



HAL
open science

Diodes Organiques Électroluminescentes à couche unique : Vers des dispositifs électroniques simplifiés pour la transition écologique

Cyril Poriel

► **To cite this version:**

Cyril Poriel. Diodes Organiques Électroluminescentes à couche unique : Vers des dispositifs électroniques simplifiés pour la transition écologique. L'Actualité Chimique, 2023. hal-04403777

HAL Id: hal-04403777

<https://univ-rennes.hal.science/hal-04403777>

Submitted on 18 Jan 2024

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.

Un point sur N°

Diodes Organiques Électroluminescentes à couche unique : Vers des dispositifs électroniques simplifiés pour la transition écologique

Par Cyril Poriel, Directeur de Recherche CNRS.

L'éclairage représente environ 19% de la consommation électrique mondiale (6% des gaz à effet de serre).¹ Diminuer cette part de la consommation est un enjeu important pour le futur qui passe par la rénovation de l'éclairage. Dans ce contexte, les diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) apparaissent comme une des solutions d'avenir. En effet, dans un rapport de 2016, l'Agence De l'Environnement et la Maitrise de l'Energie (ADEME) prévoit une baisse de 45% de la consommation électrique liée à l'éclairage dans les logements à l'horizon 2030 et met en exergue l'utilisation des OLEDs dans cette évolution.² Une OLED est un dispositif électronique qui émet de la lumière sous l'effet d'un champ électrique. Elle est généralement composée de deux électrodes qui permettent l'injection des charges, d'une couche émissive de lumière à base de semi-conducteur organiques et d'autres couches intermédiaires, elles aussi à base de semi-conducteurs organiques, placées entre les électrodes et la couche émissive afin d'améliorer le rendement de conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse (EQE).

Cette révolution OLED, bien que déjà en marche,²⁻³ se heurte encore à certains écueils. La production des OLEDs est en effet énergivore car les procédés de fabrication nécessitent d'évaporer de nombreuses couches de matériaux organiques. Diminuer le coût énergétique de la fabrication des OLEDs (diminution de l'empreinte environnementale) et les rendre plus respectueuses de l'environnement (*e.g.* faciliter leur recyclage) sont donc un enjeu majeur pour le futur de l'éclairage à bas coût. Simplifier l'architecture physique des OLEDs en diminuant le nombre de couches de l'OLED est une stratégie scientifique qui a, depuis longtemps été considérée mais qui n'a que très récemment commencé à porter ses fruits. C'est à cette stratégie que nous allons nous intéresser dans cet article.

Dans une OLED, la couche émissive est le 'cœur' du dispositif car c'est elle qui permet l'émission de lumière soit par des phénomènes de fluorescence, de phosphorescence ou de fluorescence retardée, qui constituent aujourd'hui les trois grands mécanismes photophysiques mis en jeu dans les OLEDs. Les OLEDs phosphorescentes (appelées PhOLEDs pour *Phosphorescent* OLEDs) sont aujourd'hui les dispositifs les plus matures de la technologie. Depuis leur découverte en 1998,⁴ les performances des PhOLEDs ont considérablement augmentées atteignant aujourd'hui des valeurs extrêmement élevées avec des EQE supérieurs à 25%.⁵⁻⁷ Ces très hautes performances sont notamment dues à l'architecture des PhOLEDs (Figure 1). En effet, une PhOLED est constituée, en plus de la couche émissive et des électrodes, d'un empilement de couches organiques fonctionnelles dont le rôle est de maximiser le rendement d'émission de lumière. Ces PhOLEDs sont appelées Multi-couche (*Multi-Layer* PhOLEDs, ML-PhOLEDs, Figure 1-gauche). Ces différentes couches vont permettre non seulement d'assurer une excellente injection des charges dans le dispositif (génération d'un trou et d'un électron dans la PhOLED) mais également d'assurer leur transport et leur recombinaison (formation d'une paire 'électron-trou' appelé exciton) au sein de la couche émissive. Ces couches intermédiaires ont donc un rôle prépondérant dans les hautes performances des PhOLEDs et sans elles, leurs performances chutent de manière drastique. Pourtant, les PhOLEDs dites monocouche (*Single-Layer* PhOLEDs, SL-PhOLEDs), constituées uniquement de la couche émissive et des électrodes (Figure 1, droite), ont toujours suscité un vif intérêt car elles représentent, du fait de leur extrême simplicité, le graal de la technologie.⁸ *Comment réussir à simplifier les PhOLEDs multi-couches, en ôtant les différentes couches organiques fonctionnelles, tout en maintenant de hautes performances ?* C'est la question à laquelle les chercheurs ont essayé de répondre depuis environ 20 ans.

