

# Quand la chimie fait la lumière

## Des OLED pour la visualisation et l'éclairage

Bernard Geffroy et Laurence Vignau

**Résumé** Le développement technologique des diodes électroluminescentes organiques (OLED) a débuté vers le milieu des années 1980. Les matériaux électroluminescents utilisés dans les OLED sont constitués de molécules ou de polymères  $\pi$ -conjugués dont la couleur d'émission peut être choisie par ingénierie chimique. Les OLED sont d'ores et déjà utilisées dans les écrans de visualisation et le seront prochainement comme source d'éclairage basse consommation.

**Mots-clés** OLED, écrans de visualisation, source d'éclairage, électronique organique.

**Abstract** **When chemistry is light: OLEDs for displays and lighting**  
Technological development of organic light emitting diodes (OLEDs) has started in the mid-1980s. Electroluminescent materials used in OLEDs consist of  $\pi$ -conjugated molecules or polymers whose emission color can be tuned by chemical engineering. OLEDs have already entered the mass production market as display technologies and in the near future they will be used as new low consumption solid-state lighting sources.

**Keywords** OLEDs, displays, solid-state lighting, organic electronics.

Sous certaines conditions, la matière peut émettre de la lumière de manière non purement thermique lorsqu'elle est traversée par un courant électrique : on parle alors d'électroluminescence. L'électroluminescence a d'abord été observée dans du carbure de silicium en 1907 par H.J. Round [1] et en 1923 par O.V. Lossev [2]. La seconde observation a été rapportée par G. Destriau en 1936 qui observa une émission lumineuse par du sulfure de zinc (ZnS) dopé par du cuivre après application d'un champ électrique alternatif [3]. Notons que ces deux observations proviennent de deux causes distinctes : l'effet Destriau est basé sur l'émission lumineuse d'un phosphore par l'action d'un champ électrique intense (environ 1,5 MV/cm), généralement alternatif à travers un diélectrique, alors que l'effet rapporté par Round puis Lossev correspond à l'électroluminescence par l'injection directe de charges par les contacts électriques. Ce dernier effet est à la base du développement des diodes électroluminescentes (en anglais « light-emitting diodes », LED).

Une LED est constituée d'une jonction de matériaux semi-conducteurs dopés n et p appelée « jonction PN » et polarisée en direct (figure 1). Dans une LED, le courant injecté est converti en photons provenant de la recombinaison des électrons et des trous. Cela conduit à des gains d'efficacité lumineuse par rapport à d'autres sources de lumière où une grande part de l'électricité est convertie en chaleur. Les LED fonctionnent sous quelques volts, permettant ainsi de fabriquer des sources de lumière dites basse consommation. Jusque dans les années 1990, elles étaient principalement utilisées comme indicateurs lumineux (dans les appareils électroniques par exemple). Mais depuis l'invention des LED bleues à base de semi-conducteurs à nitrure de gallium, il est possible de produire de la

