

Polymères conjugués et électroluminescence

Bernard François* directeur de recherche CNRS

Summary : *Conjugated polymers and electroluminescence*

Many researches on organic light emitting diodes (OLED) are based on the development of new conjugated polymers which allow, in a near future, the realisation of flat and flexible screens. An electric potential applied across a thin polymer film undergoes a light emission.

One describes the main parameters which have to be considered for the design and synthesis of these new materials, specially the problems of electric charge injection and colour control. Some examples of photoluminescent polymer synthesis and characterisation are given.

Mot clés : *Photoluminescence, électroluminescence, polymères conjugués, synthèse.*

Key-words : *Photoluminescence, electroluminescence, conjugated polymers, synthesis.*

L'émission de lumière par application d'un potentiel électrique sur des couches minces de composés organiques polyaromatiques photoluminescents, tels que l'anthracène, est un phénomène connu depuis 1963 [1]. Il constitue la base des OLED (Organic Light Emitting Diodes). De nombreuses autres molécules organiques ou organométalliques ont depuis été étudiées [2]. Toutefois, une mise en œuvre difficile, un temps de vie limité ainsi que les forts potentiels nécessaires ont limité le développement des dispositifs basés sur les petites molécules.

Le même phénomène a été mis en évidence il y a une dizaine d'années sur des polymères conjugués (PC), c'est-à-dire formés par une alternance de simples et de doubles liaisons. Le premier polymère comportait un squelette de polyparaphénylène vinylène (PPV) [3]. La préparation facile de couches minces et une tension de fonctionnement limitée à quelques volts ont permis un nouveau développement des recherches sur les OLED. Depuis lors, de très nombreux travaux ont été consacrés à la synthèse de nouveaux polymères conjugués susceptibles de répondre aux conditions difficiles et parfois contradictoires exigées par la physique de ces dispositifs. La science des polymères impliquée dans ce domaine ne se limite pas à la synthèse et à la caractérisation de ces PC photoluminescents. Des polymères transporteurs sélectifs de charges ou conducteurs ioniques, des copolymères de plus en plus complexes associant ces diverses propriétés font également l'objet de travaux dédiés à cette application. Les problèmes particuliers posés par le mélange et l'organisation de ces divers polymères dans des films très minces, dans lesquels les interfaces peuvent jouer un rôle important, sont également à prendre en compte.

Sigles utilisés

EA	: électroaffinité
EL	: électroluminescence
OLED	: organic light emitting diodes
PANi	: polyaniline
PC	: polymères conjugués
PEDOT	: polyéthylène dioxythiophène
PI	: potentiel d'ionisation
PL	: photoluminescence
PPP	: polyparaphénylène
PPV	: polyparaphénylène vinylène

La présentation succincte des principaux problèmes posés par la mise en œuvre des OLED nous permettra de préciser les paramètres dont doit tenir compte le chimiste pour le choix des polymères destinés à ce type d'application.

Le principe des OLED

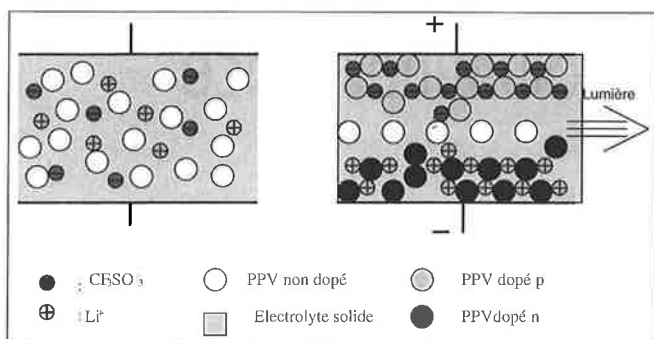
Le schéma d'une OLED classique est représenté dans l'encadré 1.

On dépose une couche mince (~ 100 nm) de polymère photoluminescent, sur une électrode formée par du verre recouvert d'une couche transparente de semi-conducteur (souvent l'oxyde mixte d'indium et d'étain). Le dépôt de polymère se fait en général à partir d'une solution en utilisant une tournette (spin-coating). L'ensemble est recouvert d'une électrode métallique de calcium ou d'aluminium déposée par métallisation sous vide et qui constitue la cathode (figure 1). Un potentiel de quelques volts est appliqué entre ces électrodes, ce qui correspond à des champs à travers le film de l'ordre de 10^6 V / cm.