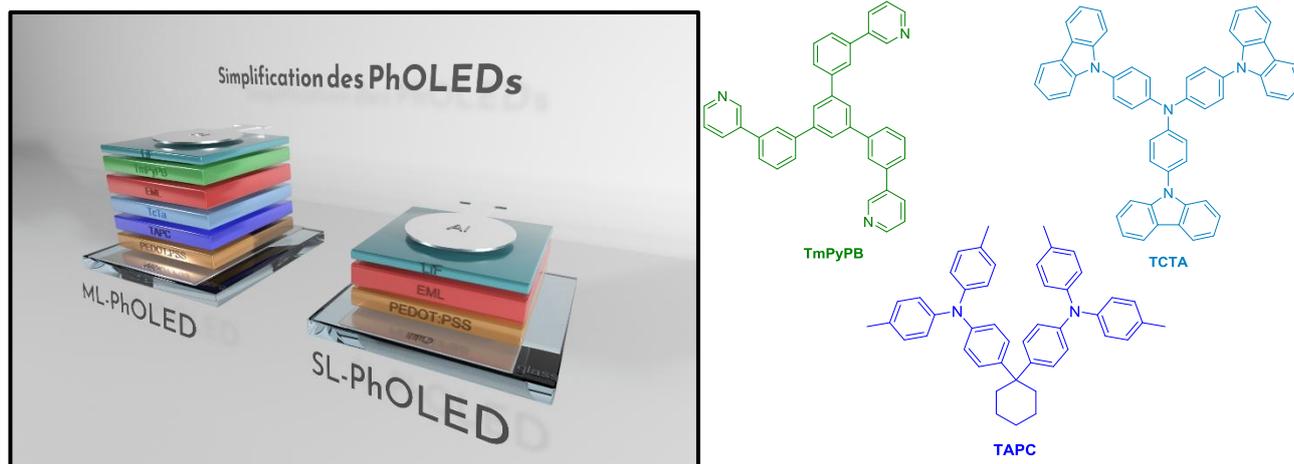


Figure 1 : Gauche. Exemple d'architecture de ML-PhOLED et de SL-PhOLED. L'Aluminium (Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) sont la cathode et l'anode respectivement, LiF et PEDOT-PSS (Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate) de sodium) sont les injecteur d'électrons et de trous respectivement, TmPyPB, TcTa et TAPC sont des exemples de couches fonctionnelles utilisées pour améliorer le transport et la recombinaison des charges, EML pour 'Emissive Layer' est la couche émissive de Lumière. Droite. Structures moléculaires de TmpyB, TcTa et TAPC.

