

Nouvelles générations d'OLED phosphorescentes

Depuis quelques années, l'électronique organique (EO), ou « électronique plastique », commence à jouer un rôle majeur dans l'électronique moderne et sera sans conteste une partie de l'électronique de demain [1]. Cette nouvelle électronique, dont les trois dispositifs majeurs sont la cellule solaire, le transistor à effet de champ et la diode organique électroluminescente (OLED, « organic light-emitting diode »), est basée sur des semi-conducteurs organiques. L'OLED émet de la lumière par application d'un champ électrique (phénomène d'électroluminescence) et est, à l'heure actuelle, le dispositif le plus mature de l'EO. Si aujourd'hui on retrouve les OLED principalement dans l'affichage électronique (smartphones, tablettes, téléviseurs de dernière génération), elles joueront également demain un rôle clé dans l'éclairage basse consommation [2-3]. Les OLED possèdent de nombreux avantages : leur consommation énergétique est plus faible que celle des LED classiques ; elles peuvent être fabriquées sur des supports souples, voire enroulables [1], et être usinables par voie humide. Elles sont constituées d'une superposition de couches de matériaux organiques – dont la couche émissive de lumière, appelée EML (« emissive layer ») – déposées entre deux électrodes, qui vont aider à l'injection, au transport et à la recombinaison des charges au sein de l'EML (voir structure d'une OLED *figure 1a*). Il existe aujourd'hui trois types d'OLED, différenciés par les phénomènes d'émissions de lumière : les OLED à base de matériaux fluorescents, dites de première génération [4] ; les OLED à base de matériaux phosphorescents, dites de seconde génération [5] ; et les OLED à base de matériaux TADF (« thermally activated delayed fluorescence »), dites de troisième génération [6].

Les PhOLED

Les OLED phosphorescentes de seconde génération, appelées PhOLED, sont aujourd'hui les plus matures de la technologie OLED. Dans une PhOLED, l'EML est composée d'un couple matrice hôte organique (90-95 %)/émetteur phosphorescent (complexe organométallique, généralement d'iridium, 5-10 %). Le principe de fonctionnement est basé sur la génération et combinaison de paires électron-trou (exciton) dans la matrice organique, puis le transfert des excitons formés vers l'émetteur phosphorescent par une cascade de transferts d'énergie des états singulet et triplet (*figure 1b*). Grâce à cette cascade de transferts d'énergie, le rendement interne du dispositif peut atteindre 100 % [5].

Ces vingt dernières années, les PhOLED ont connu un développement formidable, atteignant des rendements quantiques externes

(EQE, « external quantum efficiency », correspondant à l'efficacité de l'OLED) extrêmement élevés, proches des limites théoriques. Depuis le début des recherches sur les OLED, l'émission de lumière bleue a toujours été difficilement maîtrisable car instable et peu efficace. Malgré les fantastiques progrès des dix dernières années, c'est aujourd'hui encore un verrou important à lever, tout particulièrement en termes de stabilité. En effet, que ce soit pour un matériau fluorescent ou pour un matériau phosphorescent, il est intrinsèquement difficile d'injecter des charges dans un émetteur de lumière bleue, du fait du large écart entre les orbitales frontières.

Dans ce domaine très concurrentiel des PhOLED, une grande partie des recherches menées ces dix dernières années a concerné l'amélioration des propriétés des matrices hôtes pour les rendre de plus en plus adaptées à celles des émetteurs phosphorescents (pour lesquels il existe une très faible diversité moléculaire). Ainsi, grâce à des travaux d'ingénierie moléculaire de ces matrices, les performances des PhOLED ont pu être augmentées au fil des années, dépassant aujourd'hui des rendements quantiques externes de 30 % [7]. Cependant, il aura fallu plusieurs années aux chercheurs avant de parfaitement définir le cahier des charges d'une matrice hôte performante pour PhOLED. Ainsi, on considère aujourd'hui qu'une matrice hôte idéale doit posséder :

- Une haute énergie de l'état triplet E_T , a minima supérieure à celle du dopant phosphorescent utilisé, propriété indispensable pour assurer les transferts d'énergie de la matrice vers le dopant phosphorescent (*figure 1a*). Ainsi, pour un émetteur phosphorescent rouge, la matrice devra posséder un état triplet supérieur à 2 eV ; pour un émetteur phosphorescent vert, un état triplet supérieur à 2,5 eV ; et pour un émetteur phosphorescent bleu, un état triplet supérieur à 2,7 eV.
- Un caractère ambipolaire, c'est-à-dire des mobilités pour les deux porteurs de charges, trous et électrons, à la fois élevées et équilibrées. Ce paramètre est particulièrement important car il détermine l'efficacité des recombinaisons électron-trou dans l'EML, et donc la performance de la diode.
- Des niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO/LUMO adaptés au niveau de Fermi des électrodes pour assurer une injection efficace des charges. Cependant, plus le niveau d'énergie de l'état triplet de la matrice est élevé, plus il est difficile d'ajuster dans le même temps ces niveaux d'orbitales frontières.
- Une haute stabilité thermique et morphologique, propriété essentielle pour contribuer à une bonne stabilité des dispositifs dans le temps. Cependant, la stabilité physique de la matrice est loin d'être la seule propriété impliquée dans les dégradations des PhOLED qui