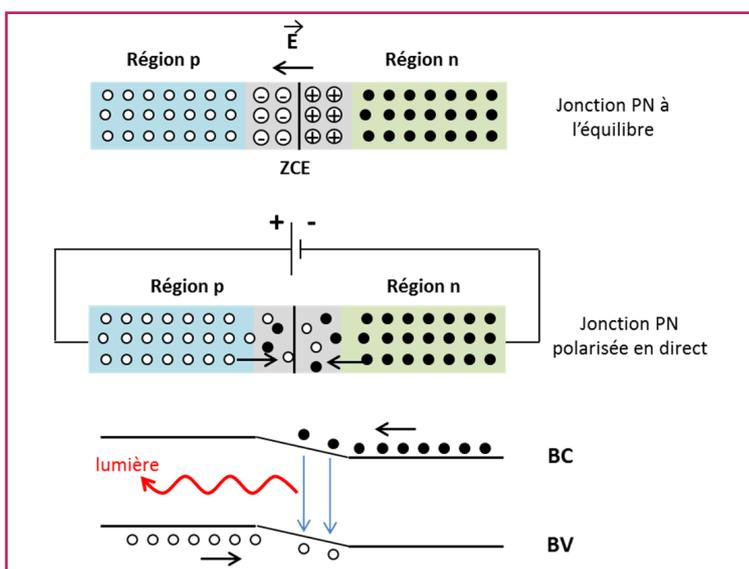


Figure 1 - **Schéma d'une jonction PN.** Lorsqu'un semi-conducteur dopé N est mis en contact avec un semi-conducteur dopé P, les trous (majoritaires dans la zone P et symbolisés par des cercles creux) ont tendance à diffuser vers la zone N où ils se recombinent avec des électrons (majoritaires dans la zone N et symbolisés par des cercles pleins), et inversement, créant des ions fixes dans le réseau. Ces ions, négatifs dans la région P et positifs dans la région N, vont donner naissance à un champ électrique qui a tendance à s'opposer au mouvement des porteurs majoritaires mais qui accélère les minoritaires. À l'équilibre, il existe donc une zone sans charge mobile, appelée zone de charge d'espace (ZCE) ainsi qu'une barrière de potentiel dont la hauteur correspond à la différence entre les niveaux d'énergie de l'accepteur et du donneur. Lorsque la jonction est polarisée en direct, le champ externe créé par le générateur s'oppose au champ interne. La hauteur de la barrière de potentiel diminue et dès que le champ externe dépasse le champ interne, un courant des majoritaires s'établit à travers la jonction, rendant possible la création de paires électrons-trous et, suite à la recombinaison, d'une émission de lumière.

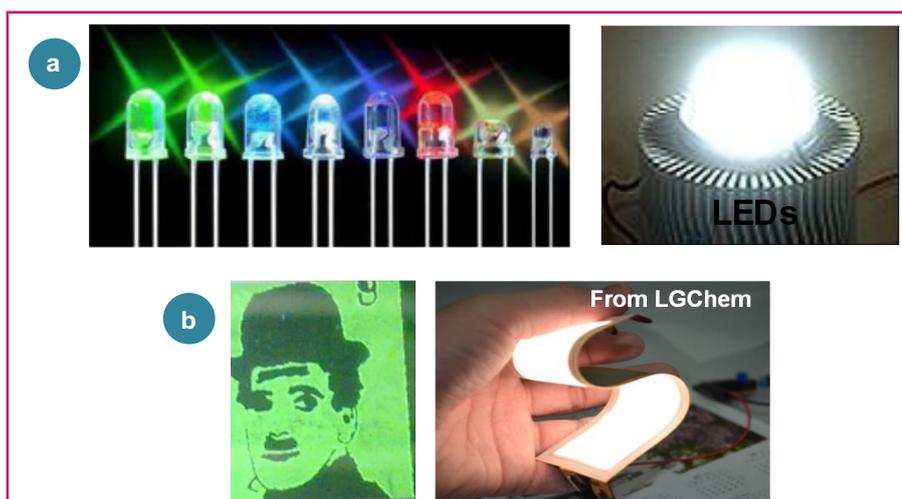


Figure 2 - Comparaison entre a) une diode électroluminescente inorganique ou LED, qui est une source ponctuelle, et b) une diode électroluminescente organique ou OLED qui est une source de lumière étendue, car toute la surface du film organique émet de la lumière (portrait de Charlot). Par ailleurs, une OLED a l'avantage de pouvoir être réalisée sur un support flexible et elle peut être relativement transparente dans l'état éteint.