Pour maintenir un haut rendement lumineux, sans les différentes couches, l'injection, le transport et la recombinaison des charges dans une SL-PhOLED doivent être assurées par la couche émissive et donc par les molécules qui la composent. Dans une PhOLED, la couche émissive est composée d'un couple matrice hôte organique (90/95 %)-émetteur phosphorescent (complexe organométallique généralement d'Iridium, 10/5%). Le principe de fonctionnement est basé sur la génération d'excitons dans la matrice organique puis leurs transferts vers l'émetteur phosphorescent par une cascade de transferts d'énergie des états singulet et triplet.⁴

Ainsi, pour obtenir une SL-PhOLED performante, la matrice hôte doit répondre à un cahier des charges très précis qui doit pouvoir permettre de s'affranchir des couches fonctionnelles. Année après année, les designs moléculaires des matrices se sont affinés permettant, par la même, d'améliorer les performances des dispositifs.⁹⁻¹² Le design appelé *D-Spiro-A* (pour *Donor-Spiro-Acceptor*) qui consiste à relier une unité riche en électron à une unité pauvre en électron en induisant entre elles une rupture de conjugaison, via un pont *spiro*, s'est révélé particulièrement efficace (Figure 2). Grâce à ce type de design, qui permet un bon contrôle des propriétés électroniques, les performances des SL-PhOLEDs ont peu à peu augmenté. Ces avancées ont permis de rapporter en Septembre 2022, un record de performance dans le domaine (EQE supérieur à 22%)¹² et montrent clairement que les SL-PhOLEDs peuvent aujourd'hui concurrencer leurs homologues multicouches.

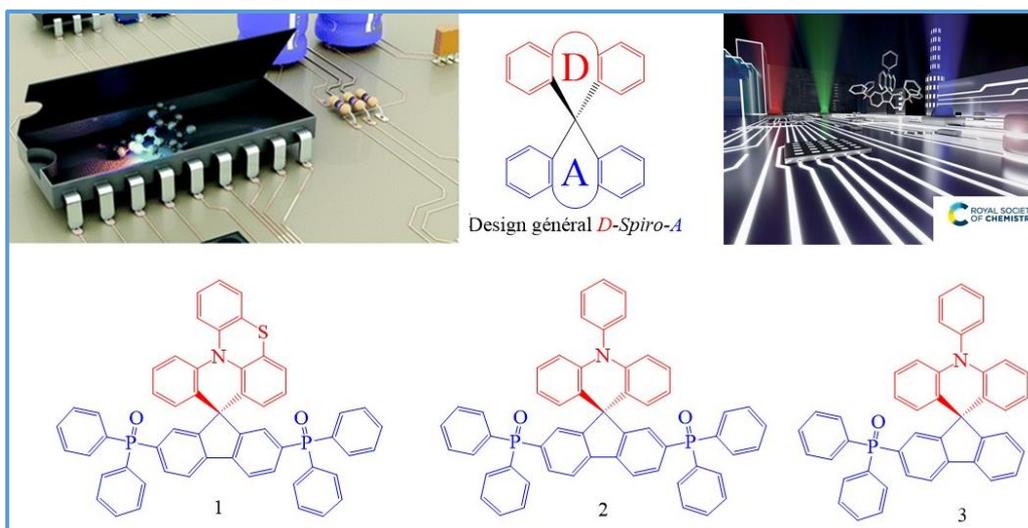


Figure 2 : Haut: Design moléculaire *D-Spiro-A*, Bas: Exemples de structures moléculaires (1-3) utilisées comme matrice hôte dans des SL-PhOLEDs⁹⁻¹⁰