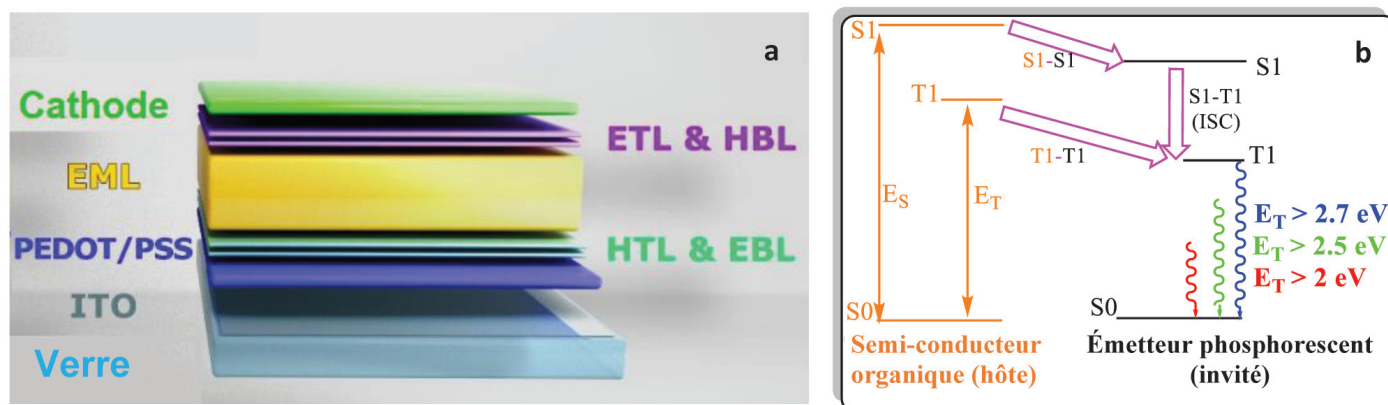


Figure 1 - a) Représentation schématique d'une OLED. b) Principe des cascades d'énergie dans la couche émissive d'une PhOLED.

ETL : « electron transporting layer » ; HBL : « hole blocking layer » ; HTL : « hole transporting layer » ; EBL : « electron blocking layer » ; EML : « emissive layer » ; ITO : « indium tin oxide » ; PEDOT/PSS : poly(3,4-éthylèneedioxythiophène)/polystyrène sulfonate.

sont encore mal comprises aujourd'hui [8]. La stabilité des PhOLED bleues étant toujours un problème majeur qui freine leur développement, l'étude des phénomènes qui entraînent ces dégradations [8] apparaît particulièrement indispensable. Les règles de design moléculaire permettant de réunir toutes ces propriétés au sein d'une matrice sont aujourd'hui bien connues et plutôt bien maîtrisées (elles ne seront pas développées en détail ici mais sont décrites dans de nombreux travaux récents, voir [9]). Cependant, la présence d'hétéroatomes (N, S, P, O principalement) dans la plupart de ces matrices semble être une cause d'instabilité dans les PhOLED (notons que la stabilité des

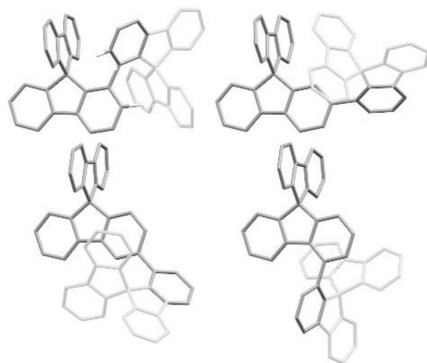


Figure 2 - Matériaux hôtes PhC les plus performants (décembre 2019) en tant que matrice hôte dans des PhOLED bleues (émetteur : Irpic (bis[2-(4,6-difluorophényl)pyridinato](picolato)iridium(III)).

