

L'électroluminescence

Pierre Le Barny

Summary

The electroluminescence

We report on the basic principles of inorganic and organic electroluminescence. Then, the corresponding families of materials are introduced and discussed in term of performance and capacity. Colours patterning and addressing issues are subsequently discussed. Finally, the commercially available electroluminescent displays are described and the market trends in inorganic and organic electroluminescent display devices are compared and analysed.

Mots-clés

Électroluminescence inorganique, électroluminescence organique, obtention de la couleur, matériaux, adressage.

Key-words

Inorganic electroluminescence, OLED, colour issue, materials, addressing.

L'électroluminescence est l'émission de lumière non thermique par un solide traversé par un courant électrique. On peut distinguer deux familles de dispositifs électroluminescents qui correspondent à deux processus physiques différents et qui mettent en jeu des matériaux de nature différente. On peut en effet générer de la lumière soit par impact de centres luminogènes (comme l'ion Mn^{2+}) par des électrons de haute énergie (électroluminescence à haut champ), soit par recombinaison de paires électron-trou créées dans des semi-conducteurs inorganiques ou organiques. Dans cet article, nous ne considérerons pas les diodes électroluminescentes à base de semi-conducteurs inorganiques (comme GaAs). Un récent article de revue fait le point sur ce sujet (voir *Pour en savoir plus*).

Électroluminescence à haut champ

Principe

Un film mince de matériau électroluminescent (EL) est inséré entre deux couches isolantes (*figure 1*).

Un double réseau d'électrodes lignes et colonnes complète la structure capacitive de l'écran. Au moins un réseau d'électrodes doit être transparent afin de laisser passer la lumière émise.

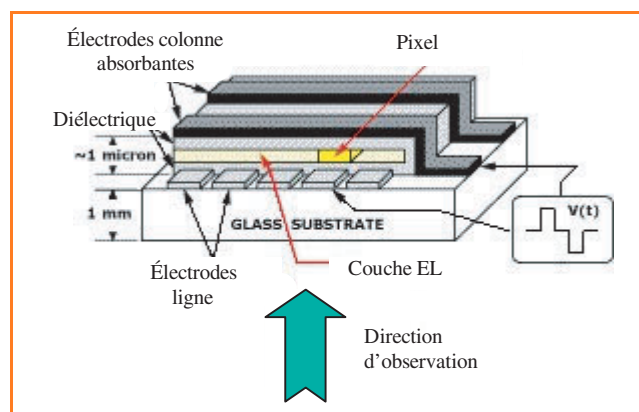


Figure 1 - Structure d'un écran électroluminescent film mince (TFEL).

Sous l'action d'un champ électrique intense (typiquement de l'ordre de 1,5 MV/cm), des électrons piégés principalement aux interfaces isolant/matériau EL sont libérés et accélérés. Ces électrons énergétiques ou « chauds » transfèrent leur énergie par impact aux entités émettrices de lumière qui peuvent ensuite se désactiver radiativement. Pour empêcher la destruction de la couche émettrice, on limite le courant en insérant la couche EL entre deux couches isolantes.

Les caractéristiques luminance - tension et efficacité lumineuse - tension des dispositifs EL inorganiques ont l'allure de celles présentées *figure 2*. On remarque un comportement fortement non linéaire et la présence d'une tension seuil qui autorisent le multiplexage des afficheurs fabriqués à partir de ces matériaux.