Si l'on applique un potentiel croissant aux bornes du dispositif, on observe, au-delà d'un certain seuil, l'apparition d'un courant qui croît avec la tension ainsi qu'une émission de lumière également croissante.

D'après la conférence présentée au 28^e Colloque annuel du GFP (Groupe Français des Polymères) à Lille, 17-19 novembre 1998.

* Laboratoire de recherches sur les matériaux polymères (UPPA/CNRS), Hélioparc, 2, av. Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9.
Tél. : 05.59.84.38.39. Fax : 05.59.80.36.50.
E-mail : Bernard.Francois@univ-pau.fr



Encadré 1 - Schéma d'une cellule électroluminescente électrochimique, avant et après application du potentiel.
Exemple : mélange PPV soluble + POEG + LiCF_3SO_3 .

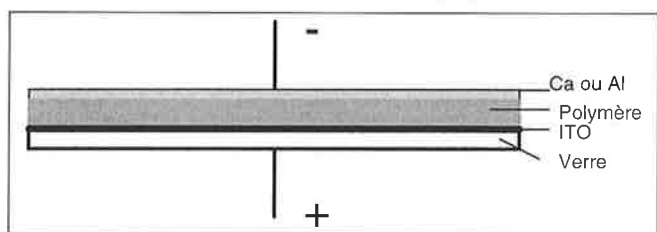


Figure 1 - Schéma d'une diode électroluminescente.

Les électrons injectés par l'électrode métallique vont se recombiner avec les trous injectés par la surface d'ITO en émettant de la lumière, à l'intérieur du matériau. Le détail du mécanisme de ces recombinaisons fait toujours l'objet de controverses. Il apparaît néanmoins que la formation d'exciton singulet à partir des charges injectées suivie, comme dans le cas de la photoluminescence, de la désexcitation radiative de ces excitons, constitue l'étape capitale de ce phénomène.

Les caractéristiques que l'on va exiger des polymères utilisables dans ces dispositifs sont liées au diagramme d'énergie représenté sur la figure 2.

Les propriétés des polymères conjugués (PC) sont assez bien interprétées dans le cadre de la théorie des bandes électroniques comme le sont celles des semi-conducteurs minéraux. Les éléments essentiels sont la présence d'une bande de valence remplie (niveaux des électrons π) et d'une bande dite de conduction (niveaux π^*) séparées par la bande inter-

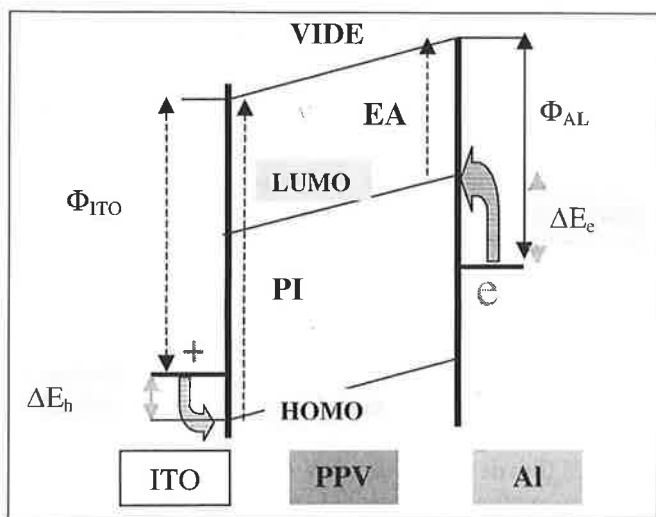


Figure 2 - Diagramme d'énergie d'un diode électroluminescente (PI : potentiel d'ionisation, PPV : polyparaphénylène vinyllène, EA : électroaffinité).

dite. Les électrons seront injectés dans le bas de la bande conduction (niveau LUMO) et les trous dans le sommet de la bande de valence (niveau HOMO) la recombinaison se faisant, après relaxation, avec une énergie inférieure à celle de la bande interdite. La couleur émise sera donc liée à cette énergie. Le bleu correspondant aux larges bandes interdites et le rouge aux plus faibles.