complexes phosphorescents est également un problème central), et des études récentes mettent tout particulièrement en évidence l'instabilité des liaisons carbone-hétéroatomes [10]. Depuis quelques années, les recherches se tournent donc vers des matrices constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène (appelées PHC, « pure hydrocarbon »), car elles présentent une stabilité accrue (tout particulièrement dans leur état triplet) par rapport aux matrices composées d'hétéroatomes, ce qui permet de stabiliser l'électroluminescence. Cependant, les performances des matériaux PHC comme matrice hôte pour des émetteurs phosphorescents bleus sont longtemps restées très faibles car il est très difficile d'obtenir des matrices PHC combinant toutes les propriétés mentionnées ci-dessus, et tout particulièrement un bon transport de charge. En 2019, grâce aux connaissances acquises depuis vingt ans dans ce domaine, un résultat majeur a pu être obtenu. En effet, grâce à des travaux d'ingénierie moléculaire basés sur l'isométrie de position, une nouvelle génération de matériaux PHC a pu être développée [11]. Ces molécules sont construites sur différents assemblages d'unités spirobifluorène, une brique de construction très stable et très efficace en électronique organique [12-13]. Ces dimères de spirobifluorène (figure 2) possédaient toutes les propriétés énumérées ci-dessus, et malgré un transport de charge faible, ce dernier était équilibré (mobilité des électrons et des trous du même ordre de grandeur), point important pour maximiser l'émission de lumière. Ces semi-conducteurs apparaissaient donc parfaitement adaptés pour ce type d'applications. Ainsi, intégrées comme matrice hôte dans une PhOLED, ces molécules ont conduit à de très hautes performances (EQE > 23 %), établissant un nouveau record pour des PhOLED bleues à base de PHC, très proche de celui obtenu en utilisant des matrices incluant des hétéroatomes. Ces résultats marquants ont mis en évidence la possibilité d'obtenir des PhOLED à très haute performance utilisant des matériaux PHC, ouvrant la voie à de nouvelles perspectives dans le domaine.

Ainsi, dans ces travaux, le design moléculaire des matrices PHC est crucial et est basé sur l'isométrie de position, un concept central en chimie organique. L'isométrie de position peut en effet avoir des conséquences remarquables sur les propriétés des molécules car une simple modification structurale peut fortement influencer les propriétés électroniques d'un semi-conducteur, et donc les performances des dispositifs électroniques correspondants [13]. Bien que prometteur, ce concept reste peu utilisé en optoélectronique organique [13-14]. C'est pourtant grâce à l'isométrie de position (modification de la position du lien spirobifluorène-spirobifluorène) que des ajustements électroniques importants ont pu être effectués sur ces semi-conducteurs PHC, permettant d'atteindre de très hautes performances une fois intégrés dans le dispositif.



Pour conclure, bien que connus depuis des dizaines d'années, les matériaux PHC représentent une nouvelle classe de matériaux possédant des caractéristiques très intéressantes pour stabiliser certains dispositifs électroniques. D'une manière générale, ce type de matériaux est très stable, peut être aisément synthétisé et permet aujourd'hui d'atteindre de très hautes performances dans certains dispositifs électroniques. Leurs performances en tant que matrice hôte dans des PhOLED étant désormais aussi élevées que celles utilisant des hétéroatomes, ce type de matériaux va offrir dans les années à venir de nouvelles perspectives dans le domaine des PhOLED, mais aussi plus généralement dans celui de l'électronique organique. Dans une industrie en pleine mutation, les avancées des laboratoires de recherche sont capitales et déterminent les technologies futures [1]. Un des rôles des OLED pour le futur sera de contribuer à la baisse de la part liée à l'éclairage dans la consommation électrique mondiale, et pour cela, il faudra obtenir des OLED émettrices de lumière blanche stables et efficaces. Les PhOLED blanches utilisant des matériaux PHC représentent la prochaine étape clé vers ces avancées.

L'auteur remercie l'ensemble des collaborateurs qui ont contribué au développement de ces thématiques dans l'équipe depuis quinze ans, ainsi que l'ANR (projets HOME-OLED, MEN IN BLUE et SPIRO-QUEST), l'ADEME et la Région Bretagne (projets MAIA et DIADÉM) pour leurs soutiens financiers.

- [1] N. Savage, *Nature*, **2019**, 576, p. S20-S22.
- [2] Nos logements en 2050 : quelles évolutions pour notre habitat ?, Rapport ADEME, **2016**, www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/fiche-evolution-habitat-2050.pdf
- [3] R. Mertens, *The OLED Handbook: A Guide to OLED Technology, Industry & Market*, OLED-Info, **2019**.
- [4] C.W. Tang, S.A. Vanslyke, *App. Phys. Lett.*, **1987**, 51, p. 913-915.
- [5] M.A. Baldo *et al.*, *Nature*, **1998**, 395, p. 151-154.
- [6] G. Méhes *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 11311-15.
- [7] C.-C. Lin *et al.*, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, p. 1527-37.
- [8] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, K. Leo, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, p. 8449-8503.
- [9] F. Lucas *et al.*, *Adv. Opt. Mat.*, **2020**, 8, art. 1901225, <https://doi.org/10.1002/adom.201901225>.
- [10] H. Li *et al.*, *Chem. Mater.*, **2019**, 31, 1507-19.
- [11] L.J. Sicard, H.-C. Li, Q. Wang, X.-Y. Liu, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, L.-S. Liao, Z.-Q. Jiang, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, p. 3848-53.
- [12] C. Poriel, J. Rault-Berthelot, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, p. 3869-97.
- [13] C. Poriel, L. Sicard, J. Rault-Berthelot, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, p. 14238-54.
- [14] C. Poriel, J. Rault-Berthelot, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, p. 1818-30.

Cette fiche a été préparée par **Cyril PORIEL**, directeur de recherche au CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Université de Rennes (cyril.poriel@univ-rennes1.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.