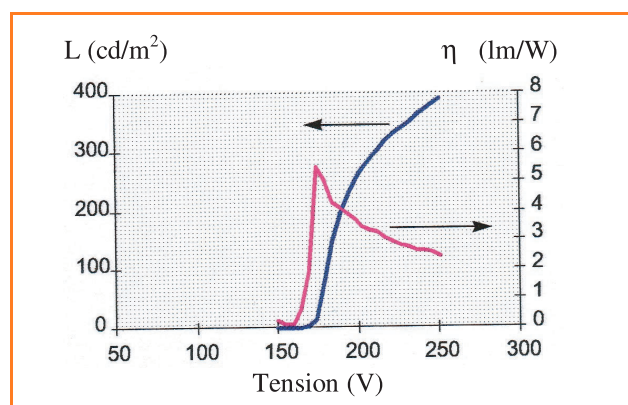


Figure 2 - Caractéristiques luminance (L) - tension et efficacité lumineuse (η) - tension d'un dispositif à base de sulfure de zinc dopé manganèse ($ZnS:Mn$).

L'efficacité lumineuse passe par un maximum correspondant à la tension où la courbe $L(V)$ est la plus raide, puis elle diminue graduellement à cause de la saturation de l'émission à partir des centres luminogènes.

La tension seuil, toujours élevée (typiquement supérieure à 100 V), est une limitation à l'utilisation de ces afficheurs dans les systèmes portables.

Matériaux

Les matériaux (luminophores) se composent d'une matrice hôte dopée par des centres luminescents.

Matrice hôte

La matrice hôte doit être transparente dans le visible, ce qui limite son choix aux semi-conducteurs à large gap ($E_g > 3,0$ eV) et aux isolants. De plus, elle doit être capable de transporter des électrons de haute énergie (> 2 eV). Aujourd'hui, seuls les matériaux II-VI sont utilisés dans les systèmes commercialisés (ZnS, SrS).

Centres luminescents

Les centres luminescents doivent présenter une section efficace d'excitation par impact importante et être stables en présence d'un champ électrique intense (quelques MV/cm). En pratique, ce sont les émissions qui correspondent à des transitions internes dans certains cations qui sont exploitées. Les ions les plus étudiés sont Mn^{2+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} , Cu^+ et Pb^{2+} . Le spectre d'émission de ces ions est large comme le montre la figure 3. L'obtention des couleurs primaires rouge, vert et bleu avec les bonnes coordonnées chromatiques reste aujourd'hui encore un problème délicat.

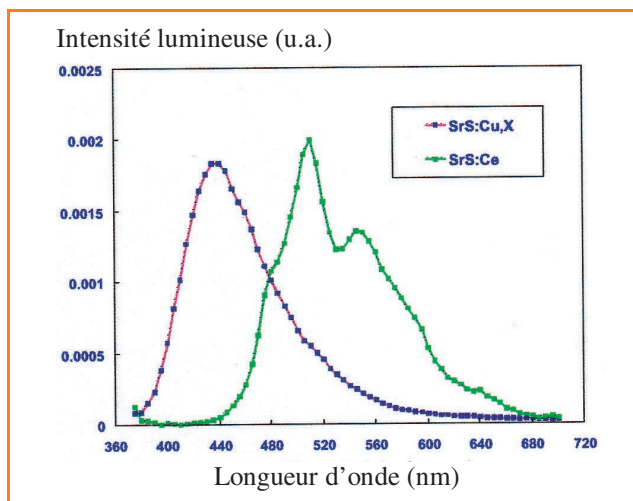


Figure 3 - Spectre d'électroluminescence de SrS :Cu et de SrS :Ce.

Deux voies sont aujourd'hui explorées pour restituer toutes les couleurs du spectre visible (full colour) :

- la mise au point d'un émetteur blanc qui est filtré pour donner un écran pleine couleur,
- la mise au point de matériaux efficaces, émettant dans le bleu (B), le vert (V) et le rouge (R).

L'émission blanche est obtenue en superposant un matériau émettant dans le jaune et un matériau émettant dans le bleu. Les tableaux I et II donnent respectivement les caractéristiques des deux couples de matériaux utilisés pour réaliser la

Tableau I - Coordonnées chromatiques et luminance à 60 Hz des matériaux émettant la couleur blanche.