Pour obtenir une SL-PhOLED performante, une caractéristique est particulièrement importante : l'ambipolarité du transport de charges de la couche émissive. En effet, du fait de l'absence de couches de transport, la couche émissive (et donc les molécules qui la composent : la matrice hôte et le complexe phosphorescent) doit posséder un caractère ambipolaire c'est-à-dire des mobilités pour les deux porteurs de charges, trous et électrons (μ_e et μ_h), élevées mais surtout équilibrées. En effet, plus le ratio des mobilités électrons et trous (μ_e / μ_h), sera proche de 1, plus l'efficacité des recombinaisons électron-trou dans la couche émissive sera importante et donc plus la PhOLED sera performante. Ce paramètre d'équilibre dans le transport des charges est donc particulièrement important. Si contrôler l'ambipolarité de la matrice hôte est déjà une tâche difficile, contrôler celle de la couche émissive dans sa globalité (le couple matrice hôte/complexe phosphorescent) l'est encore plus. Récemment, notre équipe a réussi à montrer l'importance de cette ambipolarité dans l'efficacité des SL-PhOLEDs.¹² La couche émissive étudiée était constituée d'une matrice hôte possédant un design *D-Spiro-A* (Molécule 3, Figure 2) et d'un émetteur phosphorescent vert (complexe d'Iridium phosphorescent Ir(ppy)₂acac (bis[2-(2-pyridinyl-N)phényl-C](acétylacetonato)iridium(III))). La matrice seule ne possède pas une bonne balance des mobilités de trou et d'électron, la mobilité des trous étant 2000 fois plus élevée que celle des électrons (1.1×10^{-4} et 5.1×10^{-8} cm².V⁻¹.s⁻¹ respectivement) mais l'ajout de l'émetteur phosphorescent (grâce à ses propriétés de transport intrinsèque et l'arrangement intermoléculaire induit) permet de venir modifier le transport global de la couche émissive conduisant à des valeurs de mobilités trous et électron plus équilibrées (7.2×10^{-7} et 7.6×10^{-6} cm².V⁻¹.s⁻¹ pour les trous et les électrons respectivement). De ce fait, les performances des SL-PhOLEDs obtenues se sont avérées très élevées, dépassant les 22% d'EQE, faisant de ce dispositif la SL-PhOLED la plus performante rapportée dans la littérature (toute couleur confondue).¹² Ainsi, ces travaux ont permis non seulement d'augmenter les performances des SL-PhOLEDs émettrices de lumière rouge, verte et bleue mais surtout de progresser dans la compréhension des paramètres électriques et de leur corrélation avec les structures moléculaires.⁹⁻¹²

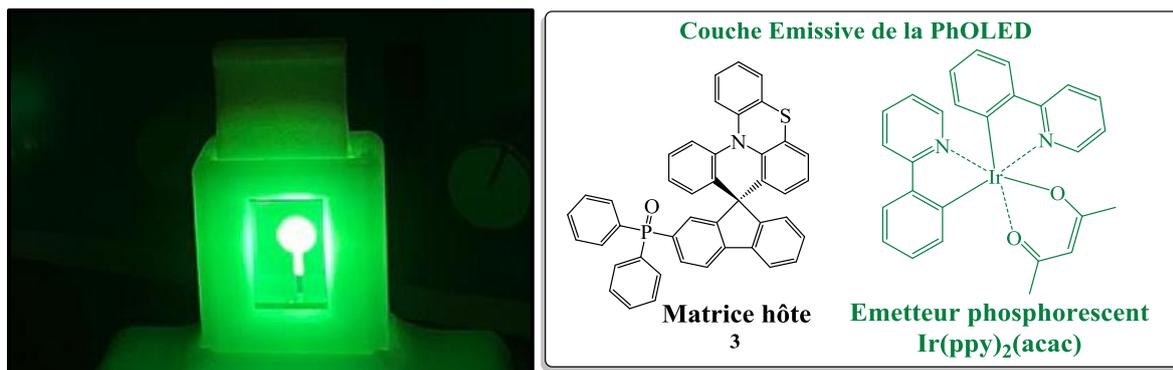


Figure 3. SL-PhOLED verte utilisant la couche émissive la plus performante de la littérature (2022, EQE>22%).¹²

Pour conclure, bien que connus depuis des dizaines d'années, les PhOLEDs dites 'monocouches' représentent une nouvelle classe de dispositifs simplifiés, très prometteurs pour le futur de la technologie OLED. Longtemps restés cantonnées à des curiosités de laboratoire, les SL-PhOLEDs renaissent aujourd'hui avec des performances dépassant 22% d'EQE. Les avancées fantastiques en terme de design moléculaire des matrices hôtes et de compréhension de l'ensemble des paramètres qui régissent ces performances sont, sans nul doute, à la base de cette renaissance.