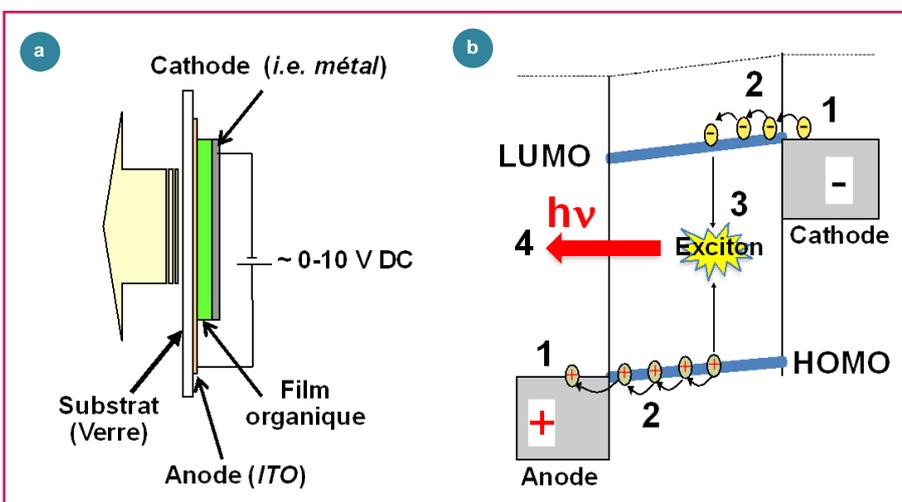


Figure 3 - Structure et principe de fonctionnement d'une OLED. a) La structure de base d'une OLED est constituée d'un film mince organique (en vert) déposé entre deux électrodes. L'anode est transparente afin de laisser passer la lumière émise (flèche) et généralement à base d'ITO (« indium tin oxide ») déposé sur du verre, et la cathode est constituée d'un métal. b) Lorsqu'une tension de quelques volts est appliquée entre l'anode et la cathode, des charges sont injectées dans le matériau organique, des trous à partir de l'anode dans l'orbitale moléculaire HOMO et des électrons à partir de la cathode dans l'orbitale moléculaire LUMO (1). Les charges sont ensuite transportées dans la couche organique (2) par sauts successifs de molécule en molécule et lorsque deux charges de signes opposés se trouvent sur la même molécule, elles se recombinent et forment un exciton (3). La position de la zone de recombinaison dépend de la mobilité respective des deux types de charge dans le matériau organique. Après une légère diffusion, l'exciton émet un photon (4) dont la longueur d'onde dépend des niveaux énergétiques (HOMO-LUMO) de la molécule.

lumière blanche (combinaison de LED bleue et de phosphore jaune) et les LED sont actuellement considérées comme la source d'éclairage du XXI<sup>e</sup> siècle. Cette découverte a été récompensée par le prix Nobel de physique décerné en 2014 à Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura [4].

Au milieu des années 1980 se développe une technologie complémentaire basée sur l'électroluminescence de films organiques et appelée technologie OLED (« organic light-emitting diodes »). De la même manière que les LED, les OLED comportent des matériaux semi-conducteurs qui convertissent

le courant électrique en lumière. Cependant, alors que les LED sont des sources de lumière ponctuelles, les OLED émettent de la lumière sur une grande surface correspondant à la taille du dépôt de la couche organique sur le substrat (figure 2). Par ailleurs, les OLED peuvent être déposées aisément sur un substrat flexible comme le plastique ou l'acier.

La suite de cet article sera consacrée aux diodes électroluminescentes à base de matériaux organiques qui représentent un véritable terrain de jeu pour le chimiste désireux dompter la lumière et ses multiples couleurs.

## Les OLED ou LED du chimiste

Bien que les premières études sur l'électroluminescence organique datent du début des années 1960, le véritable essor des OLED apparaît en 1987 lorsque Tang et Van Slyke d'Eastman-Kodak démontrent qu'en équilibrant les densités de courant d'électrons et de trous, il est possible d'obtenir une émission intense de lumière sous une faible tension [5]. Pour ce faire, ils conçoivent une diode bicouche où les fonctions de transport de charges et d'émission sont assurées par des matériaux organiques différents. Par ailleurs, les électrodes sont judicieusement choisies de manière à injecter efficacement les électrons et les trous. Avec un tel dispositif, ils obtiennent pour la première fois une luminance dans le vert supérieure à 1 000 cd/m<sup>2</sup> pour une tension de quelques volts (1 candela (cd) vaut 1 lumen par stéradian). Une nouvelle étape décisive est franchie lorsqu'en 1990 des chercheurs de l'Université de Cambridge découvrent l'électroluminescence dans le poly(para-phénylènevinylène) (PPV), un polymère  $\pi$ -conjugué alternant simples et doubles liaisons carbone-carbone [6]. L'importance de ces deux premières démonstrations a suscité par la suite un grand nombre de travaux, tant dans les laboratoires universitaires que dans le monde industriel. En effet, les matériaux organiques sont peu coûteux et faciles à mettre en œuvre, avantages importants pour une production de masse.

La structure de base d'une OLED est présentée sur la figure 3. L'épaisseur de la couche organique est typiquement comprise

entre 100 et 200 nm afin d'éviter d'utiliser de trop fortes tensions de fonctionnement car les matériaux organiques possèdent une faible conductivité électrique. Afin d'améliorer le rendement d'émission et ainsi augmenter la durée de vie des dispositifs, des empilements plus complexes ont été réalisés pouvant comporter de dix à quinze couches différentes [7].

