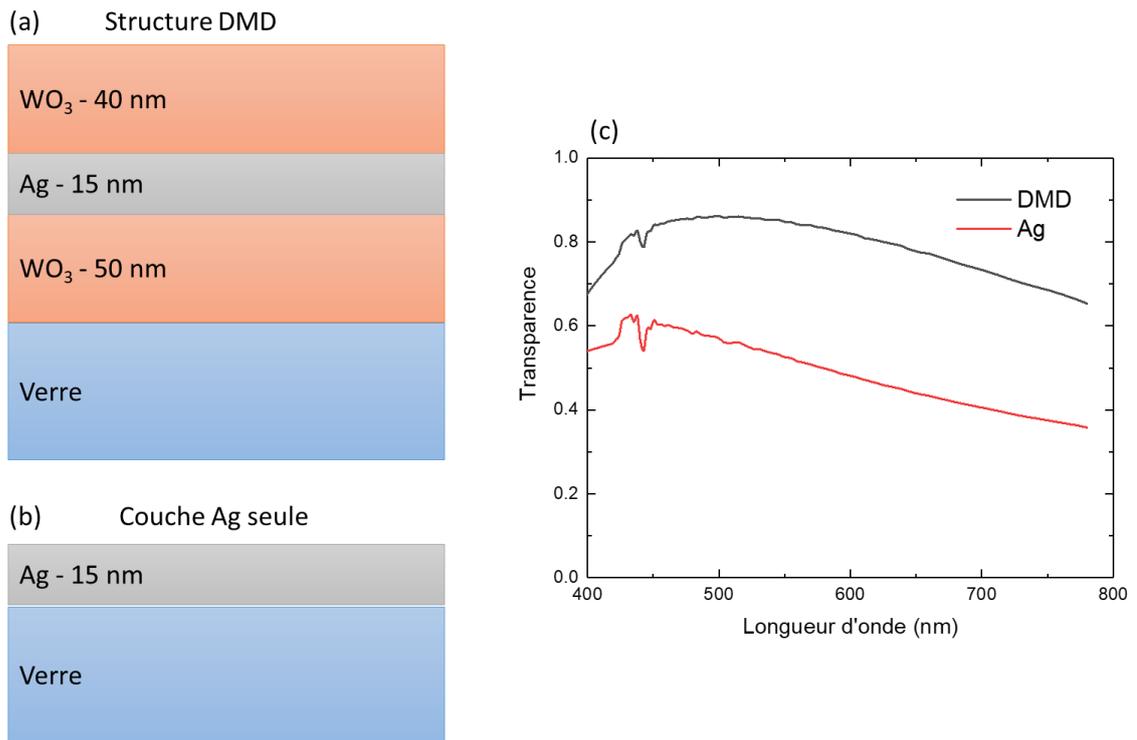


Figure 110 : (a) structure du DMD optimisé (b) couche d'Ag seule sur verre et (c) le spectre de transparence obtenu par simulation de ces deux structures.

