

## Les OLED à couche unique

### Vers des dispositifs électroniques simplifiés pour la transition écologique

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 (OLED) apparaissent comme une des solutions d'avenir. En effet, dans un rapport de 2016, l'ADEME (Agence de la transition écologique) 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 OLED dans cette évolution [2].

#### OLED, PhOLED et SL-PhOLED

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-conducteurs 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 OLED est en effet énergivore car les procédés de fabrication nécessitent d'évaporer de nombreuses couches de matériaux organiques. Diminuer le coût énergétique de leur fabrication (diminution de l'empreinte environnementale) et les rendre plus respectueuses de l'environnement (*i.e.* faciliter leur recyclage) est donc un enjeu majeur pour le futur de l'éclairage à bas coût. Simplifier leur architecture physique en diminuant leur nombre de couches est une stratégie scientifique qui a depuis longtemps été considérée mais qui n'a que très récemment commencé à porter ses fruits.

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.

Les OLED phosphorescentes (PhOLED) sont aujourd'hui les dispositifs les plus matures de la technologie. Depuis leur découverte en 1998 [4], leurs performances ont considérablement augmenté, atteignant aujourd'hui des valeurs extrêmement élevées (EQE > 25 %) [5-7]. Ces hautes performances sont notamment dues à leur architecture (*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 PhOLED sont appelées multi-couches (« multi-layer » PhOLED : ML-PhOLED ; *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 » appelée exciton) au sein de la couche émissive. Ces couches intermédiaires ont donc un rôle prépondérant dans les hautes performances des PhOLED et sans elles, leurs performances chutent de manière

drastique. Pourtant, les PhOLED dites monocouches (« single-layer » PhOLED : SL-PhOLED), 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 PhOLED 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 vingt ans.

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 assurés 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 ainsi d'améliorer les performances des dispositifs [9-12]. Le design appelé D-spiro-A (« donor-spiro-acceptor »), qui consiste à relier une unité riche en électrons à une unité pauvre en électrons 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-PhOLED ont peu à peu augmenté. Ces avancées ont permis de rapporter en septembre 2022 un record de performance dans le domaine (EQE > 22 %) [12] et montrent clairement que les SL-PhOLED peuvent aujourd'hui concurrencer leurs homologues multicouches.

Une caractéristique est particulièrement importante pour obtenir une SL-PhOLED performante : 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

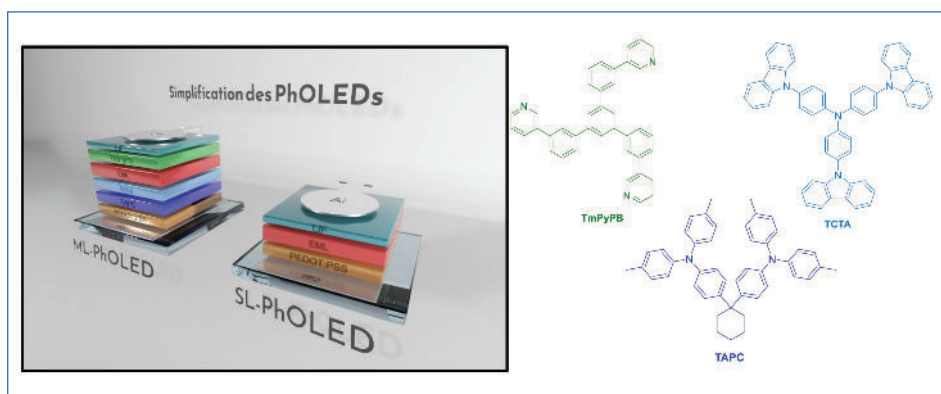


Figure 1 - À gauche : exemple d'architecture de ML-PhOLED et de SL-PhOLED. L'aluminium (Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) sont la cathode et l'anode respectivement, LiF et PEDOT-PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate) de sodium) sont les injecteurs d'électrons et de trous respectivement ; TmpyB, TCTA et TAPC sont des exemples de couches fonctionnelles utilisées pour améliorer le transport et la recombinaison des charges ; EML (« Emissive layer ») est la couche émissive de lumière. À droite : structures moléculaires de TmpyB, TCTA et TAPC.

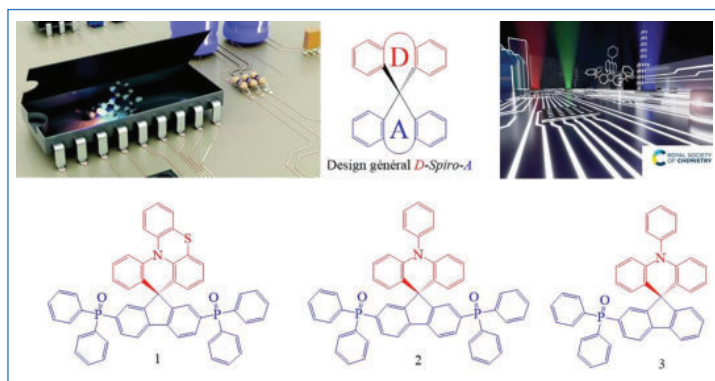


Figure 2 - Design moléculaire D-Spiro-A (en haut) et exemples de structures moléculaires (1-3) utilisées comme matrice hôte dans des SL-PhOLED (en bas) [9-10].