Pour fabriquer des dispositifs électroluminescents, deux classes de matériaux sont utilisées : les « petites » molécules (SM-OLED) et les polymères (PLED). La principale différence entre ces deux classes réside dans la manière de déposer les

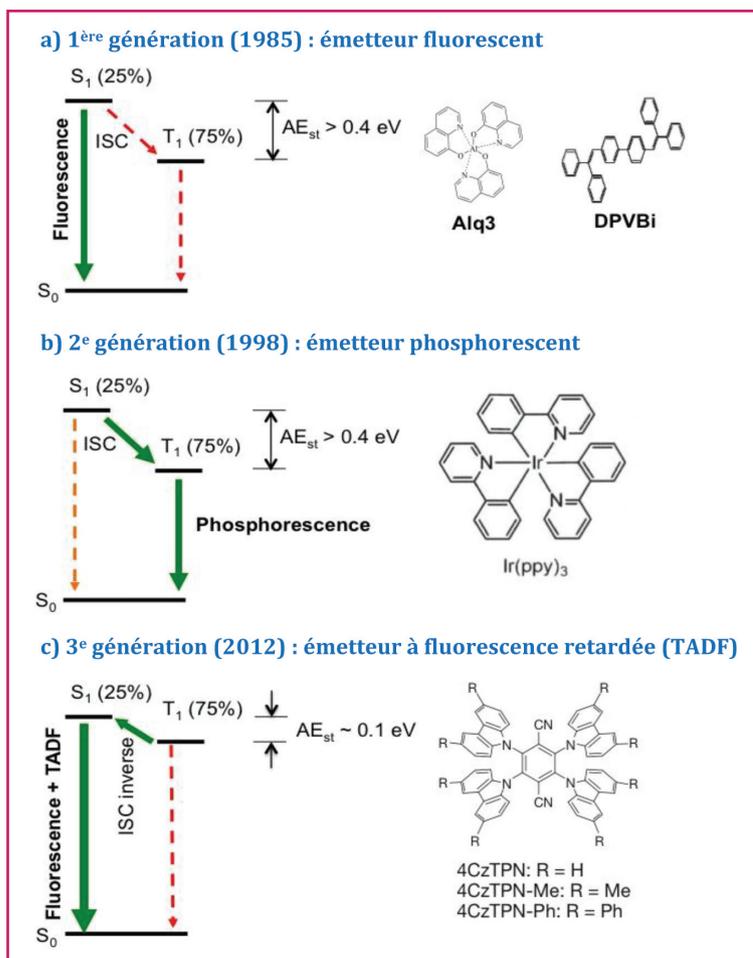


Figure 4 - Trois générations successives de matériaux luminescents (a, b et c).  $S_1$ ,  $T_1$  et  $S_0$  correspondent respectivement à l'état excité singulet, l'état excité triplet et l'état fondamental de la molécule émettrice. La flèche verte correspond au mode de désexcitation le plus probable et la rouge au mode de désexcitation peu probable. ISC (« inter system crossing ») correspond au passage d'un état singulet vers un état triplet. Des exemples typiques de molécules dans chaque cas sont présentés sur la droite.

films minces : alors que pour les petites molécules les films sont réalisés par évaporation sous vide, les polymères sont mis en œuvre à partir de solutions. Bien que les dispositifs OLED commerciaux soient principalement basés sur les techniques de dépôt en phase vapeur, d'importants efforts de R & D sont actuellement en cours pour développer un procédé de fabrication à partir de matériaux en solution, moins énergivore et moins coûteux. La robustesse dans le temps des matériaux organiques est également recherchée.

L'électroluminescence dans les OLED implique les quatre étapes suivantes (figure 3) :

- 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- (un polaron est une charge électrique (électron ou trou) localisée couplée à un champ de polarisation) ;
- recombinaison des porteurs de charge en un état excité neutre appelé exciton ;
- désactivation de l'exciton avec émission de photons.

La couleur du photon émis dépend de la différence énergétique entre les orbitales frontières HOMO (« highest occupied molecular orbital ») et LUMO (« lowest unoccupied molecular orbital ») de la molécule émettrice. En modifiant la structure de la molécule, et par conséquent le niveau

énergétique des orbitales frontières, le chimiste peut choisir la couleur d'émission.