Annexe 4.1 : Figure originale de l'étude ToF-SIMS

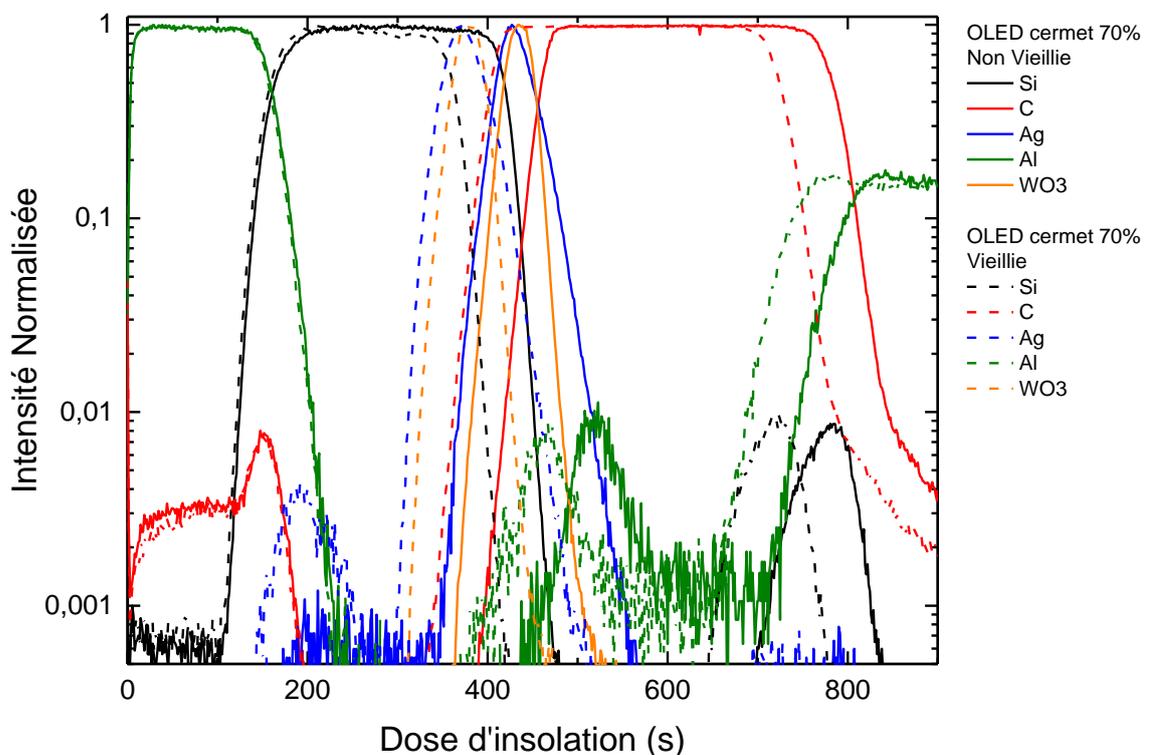


Figure 111 : Étude TOF-SIMS d'une OLED cermet 70% vieillie ou non vieillie, sans le décalage de 50 secondes ajouté dans le chapitre 4 partie 4.2.4.2

Annexe 4.2 : Figure originale de l'étude Tof-SIMS

L'épaisseur de la couche de cermet a été fixée à 15 nm afin de pouvoir comparer les résultats à l'étude précédente des OLEDs avec une cathode de cermet seul. Il est à noter que nous ne possédons pas les indices optiques du cermet 50%. Les calculs ont donc été réalisés pour un ratio d'Ag de 60%.

La Figure 112 donne l'évolution de la radiance du dispositif lorsque l'épaisseur de la couche d'Ag varie de 1 à 30 nm. L'épaisseur optimale d'après la simulation est de 14 nm. La radiance n'est pas meilleure pour une épaisseur nulle d'Ag, car l'effet cavité, s'il est bien centré sur la longueur d'onde d'émission, permet d'améliorer l'extraction par interférences constructives. Étant donné la précision des simulations Setfos ainsi que les incertitudes de dépôts dans la Lesker, nous avons fixé l'épaisseur de la cathode à 15 nm pour la suite. Cette épaisseur est celle des cathodes des OLEDs de références.

La dernière étape de l'optimisation a été d'étudier quelle était l'épaisseur de SiO qui permettait le mieux d'accorder la cavité de l'encapsulation sur l'émission de l'OLED. Pour cela nous avons effectué le même travail que précédemment pour les OLEDs DMD (cf. chapitre 3) et les OLEDs avec cathode cermet seule (cf. partie 4.2.1). Nous avons pu conclure que l'épaisseur d'optimale de SiO était de 45 nm d'après la simulation.