Matériaux	x CIE	y CIE	Luminance (cd/m ²)
SrS :Ce/ZnS :Mn	0,46	0,50	470
SrS :Cu/ZnS :Mn	0,45	0,43	240

Tableau II - Coordonnées chromatiques et luminance à 60 Hz des matériaux émettant dans le rouge, le vert et le bleu.

Couleur	Matériaux	x CIE	y CIE	Luminance (cd/m ²)
Rouge	ZnS :Mn + filtre	0,65	0,35	70
Vert	ZnS :Mn + filtre	0,47	0,53	160
	SrS :Ce	0,28	0,53	110
Bleu	BaAl ₂ S ₄ :Eu	0,12	0,10	65 ¹
	SrS :Cu,Ag	0,17	0,13	20

lumière « blanche » et les caractéristiques des luminophores RVB émergents.

La technologie qui semble la plus utilisée aujourd'hui, est celle basée sur l'emploi d'un « luminophore blanc ». Peu d'informations sont publiées sur les techniques mises en œuvre industriellement pour déposer sélectivement sur le substrat les trois luminophores RVB.

Réalisations industrielles

Les écrans EL basés sur le principe exposé précédemment sont extra plats et robustes. Ils sont capables de fonctionner entre - 40 °C et + 85 °C. De plus, ils ont un très grand angle de vue (160°) et peuvent être transparents. Enfin, ils permettent une très grande résolution (1 µm). Néanmoins, le marché de ces écrans est encore très limité. En effet, le chiffre d'affaires des écrans monochromes (600 MF) représente moins de 1 % de celui des écrans plats, toute technologie confondue. Cette limitation est due d'une part au mode de fonctionnement qui requiert la haute tension et l'emploi de circuits de commande (drivers) spécifiques coûteux et, d'autre part, à la luminance encore modérée de ces écrans. Le marché des écrans EL inorganiques est aujourd'hui essentiellement professionnel (domaines médical et militaire, instrumentation, systèmes de contrôle, aviation...). Il existe néanmoins un petit marché pour l'automobile, principalement au Japon (Denso Corp.).

Sont commercialisés actuellement des écrans monochromes de 18" de diagonale 1024x864 pixels (Planar), des écrans VGA 10" (640x480 pixels), ainsi que de très petits écrans monochromes SXGA, 0,75" (1280x1024 pixels). Récemment, iFire a montré la faisabilité d'un prototype pleine couleur de 17" de diagonale, ayant une luminance de 100 cd/m². Cette première mondiale est basée sur l'utilisation d'une technologie plus bas coût que celle développée par Planar et met en œuvre des techniques d'impression qui, si elles se confirment, pourraient modifier le futur de l'EL inorganique (figure 4).

Électroluminescence organique

L'électroluminescence organique est certainement un des domaines où l'effervescence, tant dans les laboratoires universitaires qu'industriels, est à son plus haut niveau. Ceci est dû à l'enjeu considérable lié à la possibilité d'obtenir des écrans émissifs en couleur, extra plats, potentiellement sur substrat souple et fonctionnant sous basse tension.



Figure 4 - Écran Planar 552 256-Q2 ICEBrite (552x256 pixels, diagonale 6,3"). Luminance 38 cd/m². Contraste : 14 :1 sous 500 lux à 120 Hz.

Principe

L'électroluminescence organique met en jeu les quatre étapes successives suivantes :

- injection d'électrons et de trous respectivement par la cathode et par l'anode,
- transport des charges dans le matériau sous forme d'espèces chargées appelées polarons (p⁺ et p⁻),
- recombinaison des porteurs de charge opposée en une entité excitée neutre appelée exciton,
- désactivation de l'exciton.

25 % des excitons formés sont dans un état singulet S, les 75 % restant étant dans un état triplet T. Seuls les excitons dans l'état singulet peuvent se désactiver de façon radiative en créant un photon $h\nu$, ce qui limite à $0,25\eta_{PL}$ le rendement d'électroluminescence η_{EL} (η_{PL} étant le rendement de photoluminescence à l'état solide du matériau).