## Trois générations de matériaux développées par les chimistes

Les matériaux électroluminescents utilisés dans les OLED sont constitués de molécules ou macromolécules  $\pi$ -conjuguées, c'est-à-dire comportant une alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone. Ces matériaux se comportent comme des semi-conducteurs avec un gap HOMO-LUMO compris entre 1,5 et 3 eV. Trois générations successives de matériaux  $\pi$ -conjugués ont été développées par les chimistes durant les trente dernières années (figure 4). La première génération d'OLED utilisait des matériaux organiques fluorescents correspondant à la désexcitation de l'exciton singulet [5-6]. Le rendement quantique interne (IQE) maximal est dans ce cas de 25 % car la molécule possède un état singulet ( $S_1$ ) pour trois états triplets ( $T_1$ ). La seconde génération était basée sur l'émission par phosphorescence correspondant à la désexcitation à partir des états triplets de la molécule. L'utilisation de complexes organométalliques contenant un atome lourd comme l'iridium ou le platine favorise le transfert électronique de l'état singulet vers l'état triplet, de sorte que tous les excitons générés peuvent émettre par phosphorescence et que l'IQE peut alors atteindre 100 % [8-9]. Cependant, l'emploi de tels complexes organométalliques reste très onéreux et une troisième génération de matériaux pouvant également conduire à un IQE de 100 % est apparue récemment [10]. Elle est basée sur la désexcitation par fluorescence retardée activée thermiquement (figure 4c). Dans ce cas, les molécules possèdent un faible écart énergétique entre l'état singulet  $S_1$  et l'état triplet  $T_1$  et une longue durée de vie de l'état  $T_1$  permettant ainsi un échange thermiquement activé de l'électron de  $T_1$  vers  $S_1$ .

## Les OLED mettent de la couleur

La couleur de la lumière émise par les OLED est caractérisée par son spectre d'électroluminescence, ses coordonnées chromatiques (x;y), sa température de couleur corrélée (CCT) et son indice de rendu des couleurs (CRI) pour le cas particulier des OLED blanches. Les coordonnées chromatiques correspondent à un système colorimétrique basé sur la perception de la couleur par l'œil humain et défini par la Commission internationale de l'éclairage (CIE). La CCT est définie comme la température d'un corps noir théorique chauffé entre 2 000 et 10 000 K, qui aurait dans le domaine du visible un spectre d'émission similaire à la couleur considérée.

Pour des applications en visualisation, il est nécessaire de développer d'une part des matériaux émetteurs efficaces dans le bleu, le vert et le rouge, d'autre part une technologie spécifique de réalisation des pixels de couleur différente. Il existe différentes solutions industrielles pour la réalisation d'un écran trichrome comme indiqué (figure 5) : les dépôts successifs d'émetteurs rouge, vert et bleu ; l'utilisation de convertisseurs de lumière, constitués d'un film de matériau absorbant la couleur bleue et réémettant du vert ou du rouge ; le filtrage d'une émission blanche par des filtres colorés. La première technique est la plus largement utilisée pour réaliser les écrans commerciaux OLED à base de « petites molécules » grâce à sa facilité de mise en œuvre.

La réalisation de diodes blanches, désignées par le terme WOLED (« white organic light-emitting diode »), a connu un