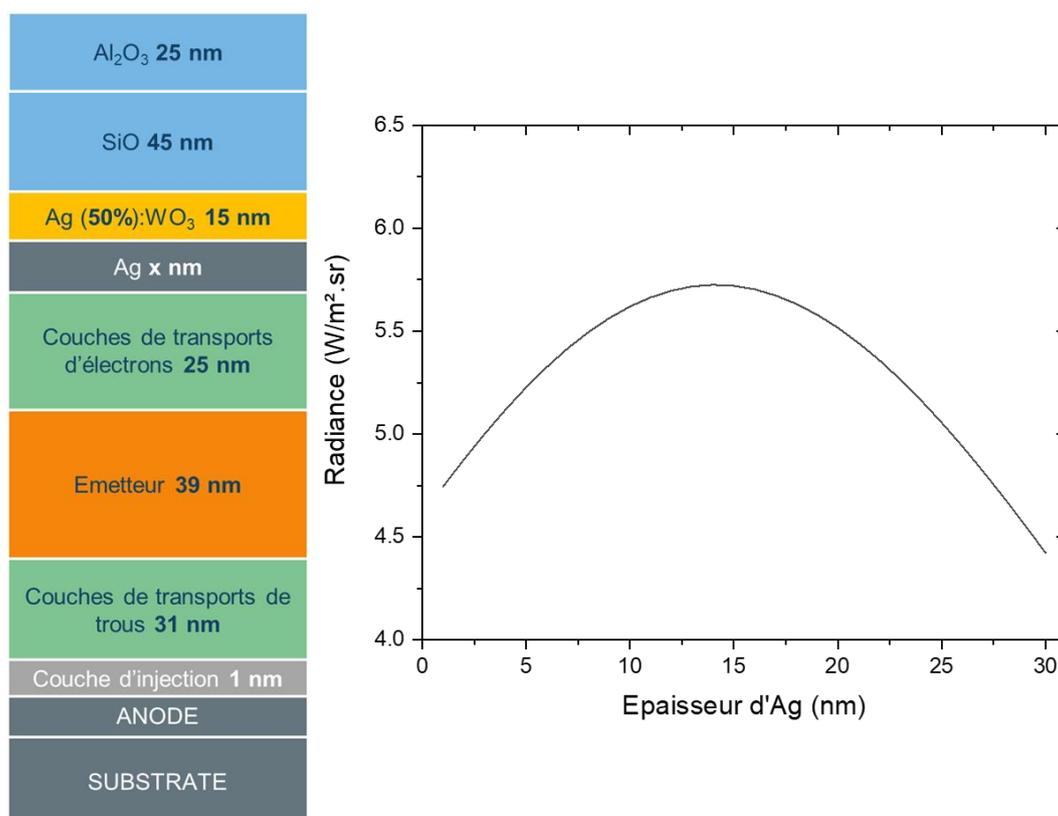


Figure 112 : Structure de l'OLED CM 60% et émission de l'OLED en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ag.

Bibliographie

- [1] R. Singh, K. N. Narayanan Unni, A. Solanki, et Deepak, « Improving the contrast ratio of OLED displays: An analysis of various techniques », *Opt. Mater.*, vol. 34, n° 4, p. 716-723, févr. 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2011.10.005.
- [2] T.-H. Yeh, C.-C. Lee, C.-J. Shih, G. Kumar, S. Biring, et S.-W. Liu, « Vacuum-deposited MoO₃/Ag/WO₃ multilayered electrode for highly efficient transparent and inverted organic light-emitting diodes », *Org. Electron.*, vol. 59, p. 266-271, août 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.05.014.
- [3] B. Tian, G. Williams, D. Ban, et H. Aziz, « Transparent organic light-emitting devices using a MoO₃/Ag/MoO₃ cathode », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 10, p. 104507, nov. 2011, doi: 10.1063/1.3662194.
- [4] J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick, et D. Temple, « Highly flexible transparent electrodes for organic light-emitting diode-based displays », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 16, p. 3450-3452, oct. 2004, doi: 10.1063/1.1806559.
- [5] T. Abachi *et al.*, « Highly flexible, conductive and transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayer electrode for organic photovoltaic cells », *Thin Solid Films*, vol. 545, p. 438-444, oct. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.07.048.
- [6] K. Hong *et al.*, « Optical Properties of WO₃/Ag/WO₃ Multilayer As Transparent Cathode in Top-Emitting Organic Light Emitting Diodes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 8, p. 3453-3459, mars 2011, doi: 10.1021/jp109943b.
- [7] S.-M. Lee, C. S. Choi, K. C. Choi, et H.-C. Lee, « Low resistive transparent and flexible ZnO/Ag/ZnO/Ag/WO₃ electrode for organic light-emitting diodes », *Org. Electron.*, vol. 13, n° 9, p. 1654-1659, sept. 2012, doi: 10.1016/j.orgel.2012.05.014.
- [8] X. Liu, « The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films », *Thin Solid Films*, vol. 441, n° 1-2, p. 200-206, sept. 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00141-X.
- [9] X. Liu, X. Cai, J. Mao, et C. Jin, « ZnS/Ag/ZnS nano-multilayer films for transparent electrodes in flat display application », *Appl. Surf. Sci.*, p. 8, 2001.
- [10] Y.-S. Park *et al.*, « Comparative Investigation of Transparent ITO/Ag/ITO and ITO/Cu/ITO Electrodes Grown by Dual-Target DC Sputtering for Organic Photovoltaics », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 7, p. H588, 2009, doi: 10.1149/1.3131362.
- [11] K.-H. Choi *et al.*, « Highly flexible and transparent InZnSnOx/Ag/InZnSnOx multilayer electrode for flexible organic light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 22, p. 223302, juin 2008, doi: 10.1063/1.2937845.