Simplifier l'électronique et réduire ses déchets sont aujourd'hui des enjeux majeurs pour le futur et les avancées des laboratoires de recherches sont capitales dans ces nouvelles technologies.¹³ Les récentes avancées dans le domaine des SL-PhOLEDs donnent un souffle nouveau à cette technologie qui devra être considérée avec attention. Développer des SL-PhOLEDs émettrices de lumière blanche est le prochain défi à relever dans le domaine et représentera une étape clé vers l'éclairage du futur.

L'auteur remercie l'ensemble des collaborateurs qui ont contribué au développement de ces thématiques dans l'équipe depuis quinze ans et tout particulièrement Joëlle Rault-Berthelot, Cassandre Quinton, Fabien Lucas, Emmanuel Jacques et Clément Brouillac, ainsi que l'ANR (projets MEN IN BLUE et SPIRO-QUEST), l'ADEME et la Région Bretagne (projets ECOELEC et DIADEM) pour leurs soutiens financiers. Crédit photo : Fabien Lucas

Références

1. Rapport Syndicat Eclairage **2013**, <https://www.syndicat-eclairage.com/presentation/les-chiffres-clefs/#:~:text=L%20clairage%20et%20sa%20consommation%20d%20%C3%A9nergie&text=L%20clairage%20repr%C3%A9sente%2019%20%25%20de,gaz%20%C3%A0%20effet%20de%20serra>.
2. Rapport ADEME-July **2016**, <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/fiche-evolution-habitat-2050.pdf>.
3. Mertens, R., *The OLED Handbook: A Guide to OLED Technology, Industry & Market*. **2019**
4. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Nature* **1998**, 395, 151.
5. Lin, C.-C.; Huang, M.-J.; Chiu, M.-J.; Huang, M.-P.; Chang, C.-C.; Liao, C.-Y.; Chiang, K.-M.; Shiau, Y.-J.; Chou, T.-Y.; Chu, L.-K.; Lin, H.-W.; Cheng, C.-H., *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1527.
6. Kong, F. C.; Zhang, Y. L.; Quinton, C.; McIntosh, N.; Yang, S. Y.; Rault-Berthelot, J.; Lucas, F.; Brouillac, C.; Jeannin, O.; Cornil, J.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. S.; Poriel, C., *Angew Chem Int Ed Engl* **2022**, 61, e202207204.
7. Wang, Q.; Lucas, F.; Quinton, C.; Qu, Y.-K.; Rault-Berthelot, J.; Jeannin, O.; Yang, S.-Y.; Kong, F.-C.; Kumar, S.; Liao, L.-S.; Poriel, C.; Jiang, Z.-Q., *Chem. Sci.* **2020**, 11, 4887.
8. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J., *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2010547.
9. Lucas, F.; Ibraikulov, O. A.; Quinton, C.; Sicard, L.; Heiser, T.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Leclerc, N.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Adv. Opt. Mater.* **2020**, 8, 1901225.

10. Lucas, F.; Quinton, C.; Fall, S.; Heiser, T.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Leclerc, N.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 16354.
11. Lucas, F.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Heiser, T.; Ibraikulov, O. A.; Quinton, C.; Brouillac, C.; Leclerc, N.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 8066.
12. Lucas, F.; Brouillac, C.; Fall, S.; Zimmerman, N.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Leclerc, N.; Heiser, T.; Lebreton, C.; Jacques, E.; Quinton, C.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 8345.
13. Savage, N., *Nature* **2019**, *576*, S20.

Contact :

Cyril Poriel- Directeur de Recherche CNRS-
Univ Rennes-CNRS
ISCR-6226, F-35000 Rennes, France
Univ Rennes, CNRS, ISCR-6226, F-35000 Rennes, France
+ 33 (0)223235977
cyril.poriel@univ-rennes1.fr