Structure simplifiée d'une diode EL

Une diode EL organique est constituée d'un film de matériau organique semi-conducteur (petite molécule ou polymère) d'environ 100 nm d'épaisseur inséré entre deux électrodes de nature différente. La principale contrainte qui dicte le choix des électrodes est la facilité d'injection des charges dans le matériau considéré. Cela signifie que le niveau de Fermi de la cathode doit être proche de l'orbitale moléculaire vide de plus basse énergie (LUMO) du matériau et de manière symétrique, le niveau de Fermi de l'anode doit être voisin de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) du matériau. De plus, lorsqu'on veut faire un afficheur, il faut qu'au moins une des électrodes soit transparente. Il apparaît que pour injecter correctement des électrons dans un composé organique EL, il faut utiliser des cathodes ayant un faible travail d'extraction. Les alliages Mg:Ag ont été largement utilisés dans le cas des molécules EL de faible masse moléculaire. De même, le calcium a permis de conduire à des diodes ayant un bon rendement lumineux dans le cas des polymères. Aujourd'hui, on préfère les cathodes moins réactives vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité, comme celles formées d'une fine couche (quelques angströms) d'un diélectrique tels LiF ou CsF sur laquelle on dépose de l'aluminium. L'anode la plus couramment utilisée est l'oxyde transparent d'indium et d'étain (ITO). L'ITO est un matériau fluctuant, dont les propriétés sont stabilisées par un traitement plasma O₂ (ou

un traitement UV/O₃). L'injection de trous est améliorée en interposant un film conducteur (HIL) de quelques nm d'épaisseur entre l'ITO et les matériaux organiques. Ce film permet en plus de planariser l'anode (ce qui élimine les court circuits) et de créer une barrière à la diffusion de l'oxygène et de l'indium, de l'ITO vers la couche organique. Typiquement, la phthalocyanine de cuivre et le complexe à transfert de charge PEDOT/PSS (figure 5) sont utilisés dans les dispositifs EL respectivement à base de petites molécules et de polymères.

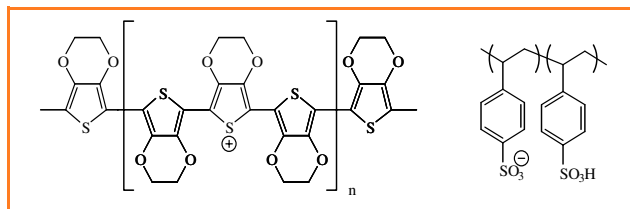


Figure 5 - Structure chimique du PEDOT/PSS commercialisé par Bayer.

L'utilisation de cathodes bicouches, les traitements de l'ITO et l'addition d'un film HIL ont permis ces dernières années d'augmenter l'efficacité des diodes et donc leurs durées de vie.

Les caractéristiques des diodes EL organiques sont qualitativement semblables à celles des diodes inorganiques (figure 2), mais les tensions de seuil sont nettement plus faibles (de l'ordre de 3 V) et les luminances crêtes sont beaucoup plus élevées (quelques dizaines de milliers de cd/m²).

Matériaux

Deux familles de matériaux sont aujourd'hui en compétition, les molécules de faible masse moléculaire (étudiées depuis le début des années 60) et les polymères Π conjugués découverts en 1990. Dans tous les cas, on cherche à obtenir un composé qui allie :

- un bon rendement de photoluminescence à l'état solide,
- et de bonnes propriétés de transport des charges (mobilité des porteurs élevée).

Ces deux familles se distinguent essentiellement par les techniques de dépôt en couche mince qui leur sont associées. Ainsi, les molécules de faible masse moléculaire sont déposées par évaporation sous vide ($< 10^{-6}$ mmHg), alors que les films de polymères sont obtenus par centrifugation (« spin-coating »). Les diodes formées à partir de molécules EL évaporées renferment en plus des couches qui transportent les trous (HTL) et les électrons (ETL).