Les PC utilisables dans les OLED devront donc présenter un certain nombre de propriétés parfois contradictoires : facilité de mise en œuvre sous forme de films minces, potentiels d'oxydoréduction (ou électroaffinité EA et potentiel d'ionisation PI) adaptés aux électrodes disponibles, largeur de bande interdite et organisation moléculaire permettant d'obtenir la lumière souhaitée et enfin un bon rendement de photoluminescence. De plus, ils devront avoir une stabilité suffisante vis-à-vis des réactions de dégradation et, en particulier, de la photodégradation.

Les deux étapes essentielles sont donc : l'injection des charges et leur transport dans le film d'une part, leur recombinaison radiative dont dépend le rendement de fluorescence d'autre part.

Injection des charges

Pour injecter les électrons le plus facilement, il faudrait mettre en œuvre des électrodes métalliques dont la fonction de travail soit voisine du niveau LUMO du polymère (à son électroaffinité) et, pour injecter les trous, une électrode dont la fonction de travail corresponde au niveau HOMO du polymère (à son potentiel d'ionisation). Si cela n'est pas le cas, il existera des barrières d'énergie ΔE_h et ΔE_c à vaincre au niveau des électrodes. Il s'en suit une augmentation de la tension à appliquer aux bornes de la diode et une diminution du rendement énergétique.

Un tel système idéal n'existe pas encore, l'objectif des recherches est de concevoir des polymères et des électrodes qui s'en rapprochent en minimisant la hauteur de ces barrières.

Injection des trous

De façon générale, la barrière la plus faible se trouve au niveau de l'injection des trous. Des valeurs de 0,2 V ont été rapportées pour les systèmes ITO/PPV. Des améliorations doivent néanmoins être apportées :

Le greffage de petites molécules ou d'oligomères à la surface de l'ITO permet d'améliorer l'injection de trous et de diminuer le voltage nécessaire au fonctionnement. Il a été suggéré que le dipole introduit par la fonction assurant le greffage crée un champ supplémentaire à l'interface favorisant l'injection [4]. L'addition sur l'ITO d'une couche d'un polymère bon transporteur de trous, tel que le polyvinylcarbazole, améliore l'injection. Une autre procédé consiste à introduire une couche supplémentaire d'un polymère conducteur dont la fonction de travail peut être ajustée en jouant sur le taux de dopage. La polyaniline (PANI) ou un dérivé substitué du polythiophène (PEDOT : polyéthylènedioxythiophène, un polymère conducteur quasi transparent) constituent des exemples intéressants de cette voie de recherche.

Injection des électrons

Une des difficultés réside dans le fait qu'il faut éviter le dopage spontané des polymères par les électrodes. Les métaux alcalins, par exemple, correspondraient assez bien aux exigences précédentes, toutefois l'injection d'électrons s'accompagne d'une migration de cations métalliques dans le matériau, le rendant par là même conducteur électrique par dopage de type n, ce qui supprime les propriétés de luminescence. Le calcium, souvent utilisé car il conduit aux meilleurs rendements, est un cas un peu limite. Il a été observé que la présence d'une faible couche d'oxyde de calcium entre le polymère et la couche métallique est un élément favorable puisqu'elle crée une barrière au dopage.

L'aluminium bien que moins efficace que le calcium, car possédant une plus importante fonction de travail, est un compromis intéressant compte tenu de sa meilleure stabilité à l'air. Des liaisons Al-polymère, mises en évidence par XPS, sont toutefois susceptibles de dégrader la surface du PC en détruisant localement la conjugaison.

D'autres métaux ou alliages sont à l'étude.

De façon générale, les polymères dotés d'une grande électroaffinité seront donc favorables.

Un des problèmes à résoudre réside dans le fait que l'injection des électrons est plus difficile que celle des trous et que leur mobilité est plus faible dans la majorité des polymères conjugués. Il en résulte un déséquilibre dans le flux des charges de sorte qu'une fraction est perdue et que leur recombinaison s'effectue à proximité de la couche métallique avec des pertes de rendement. Pour remédier à ce problème, des diodes multicouches ont été développées pour favoriser le flux d'électrons et bloquer partiellement les trous de façon à contrôler les sites de recombinaison et à les éloigner des électrodes. Des petites molécules sont parfois utilisées mais divers polymères transporteurs d'électrons (comportant des groupements oxadiazole, triazole ou quinoxaline) ou de trous (comportant des groupements triphénylamine) sont également développés dans ce but.

Une autre tentative pour résoudre ce problème consiste en la mise au point de **diodes électroluminescentes électrochimiques** (encadré 1).

Dans ces dispositifs apparus en 1995, le polymère PL est mélangé à un électrolyte solide, par exemple un complexe polyoxyéthylène glycol/sel de lithium. L'application d'un potentiel va provoquer le « dopage » du polymère conjugué : un dopage de type n au niveau de l'électrode injectrice d'électrons et un dopage de type p de l'autre côté. Au contact des domaines n et p existe une zone neutre qui sera le siège des recombinaisons électrons/trous et constitue la partie émettrice. Ces systèmes présentent l'avantage que, une fois le dopage effectué, la plus grande partie du polymère conjugué est devenue bonne conductrice électrique, ce qui rend l'injection des charges très facile. La nature des électrodes ne joue plus un rôle fondamental. Par ailleurs, l'épaisseur des films n'est plus aussi critique et peut être augmentée. La contrepartie de ces avantages réside dans les problèmes liés à la stabilité dans le temps des polymères conjugués dopés ainsi qu'à la diffusion des espèces ioniques provoquant une neutralisation des domaines dopés n et p. Ce dernier phénomène peut être maîtrisé par le choix d'un élec-

trolyte solide doté d'une mobilité ionique bonne à chaud et faible à froid. La cellule est polarisée à chaud (80 °C) de façon à créer les zones dopées, puis ramenée à sa température de fonctionnement.

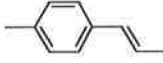
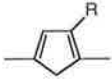
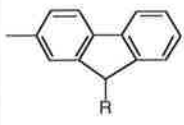
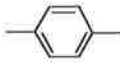
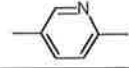
Il reste que le mélange homogène d'un électrolyte solide et d'un polymère photoluminescent est difficile par suite de problèmes d'incompatibilité. L'addition de tensioactifs améliore cette dispersion. Une autre voie consiste à synthétiser des copolymères présentant les deux fonctions sur la même chaîne.

Principaux polymères et copolymères conjugués photoluminescents (PL) utilisés dans les OLED

Compte tenu de ces nombreuses exigences, la chimie des polymères conjugués à propriétés de photoluminescence s'est considérablement développée durant ces dix dernières années tant dans la synthèse de monomères originaux que dans les méthodes de polymérisation. Les diverses unités monomères de base, doubles liaisons, groupements phényle, thiophène, fluorène, pyridine (encadré 2)... , eux-mêmes substitués de façon variée, constituent les briques élémentaires d'homo- et de copolymères dont on peut ajuster finement les propriétés. L'ajout de substituants latéraux permet de contrôler la solubilité de ces chaînes. Des calculs de chimie quantique permettent, dans une certaine mesure, de prévoir les propriétés d'oxydoréduction de ces polymères. La présence de substituants donneurs ou accepteurs permet de déplacer les niveaux HOMO et LUMO du polymère.

Par exemple, la présence de groupements électro-attracteurs sur la chaîne améliore l'affinité électronique (exemple : le groupe nitrile sur la double liaison de PPV). Les empêchements stériques ou l'organisation de ces groupements latéraux susceptibles d'introduire des torsions de la chaîne principale, et donc de perturber la conjugaison, sont à prendre en compte dans ces prévisions.

Les calculs sont généralement effectués sur des modèles

		Max Emission (nm)
	Polyparaphénylène vinylène (PPV)	560
	Poly 3-alkyl thiophène	650
	Poly 9-alkyl fluorène	470
	Polyparaphénylène PPP	480
	Poly 2-5 pyridine	530

Encadré 2 - Exemples de chaîne principale de polymères conjugués photoluminescents.

de chaînes isolées et commencent seulement à intégrer leurs interactions à l'état solide qui affectent considérablement les propriétés.