Résumé

Depuis leur découverte dans les années 80, les OLEDs (Diodes électroluminescentes organiques) se sont imposées comme une technologie incontournable pour les applications d'affichage. Leur utilisation permet notamment la réalisation d'écrans OLEDs flexibles ou transparents. Les semiconducteurs organiques étant intrinsèquement émissifs, ils ne nécessitent pas de rétroéclairage, contrairement aux écrans LCD, ce qui permet de fabriquer des dispositifs compacts et légers et d'accéder facilement à des très hautes résolutions, notamment pour la réalisation de micro-écrans développés depuis de nombreuses années au CEA-LETI et utilisés dans les dispositifs d'affichage nomades (lunettes de réalité augmentée, ou RA). Cependant, les pertes optiques au sein des empilements OLEDs limitent fortement la puissance lumineuse utilisable et l'efficacité de ces dispositifs. Pour une OLED classique, 80% de la lumière émise au sein du dispositif est perdue. Or une luminance élevée, typiquement 10-20 cd/m², est nécessaire pour des applications en RA afin de contraster avec la luminosité ambiante extérieure tout autant qu'une haute efficacité afin de limiter au maximum le poids des batteries de tels dispositifs nomades. Au cours de cette thèse, un dispositif d'étude de modes d'émission a été créé afin de mesurer expérimentalement les sources de pertes optiques présentes dans les structures OLED top-émission utilisées dans les micro-écrans. Une structuration en surface a permis de créer un réseau nanométrique directement sur l'encapsulation fine-couche de l'OLED, réalisée à partir de la technologie de dépôt par couches atomiques (ALD). Ce réseau a permis d'observer deux modes guidés présents dans l'OLED en architecture top-émission, ce qui n'avait pas été réalisé jusqu'alors dans ces empilements émettant la lumière par le sommet de la structure. Une cathode absorbante a également été développée afin d'améliorer le contraste de ces mêmes OLEDs. Le matériau choisi est un cermet (céramique/métal) composé d'argent et d'oxyde de tungstène (Ag:WO₃, épaisseur < 20 nm). Une étude des caractéristiques optiques, électriques et morphologiques de ce matériau a permis de réaliser des dispositifs OLEDs avec un contraste amélioré sans ajout de polariseur circulaire. L'absorption du cermet couplé à l'effet cavité de l'OLED permet de limiter fortement les réflexions dues à la luminosité ambiante.

Abstract

Since their discovery in the 80's, OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) have established themselves as a key technology for display applications. They enable to achieve flexible or transparent OLED display panels. Organic semiconductors are intrinsically emissive and OLED therefore do not require backlighting unlike LCD monitors. This allows the fabrication of compact and lightweight devices and make very high display resolutions achievable. All these strengths are especially useful for the realization of micro-displays, developed for many years at CEA-LETI and used in nomadic display devices (augmented reality glasses, or AR). However, optical losses within the OLED stacks strongly limit the light power and the efficiency of these devices. For a conventional OLED, 80% of the light emitted within the device is lost. However, high luminance (typically 10-20 kcd/m²) is required for AR applications to obtain a good contrast with the ambient outdoor light. The efficiency must also be as high as possible in order to minimize the battery weight of such mobile devices. A dedicated OLED device for studying emission modes has been created in this work in order to experimentally measure the sources of optical losses present in the top-emission OLED structures used in microdisplays. A nano-grating has been achieved by photolithography on top of the top-emitting OLED thin layer encapsulation, made by atomic layer deposition (ALD). This grating allowed to observe two of the guided modes contained in the microcavity of the OLED. It is the first time that such an observation is made on this kind of OLED which emits light from the top of the structure. An absorbing cathode has also been developed to improve the contrast of these OLEDs. The chosen material is a cermet (ceramic/metal) composed of silver and tungsten oxide (Ag:WO₃ with a thickness < 20 nm). A study of the optical, electrical and morphological characteristics of this material allowed to realize OLEDs devices with improved contrast without adding a circular polarizer. The absorption of the cermet coupled with the cavity effect of the OLED strongly limits the reflections due to ambient luminosity.