Molécules évaporées

Les molécules EL de faible masse moléculaire peuvent se diviser en deux grandes familles (figure 6) :

- les complexes organométalliques,
- les molécules fluorescentes neutres.

Les molécules HTL sont essentiellement des amines aromatiques tertiaires et les molécules ETL peuvent être Alq₃ ou des dérivés d'oxadiazole (figure 7).

Les polymères EL

Ce sont les polymères Π conjugués qui sont de loin les plus étudiés et les plus performants (figure 8). A l'échelle

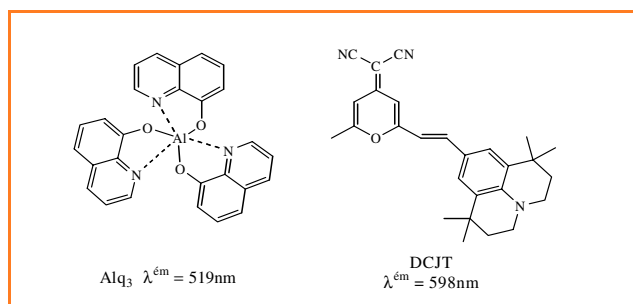


Figure 6 - Structure chimique d'un complexe organométallique (Alq₃) émettant dans le vert et d'une molécule EL neutre émettant dans le rouge orange.

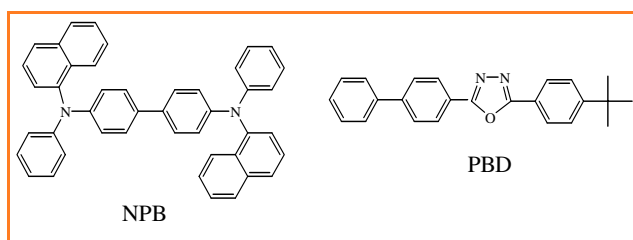


Figure 7 - Structures chimiques d'une molécule HTL (NPB) et d'une molécule ETL (PBD).

industrielle, ils sont synthétisés par Covion, Dow Chemicals et Cambridge Display Technology (CDT).

Les deux grandes familles de matériaux ont aujourd'hui des performances semblables. Des rendements lumineux aussi élevés que 22 lm/W sont possibles dans le vert. Les durées de vie, qui atteignent maintenant plus de 10 000 heures dans le vert, pour une luminance initiale de 100 cd/m² sont tout à fait compatibles avec la plupart des applications.

Vers les applications en visualisation

Outre un effort matériau visant à améliorer l'émission dans le rouge, un certain nombre de verrous technologiques reste encore à lever, en particulier l'adressage et la possibilité d'obtenir des images restituant toutes les couleurs du spectre visible (pleine couleur).

Le problème de la « pleine couleur »

L'obtention d'écrans « pleine couleur » est encore problématique car en simplifiant, elle nécessite de juxtaposer des pixels émettant dans le bleu, le vert et le rouge. Actuellement, les prototypes réalisés à partir de molécules de faible masse moléculaire sont obtenus en évaporant successivement à travers un masque que l'on déplace les composés émettant dans le bleu, le vert et le rouge. Cette technique n'est pas satisfaisante à terme car elle interdit entre autre la fabrication de grands afficheurs.

La situation des polymères EL est plus délicate encore dans la mesure où le dépôt d'un polymère donné se fait sur toute la surface du substrat et qu'il est impossible de graver industriellement le film de polymère ainsi obtenu. La seule voie prometteuse aujourd'hui est la technique jet d'encre développée par CDT-Epson.

L'adressage

Les caractéristiques des diodes EL organiques sont fortement non linéaires et présentent un seuil. Le

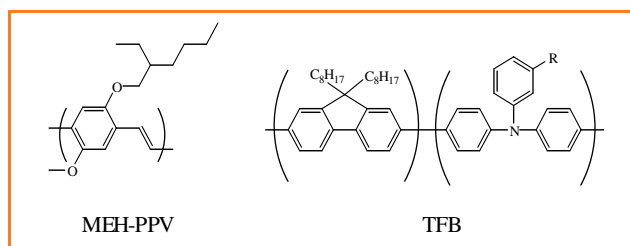


Figure 8 - Exemples de polymères EL. Le MEH-PPV émet dans le rouge orange et le TFB émet dans le bleu.

multiplexage direct des écrans est donc possible (cf. article sur les cristaux liquides). Néanmoins, puisque l'émission par les organiques EL ne s'accompagne pas du phénomène de rémanence, il est nécessaire pour obtenir la luminance moyenne L_m d'exciter chaque ligne de manière à obtenir une luminance $N \times L_m$ où N est le nombre de lignes. La durée de vie d'une diode étant inversement proportionnelle à sa luminance, il apparaît que cette technique d'adressage peu coûteuse est limitée aux afficheurs de faible résolution. L'utilisation d'une matrice active permet de s'affranchir de ce problème et d'accéder à des écrans de haute définition. L'adressage dans le cas de l'EL se faisant en courant, deux transistors au moins sont donc nécessaires par pixel. Par ailleurs, il semble que l'utilisation du silicium polycristallin, dans lequel la mobilité des porteurs est beaucoup plus élevée que pour le silicium amorphe, soit indispensable pour réaliser les transistors.

Premières réalisations industrielles

Les premiers afficheurs EL organiques, à base de molécules évaporées, ont été commercialisés par Pioneer au Japon en septembre 1997. Ces écrans pour autoradio sont aujourd'hui disponibles en France dans les grandes surfaces. Ils sont bichromes (bleu et vert) et ont une durée de vie annoncée de 10 000 heures (figure 9).



Figure 9 - Écran Pioneer pour autoradio (256x64 pixels).

Plus récemment, la société e-Magin a d'abord introduit sur le marché un écran SVGA (1280x1024 pixels), monochrome (vert) à matrice active (silicium monocristallin) de 19,66 mm de diagonale, puis une version couleur de 15,5 mm de diagonale (852 x 600 pixels).

Enfin, un grand nombre de prototypes « pleines couleurs », avec un adressage à matrice active, ont été mis au point par de nombreuses sociétés incluant Sanyo-Kodak et CDT-Seiko-Epson.

Conclusion

L'électroluminescence inorganique est aujourd'hui essentiellement réservée à des applications industrielles à cause principalement des tensions d'adressage élevées et des luminances limitées qui la caractérisent. L'électroluminescence organique, quant à elle, présente des avantages

décisifs et pourrait dans un futur proche prendre une part importante du marché des applications nomades. Philips et Siemens annoncent l'introduction en 2002 des polymères EL pour la téléphonie mobile.



Pierre Le Barny

est ingénieur au groupe « Composants Optiques, Visualisation et Sécurité » de Thales Research and Technology* et Professeur associé à l'École Normale Supérieure de Cachan**.

* Domaine de Corbeville, 91404 Orsay.
Tél. : 01 69 33 07 69. Fax : 01 69 33 07 55.
E-mail : pierre.lebarny@thalesgroup.com

** 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.

Pour en savoir plus

- Craford M.G., Visible light-emitting diodes: past, present, and very bright future, *MRS Bulletin*, octobre **2000**, 27.
- Dossier : Électroluminescence organique, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, mai-juin **2000**, série IV, tome 1(4), p. 378-508.
- Écrans électroluminescents, matériaux, applications et promesses des écrans électroluminescents organiques, *Visu 2000*, journée d'études du 15 mars **2000** (Paris), éditeur le Club Visu SID-France (BP 195, 19105 Brive La Gaillarde Cedex).
- Kitai A.H., *Solid-state luminescence, theory, materials and devices*, Chapman and Hall, **1993**.
- <http://www.cdtttd.co.uk>
- <http://www.research.philips.com>
- <http://www.uniax.com>