Un exemple de l'influence de la position des substituants sur les propriétés optiques est montré dans le cas des polythiophènes (*encadré 3*).

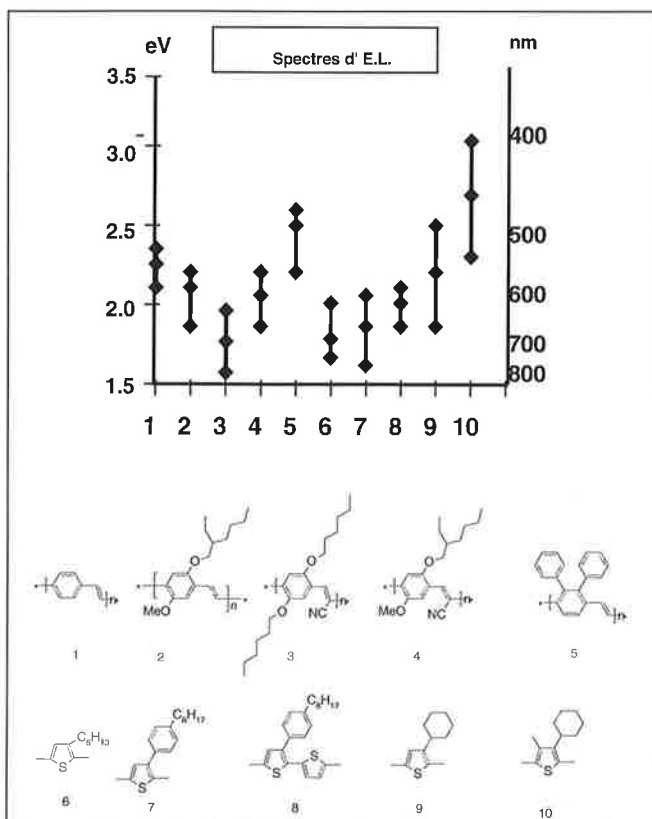
Une difficulté supplémentaire vient, d'autre part, du fait que les substituants, par exemple les groupements alkoxy souvent utilisés, peuvent constituer des points de départ de réactions de dégradation.

D'autres exemples de l'influence de la nature des groupements latéraux sur le spectre de photoluminescence des chaînes conjuguées sont présentés dans l'*encadré 4*. Quelques composés micromoléculaires, seuls ou en mélange, parmi les plus étudiés sont donnés à titre de comparaison.

Un autre élément à considérer dans les stratégies de syn-

	Absorption (nm)	solution CHCl ₃	
		Solide	Solide
TQ-TQ 	442	442	505
Aléatoire 	436	436	480
TT-QQ 	389	389	389

Encadré 3 - Influence de la stéréorégularité des enchaînements [tête à tête (TT), tête à queue (TQ), queue à queue (QQ)] sur les spectres d'absorption des polyalkyl-thiophènes.

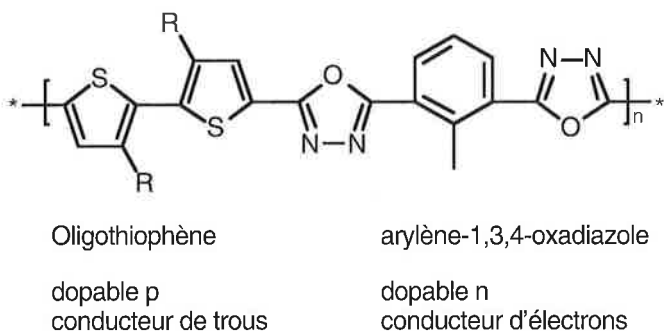


Encadré 4 - Exemples de l'influence des substituants sur le spectre d'électroluminescence dans les familles des PPV et PT.

thèse est la diminution des rendements de photoluminescence lorsque les interactions entre chaînes deviennent importantes. De façon générale, les rendements observés en solution sont plus élevés qu'à l'état solide, l'existence d'une cristallisation étant particulièrement défavorable. La formation d'excitons transverses, entre deux chaînes, susceptibles de se désactiver de façon non radiative a été invoquée pour expliquer ce résultat. Par ailleurs, la formation d'excimères entre chaînes peut également perturber le spectre d'émission et introduire des émissions supplémentaires de faible énergie.

Des groupements latéraux volumineux éloignant les squelettes conjugués permettent de limiter ces interactions. Par ailleurs, des études sont menées sur des mélanges de polymères dans lesquels l'élément photoluminescent est dispersé dans un matériau neutre, par exemple par codissolution avec du polystyrène, polyméthacrylate de méthyle, polyvinyl carbazole. Toutefois, des démixtions peuvent intervenir favorisées par la chaleur dégagée par le fonctionnement des diodes. Pour éviter ces problèmes, des copolymères à blocs, comportant dans la même chaîne des parties PL photoluminescentes) et des parties inertes ou dotées de propriétés particulières de transport de charges ont été synthétisées. Dans le cadre d'une collaboration avec l'EPFL (École polytechnique fédérale de Lausanne), il a été montré, par exemple, que les nanoparticules de PPP (polyparaphénylène) formées par la microséparation de phase de copolymères à blocs polystyrène-polyparaphénylène (PS-PPP) ont un rendement de PL augmenté d'un facteur 30 par rapport au PPP pur [4]. Néanmoins, des limitations au niveau de l'EL (électroluminescence) proviennent de la plus faible concentration des sites actifs dans le matériau et des problèmes de transport de charge, si le diluant n'est pas lui-même un bon transporteur de charges.

Des copolymères comportant des séquences PL et des séquences bonnes conductrices des deux types de charges ont été récemment préparées [5] :



Les copolymères à blocs apparaissent également comme une voie d'avenir pour les cellules électroluminescentes électrochimiques, où l'on cherche à associer une séquence de polymères PL et une séquence d'un polymère potentiellement conducteur ionique.

Voies de synthèse

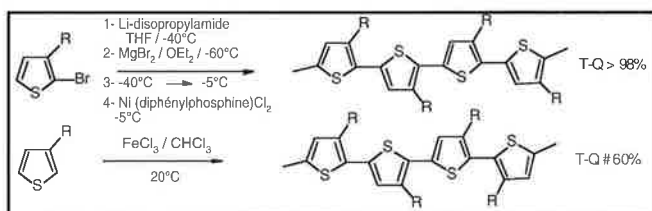
Les méthodes de synthèse développées pour les PC sont extrêmement variées et nous n'en présentons ici que quelques exemples.

Les polythiophènes substitués solubles peuvent être obtenus

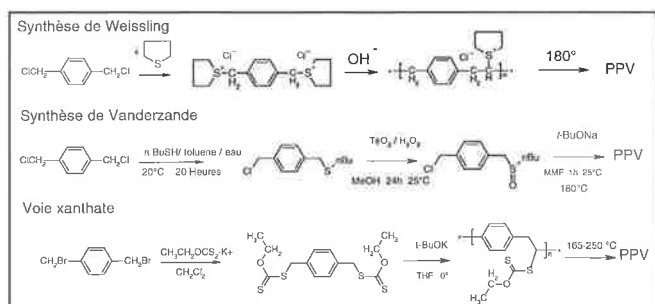
nus de façon simple par polymérisation oxydative de thio-phènes. Un contrôle de la stéréorégularité des enchaînements nécessite toutefois la mise en œuvre de processus de polymérisation plus complexes (encadré 5).

Beaucoup de méthodes sont basées sur des réactions de polycondensation dont nous donnons des exemples dans les encadrés 6 et 7. Le premier concerne la synthèse du PPV non substitué, obtenu par l'intermédiaire d'un polymère pré-curseur soluble en milieu aqueux (synthèse de Weissling) ou organique. Le précurseur est mis en forme de film mince, puis converti en PPV insoluble par chauffage en atmosphère inerte. Le deuxième concerne quelques exemples de synthèse de PPV substitués solubles.

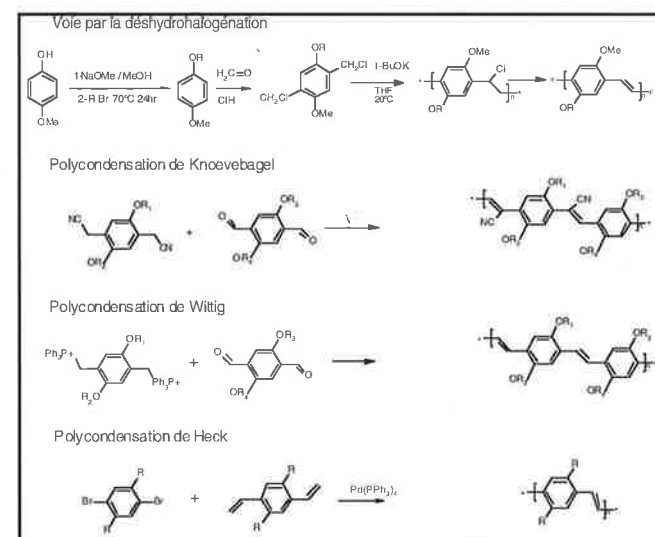
Les polyparaphénylènes substitués (encadré 7) consti-



Encadré 5 - Voies de synthèse de polyalkylthiophènes stéréoréguliers ou non.



Encadré 6 - Voies de synthèse du polyparaphénylène vinyène (PPV) par l'intermédiaire de précurseurs solubles.



Encadré 7 - Principales voies de synthèse des polyparaphénylène vinyènes substitués.

tuent une famille de polymères émettant dans le bleu. Ils ont généralement obtenus par des polycondensations catalysées par des métaux de transition. Des réactions entre groupe-

ments latéraux et cycle aromatique permettent également d'obtenir des polymères en échelle qui améliorent la planéité du squelette conjugué et le rendement de fluorescence.

Conclusion

L'abondante littérature couvrant ce domaine montre que de nombreux PC ont été préparés et testés dans les OLED. Des efficacités de 4 %, au moins égales à celles des dispositifs basés sur les matériaux inorganiques ou les petites molécules organiques, sont obtenues. Des faibles tensions (2,5 - 5 volts) suffisent pour faire fonctionner les diodes en lumière rouge, orange, verte avec des temps de vie de plusieurs milliers d'heures. Des difficultés subsistent, en particulier pour les émetteurs dans le bleu qui nécessitent souvent des tensions, d'utilisation proches des tensions de claquage et qui sont sensibles à la photo-oxydation.

L'optimisation des dispositifs est actuellement poursuivie : systèmes multicouches, modification chimique et morphologique des interfaces électrodes/polymères. L'utilisation de courants alternatifs ou de microcavités (film de PC entre miroirs parallèles) permettent également de contrôler l'émission lumineuse. L'organisation et l'orientation des chaînes de PC dans les diodes permet par ailleurs d'obtenir de la lumière polarisée. L'ensemble des résultats technologiques sont encourageants. Les premiers afficheurs commerciaux sont annoncés.

En ce qui concerne la chimie de synthèse des PC, un effort doit être poursuivi dans le sens d'un meilleur contrôle de l'électroaffinité, des masses moléculaires, de la stéréorégularité et de la pureté des polymères. Ce dernier point apparaît essentiel en ce qui concerne les durées de vie et conduit à une nécessaire et difficile intégration des recherches allant de la synthèse au dispositif en atmosphère contrôlée.

Références

- [1] Pope M., Kallmann H.P., Magnante P., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, p. 2042.
- [2] Tetsuo Tsutsui, *MRS bulletin*, juin **1997**.
- [3] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B., *Nature*, **1990**, 347, p. 539-541.
- [4] Si-Ahmed L., Nuesch F., Zuppiroli L., François B., *Makromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, p. 625-632.
- [5] Romero D.B., Schaer M., Staehli J.L., Zuppiroli L., Widawski G., Rawiso M., François B., *Solid state comm.*, **1995**, vol. 95, 3, p. 185-189.
- [6] Yu W-L, Meng H., Pei J., Whuang, Li Y., Heeger A.J., *Macromolécules*, **1998**, 31, p. 4838-4844.

Pour en savoir plus :

- Chimie : Kraft A., Grimsdale A.C., Holmes A.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 402-428.
- Physique : Greenham N.C., Friend R., *semiconductor Device physics of conjugated Polymers*, Academic Press, **1996**.