deux porteurs de charges, trous et électrons ( $\mu_e$  et  $\mu_h$ ), élevées mais surtout équilibrées. En effet, plus le ratio des mobilités électrons et trous ( $\mu_e/\mu_h$ ) 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-PhOLED [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  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$  (bis[2-(2-pyridinyl-N)phényl-C](acétylacétonate)iridium(III)). La matrice seule ne possède pas une bonne balance des mobilités de trou et d'électron, la mobilité des trous étant deux mille fois plus élevée que celle des électrons ( $1,1 \times 10^{-4}$  et  $5,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  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 électrons plus équilibrées ( $7,2 \times 10^{-7}$  et  $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les trous et les électrons respectivement). De ce fait, les performances des SL-PhOLED 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 (toutes couleurs confondues) [12]. Ces travaux ont ainsi permis non seulement d'augmenter les performances des SL-PhOLED émettrices de lumières 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).

Pour conclure, bien que connues depuis des dizaines d'années, les PhOLED 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-PhOLED renaissent aujourd'hui avec des performances dépassant 22 % d'EQE. Les avancées fantastiques en termes 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

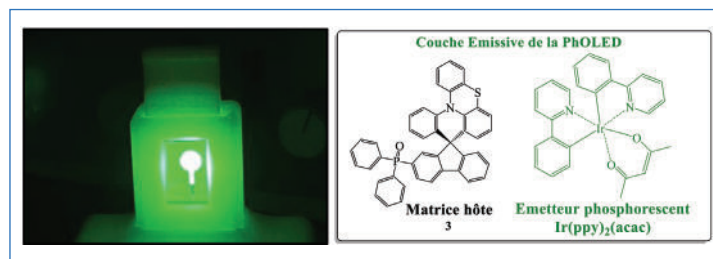


Figure 3 - SL-PhOLED verte utilisant la couche émissive la plus performante de la littérature (2022, EQE > 22 %) [12].

recherches sont capitales dans ces nouvelles technologies [13]. Les récentes avancées dans le domaine des SL-PhOLED donnent un souffle nouveau à cette technologie qui devra être considérée avec attention. Développer des SL-PhOLED 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. Crédits photos : Fabien Lucas.

- [1] Rapport du Syndicat de l'Éclairage, 2013, [www.syndicat-eclairage.com/presentation/les-chiffres-clefs/#:~:text=L'%C3%A9clairage%20et%20sa%20consommation%20d'%C3%A9nergie&text=L'%C3%A9clairage%20repr%C3%A9sente%2019%20%25%20de,gaz%20%20C%3%A0%20eff et%20de%20serre](http://www.syndicat-eclairage.com/presentation/les-chiffres-clefs/#:~:text=L'%C3%A9clairage%20et%20sa%20consommation%20d'%C3%A9nergie&text=L'%C3%A9clairage%20repr%C3%A9sente%2019%20%25%20de,gaz%20%20C%3%A0%20eff et%20de%20serre)
- [2] Rapport de l'Ademe, Juil. 2016, [www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/fiche-evolution-habitat-2050.pdf](http://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*, 2019.
- [4] M.A. Baldo et al., Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature*, **1998**, 395, p. 151-154.
- [5] C.-C. Lin et al., Molecular design of highly efficient thermally activated delayed fluorescence hosts for blue phosphorescent and fluorescent organic light-emitting diodes, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, p. 1527-37.
- [6] F.C. Kong et al., Pure hydrocarbon materials as highly efficient host for white phosphorescent organic light-emitting diodes: a new molecular design approach, *Angew Chem Int Ed Engl.*, **2022**, 61, e202207204.
- [7] Q. Wang et al., Evolution of pure hydrocarbon hosts: simpler structure, higher performance and universal application in RGB phosphorescent organic light-emitting diodes, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, p. 4887-94.
- [8] C. Poriel, J. Rault-Berthelot, Designing host materials for the emissive layer of single-layer phosphorescent organic light-emitting diodes: toward simplified organic devices, *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31, 2010547.
- [9] F. Lucas et al., Spirophenylacridine-2,7-(diphenylphosphineoxide)-fluorene: a bipolar host for high-efficiency single-layer blue phosphorescent organic light-emitting diodes, *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, 8, 1901225.
- [10] F. Lucas et al., Universal host materials for red, green and blue high-efficiency single-layer phosphorescent organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, p. 16354-367.
- [11] F. Lucas et al., Quinolinophenothiazine as an electron rich fragment for high efficiency RGB single-layer phosphorescent organic light-emitting diodes, *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5, p. 8066-77.
- [12] F. Lucas et al., Simplified green-emitting single-layer phosphorescent organic light-emitting diodes with an external quantum efficiency > 22%, *Chem. Mater.*, **2022**, 34, p. 8345-55.
- [13] N. Savage, Tomorrow's industries: from OLEDs to nanomaterials, *Nature*, **2019**, 576, S20.

Cette fiche a été préparée par **Cyril PORIEL**, directeur de recherche au CNRS, Institut des sciences chimiques de Rennes ([cyril.poriel@univ-rennes1.fr](mailto:cyril.poriel@univ-rennes1.fr)).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON ([jp foulon@wanadoo.fr](mailto:jp foulon@wanadoo.fr)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org).