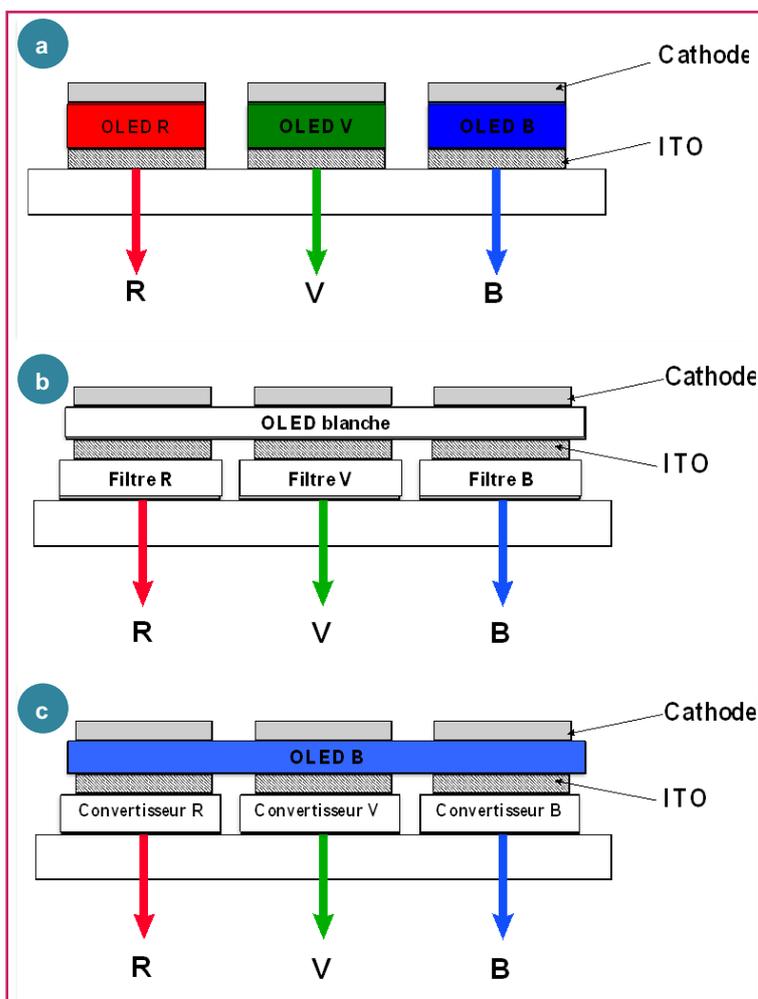


Figure 5 - Solutions utilisées pour la réalisation d'un écran trichrome : a) dépôts successifs émetteurs rouge, vert et bleu ; b) filtrage d'une émission blanche par des filtres colorés ; c) utilisation de convertisseurs de lumière (du bleu vers le vert et le rouge). Chaque pixel de l'écran est constitué de trois OLED dont on peut moduler l'intensité d'émission de manière indépendante pour former le point image. Les deux dernières solutions ne nécessitent pas un dépôt sélectif des matériaux organiques. Actuellement, seules les solutions a) et b) sont utilisées dans l'industrie pour la fabrication des écrans de télévision.

essor important ces dernières années en vue de leurs applications dans le domaine de l'éclairage. Afin d'obtenir de la lumière blanche, deux approches peuvent être utilisées : le mélange des couleurs (rouge, vert et bleu) dans un système monocouche ou multicouche et la conversion de couleur à partir du bleu.

## Conclusions

Les OLED constituent une réalité dans le domaine de la visualisation avec des écrans de télévision commercialisés. Le futur laisse d'ores et déjà entrevoir la réalisation d'écrans souples ou conformables comme par exemple l'écran de 77" pliable (LG EG9900). Le développement de l'éclairage OLED est aujourd'hui en plein essor, avec une efficacité record de 131 lm/W annoncée récemment par Konika Minolta. Ces applications illustrent comment la chimie peut intervenir pour faire briller encore davantage notre vie quotidienne.

## Références

- [1] Round H.J., A note on carborundum, *Electrical World*, **1907**, 49, p. 309.
- [2] Lossev O.V., Luminous carborundum detector and detection effect and oscillations with crystals, *Philosophical Magazine*, **1928**, 6, p. 1024.
- [3] Destriau G., Recherches sur les scintillations des sulfures de zinc aux rayons alpha, *J. Chim. Phys.*, **1936**, 33, p. 587.
- [4] [www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/Nobel](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/Nobel) 2014.
- [5] Tang C.W., Van Slyke S.A., Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, p. 913.
- [6] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B., Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, **1990**, 347, p. 539.
- [7] Geffroy B., Le Roy P., Prat C., Organic light-emitting diode (OLED) technology: Materials, devices and display technologies, *Polym. Int.*, **2006**, 55, p. 572.
- [8] O'Brien D.F., Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R., Improved energy transfer in electrophosphorescent devices, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, p. 442.
- [9] Adachi C., Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R., Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 90, p. 5048.
- [10] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature*, **2012**, 492, p. 234.



**B. Geffroy**

### Bernard Geffroy

est ingénieur au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN), UMR 3685 CNRS/NIMBE au CEA Saclay\*.

### Laurence Vignau

est professeur au Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS), Bordeaux\*\*.



**L. Vignau**

\* LICSEN, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.  
Courriel : [bernard.geffroy@polytechnique.edu](mailto:bernard.geffroy@polytechnique.edu)

\*\* IMS, Site ENSCBP, 16 avenue Pey Berland, F-33607 Pessac Cedex.  
Courriel : [laurence.vignau@ims-bordeaux.fr](mailto:laurence.vignau@ims-bordeaux.fr)



facebook

La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?  
Parlez-en autour de vous,  
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

<https://www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance>