

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.03.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.09.11 Bulletin 11/38.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sement public — FR.

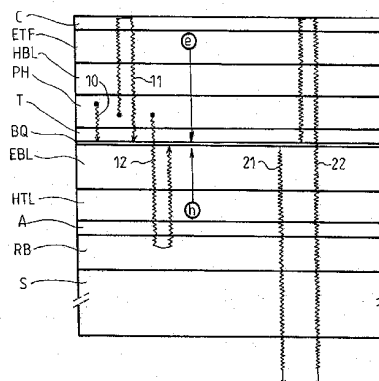
⑦2 Inventeur(s) : VAUFREY DAVID.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-
QUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sement public.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET ORES.

⑤4 DIODE ELECTROLUMINESCENTE HYBRIDE A RENDEMENT ELEVE.

⑤7 Diode électroluminescente hybride comprenant une anode (A), une couche organique (HTL) de transport de trous (h) injectés dans la diode à partir de ladite anode, une couche (BQ) de boîtes quantiques électroluminescentes, une couche (ETL) de transport d'électrons et une cathode (C) pour injecter des électrons (e) dans ladite couche de transport, caractérisée en ce qu'elle comprend également, entre lesdites couches de transport de trous et d'électrons, au moins un ensemble formé par une couche électroluminescente phosphorescente (PH) présentant un spectre d'émission qui recouvre au moins en partie un spectre d'absorption desdites boîtes quantiques et par une couche tampon (T) séparant ladite couche phosphorescente de ladite couche de boîtes quantiques, le matériau de ladite ou de chaque couche tampon présentant une bande interdite supérieure à celle d'un élément phosphorescent de ladite couche phosphorescente de manière à empêcher la diffusion d'excitons vers ladite couche de boîtes quantiques.



DIODE ELECTROLUMINESCENTE HYBRIDE A RENDEMENT ELEVE

L'invention porte sur une diode électroluminescente hybride organique/boîtes quantique présentant un rendement élevé.

Les diodes électroluminescentes organiques (aussi connues sous l'acronyme anglais « OLED ») sont des composants optoélectroniques en développement rapide, utilisés essentiellement pour la réalisation d'écran plats.

Alors qu'une diode électroluminescente « classique » est constituée de matériaux semi-conducteurs inorganiques, une OLED est constituée de couches de matériaux organiques. Il en résulte une technologie de fabrications beaucoup plus simple et moins couteuse à mettre en œuvre. En particulier, les matériaux organiques constituant des OLED peuvent être facilement déposés sur des grandes surfaces pour réaliser des écrans plats à un faible coût.

La figure 1 illustre de manière schématique le fonctionnement d'une OLED très simple, formée par un empilement de quatre couches :

- une anode transparente A, par exemple en ITO (Oxyde d'Indium et d'Etain), déposée sur un substrat S en verre ;
- une couche de transport de trous HTL, par exemple en Spiro TTB dopé F4TCNQ ou MoO₃ ;
- une couche émettrice EL, par exemple en AlQ₃ ou TMM004 dopé Irppy ;
- une couche de transport d'électrons ETL, par exemple en Bphen dopé Ca ou CsCo₃ ; et
- une cathode réfléchissante, par exemple en Ag ou Al.

La couche HTL conduit les trous « h » injectés dans la structure par l'anode ; elle accomplit la fonction de la couche dopée « p » dans les diodes électroluminescentes classiques. Inversement, la couche ETL conduit les électrons « e » injectés dans la structure par la cathode ; elle accomplit donc la fonction de la couche dopée « n » dans les diodes électroluminescentes classiques. Lorsque les électrons et les trous se rencontrent au sein de la couche émettrice, ils forment des excitons EX, c'est à dire des paires liées par interaction coulombienne, qui peuvent se recombiner par voie radiative, émettant un photon. Les photons émis sortent par l'anode et

le substrat transparent, éventuellement après réflexion par la cathode métallique (« émission par le bas»). En variante, la cathode peut être transparente, constituée par une couche métallique très fine, et l'anode peut alors être réfléchissante, réalisant ainsi une diode avec « émission par le haut ». Des couches de blocage (non représentées) peuvent être prévues pour limiter la fuite des porteurs au-delà de la couche électroluminescente : en effet, les excitons générés à proximité des électrodes se recombinent le plus souvent de manière non radiative, réduisant le rendement du dispositif. Ce phénomène est connu sous le terme anglais « quenching ».

Un des principaux inconvénients des OLEDs est la grande largeur spectrale du rayonnement qu'elles émettent, ce qui empêche d'obtenir des couleurs suffisamment saturées.

Une solution à ce problème consiste à utiliser des diodes hybrides, comprenant des « boîtes quantiques » associées à des couches semi-conductrices organiques.

Une boîte quantique (« quantum dot » en anglais) est une nanoparticule en matériau semi-conducteur inorganique dont la taille est suffisamment petite pour permettre un confinement des excitons dans les trois dimensions spatiales. Typiquement, une boîte quantique est constituée d'un cœur entouré d'une coquille en matériau semi-conducteur ayant une bande interdite plus large que celle du cœur. Des molécules peuvent être déposées sur cette coquille pour moduler les propriétés chimiques et physico-chimiques de la boîte quantique, par exemple son aptitude à rester en suspension dans un solvant. Les boîtes quantiques sont électroluminescentes, et présentent une bande d'émission relativement étroite par rapport aux émetteurs organiques : intégrées de manière opportune à un composant optoélectronique en tant qu'élément électroluminescent, elles permettent donc d'obtenir des couleurs très saturées.

La figure 2 montre la structure simplifiée d'une diode électroluminescente organique comportant, entre l'HTL et l'ETL, une monocouche BQ de boîtes quantiques. Dans ce dispositif, l'HTL et l'ETL injectent des trous et des électrons, respectivement, dans les boîtes quantiques, où ces porteurs se lient pour former des excitons. Une fraction de

ces excitons se recombinaient par voie radiative, émettant une lumière dont le spectre dépend exclusivement des propriétés des boîtes quantiques, et pas de celles des couches organiques HTL, ETL.

5 D'une manière connue en soi, il est nécessaire que les niveaux énergétiques des couches HTL, ETL soient adaptés aux bandes énergétiques des boîtes quantiques pour permettre une injection efficace des porteurs.

Les diodes quantiques hybrides organiques/boîtes quantiques, ainsi que leurs procédés de fabrication, sont décrites en détail par les articles suivants :

10 - Polina O. Anikeeva, Jonathan E. Halpert, Mounji G. Bawendi, Vladimir Bulovic, « Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum », Nano Letters 2009, Vol. 9, n°7, pages 2532-2536 ; et

15 - Seth Coe-Sullivan, Jonathan S. Steckel, LeeAnn Kim, Mounji G. Bawendi, Vladimir Bulovic « Method for fabrication of saturated RGB quantum dot light emitting devices » Proc. SPIE 5739 (2005) 108—115.

Le rendement de ces dispositifs est limité par la statistique de spin des porteurs. En effet, il est bien connu que les excitons se présentent sous deux formes : les états singulets, dont le moment angulaire total de spin est nul ($S=0$) et les états triplets, dont le moment angulaire total de spin vaut un ($S=1$). Il y a trois niveaux triplets pour un niveau singulet ; autrement dit 75% des excitons se trouvent dans un état triplet et 25% dans un état singulet.

25 L'état fondamental atteint après recombinaison présente un moment angulaire total de spin égal à zéro ; par conséquent, des considérations de symétrie empêchent que la recombinaison des états triplets puisse se faire par une transition de dipôle électrique. Il s'ensuit que ces états présentent une durée de vie très supérieure à celle des singulets, et se recombinaient le plus souvent par voie non radiative. A cause de cela, dans les matériaux fluorescents seuls les excitons singulets contribuent à l'électroluminescence, dont le rendement ne peut donc excéder 25%.

30 Il en va autrement dans les matériaux phosphorescents, où un couplage spin-orbite fort induit le mixage des états triplets et singulets et permet aux états triplets de se désexciter radiativement par conversion

intersystème. Cet effet est parfois exploité dans des OLED comportant une couche émettrice phosphorescente. Une autre technique consiste à mélanger des molécules fluorescentes et un « sensibilisateur » phosphorescent dans une matrice organique non électroluminescente. Dans certaines conditions, les triplets du sensibilisateur phosphorescent peuvent céder leur énergie par transfert non radiatif de type Förster aux molécules fluorescentes, responsables de l'émission du dispositif. Cette technique est décrite dans l'article de M. A. Baldo, M. E. Thompson et S. R. Forrest « High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer » Nature 403(2000), pages 750 - 753.

Malheureusement la plupart des boîtes quantiques ne présentent pas de voie efficace de conversion intersystème, ce qui limite le rendement des diodes hybrides organiques / boîtes quantiques. L'adaptation de la technique proposée par l'article précitée de M.A. Baldo et al. à ces dispositifs n'est pas aisée.

L'article de Polina O. Anikeeva, Jonathan E. Halpert, Mounji G. Bawendi et Vladimir Bulovic « Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum », Chemical Physics Letters 424 (2006) 120-125 fait état d'un transfert excitonique d'un matériau phosphorescent vers des boîtes quantiques. Cette technique ne présente un intérêt que pour des boîtes quantiques permettant une conversion intersystème efficace, ce qui n'est pas vrai en général. En outre, le dispositif décrit par cet article est photoluminescent, et non électroluminescent, et met en œuvre une couche phosphorescente épaisse. L'utilisation d'une couche aussi épaisse pour la réalisation d'une diode électroluminescente conduirait à des composants fortement consommateurs d'énergie.

Un autre phénomène vient limiter le rendement des diodes électroluminescentes hybrides organiques / boîtes quantiques. En effet l'efficacité de ces dispositifs dépend de la capacité des porteurs à se placer sur les niveaux des boîtes quantiques. Or il y a un fort désalignement entre les bandes de valence et de conduction des boîtes quantiques et les niveaux HOMO (« highest occupied molecular orbital », c'est à dire orbital moléculaire occupé le plus élevé) et LUMO (« lowest unoccupied molecular orbital », c'est à

dire orbital moléculaire non occupé le plus bas) des semi-conducteurs organiques adjacents. A cause de ce désalignement, seule une petite fraction des paires qui se forment se recombine dans les boîtes quantiques. Ce phénomène est accentué par la très faible épaisseur de la couche BQ, qui
5 permet aux porteurs de s'échapper. L'art antérieur ne fournit aucune solution à ce problème.

L'invention vise à améliorer le rendement des diodes hybrides organiques / boîtes quantiques.

Conformément à l'invention ce but peut être atteint par une
10 diode électroluminescente hybride comprenant une anode, une couche organique de transport de trous injectés dans la diode à partir de ladite anode, une couche de boîtes quantiques électroluminescentes, une couche de transport d'électrons et une cathode pour injecter des électrons dans ladite
15 couche de transport, caractérisée en ce qu'elle comprend également, entre lesdites couches de transport de trous et d'électrons, au moins un ensemble formé par une couche électroluminescente phosphorescente présentant un spectre d'émission qui recouvre au moins en partie un spectre d'absorption desdites boîtes quantiques et par une couche tampon séparant ladite couche
20 phosphorescente de ladite couche de boîtes quantiques, le matériau de ladite ou de chaque couche tampon présentant une bande interdite supérieure à celle d'un élément phosphorescent de ladite couche phosphorescente de manière à empêcher la diffusion d'excitons vers ladite couche de boîtes quantiques.

De façon conventionnelle, la couche électroluminescente est généralement constituée d'une matrice transparente dans laquelle un élément
25 phosphorescent est introduit sous la forme de dopant. Dans certains cas, cependant, une couche électroluminescente homogène peut être utilisée : dans ce cas, l'élément phosphorescent forme l'intégralité de la couche.

Dans une diode électroluminescente selon l'invention, seulement une partie des électrons et des trous sont injectés dans les boîtes
30 quantiques pour y former des excitons (à 25% des singulets et à 75% des triplets).

D'autres paires de porteurs forment des excitons à l'intérieur de la couche électroluminescente phosphorescente ; ces excitons – qu'ils soient

dans des états singulets ou triplets – se recombinent de manière radiative avec une très haute efficacité, émettant des photons qui peuvent être absorbés par les boîtes quantiques. Il en résulte un pompage optique de ces dernières. Les excitons créés par pompage optique dans les boîtes quantiques sont
5 nécessairement de type singulet, et peuvent donc se recombinaison radiativement.

Cependant, ce schéma ne pourrait pas fonctionner si la couche phosphorescente était directement en contact avec les boîtes quantiques. En effet, lorsqu'un accepteur fluorescent est directement en contact avec un donneur phosphorescent, il se produit un transfert non radiatif d'énergie de type
10 Dexter depuis les excitons triplets du donneur vers des excitons – également de type triplet – de l'accepteur. En d'autres termes l'émission phosphorescente est supprimée et de l'énergie est perdue sous la forme d'excitons triplets dans l'accepteur fluorescent, qui se recombinaison de manière non radiative. Par conséquent, un élément essentiel de l'invention est une couche tampon qui
15 sépare la couche phosphorescente de la couche de boîtes quantiques, tout en permettant le passage des photons de pompage.

Les boîtes quantiques ont un spectre d'absorption très large, qui couvre pratiquement toutes les longueurs d'onde inférieures à celle d'émission. On a donc une grande latitude de choix pour l'émetteur
20 phosphorescent : il suffit qu'il émette des photons d'énergie supérieure à celle d'émission des boîtes quantiques.

Selon des modes de réalisation particuliers de l'invention :

- Ladite ou chaque couche tampon peut présenter une épaisseur supérieure à 3 nm, afin d'empêcher efficacement les transferts
25 d'énergie de type Dexter. En même temps, elle ne devrait pas être trop épaisse pour ne pas affecter défavorablement la conductivité de la diode. Son épaisseur peut être comprise, par exemple, entre 10 et 30 nm.

- Au moins une, parmi ladite anode et ladite cathode, peut être adaptée pour réfléchir la lumière émise par ladite ou chaque couche
30 phosphorescente (afin d'améliorer l'efficacité du pompage optique) ; et au moins une, parmi ladite anode et ladite cathode, peut être sensiblement transparente à la lumière émise par lesdites boîtes quantiques (afin de permettre l'extraction de cette lumière).

- Plus particulièrement, la diode peut comprendre une seule couche phosphorescente, qui peut être agencée avantageusement entre ladite couche de boîtes quantiques et celle, parmi ladite anode et ladite cathode, qui est la plus réfléchissante pour la lumière émise par ladite couche phosphorescente. Cet agencement favorise l'efficacité du pompage optique.
- En variante, la diode peut comporter deux dits ensembles constitués par une couche électroluminescente phosphorescente et une couche tampon respective, disposés de part et d'autre de ladite couche de boîtes quantiques électroluminescentes.
- Lesdites couches phosphorescente(s), tampon et de boîtes quantiques peuvent être positionnées à l'intérieur d'une cavité optique adaptée pour confiner la lumière émise par ladite ou chaque couche phosphorescente mais pas la lumière émise par lesdites boîtes quantiques électroluminescentes. Cet agencement maximise l'efficacité du pompage optique des boîtes quantiques.
- D'une manière particulièrement avantageuse : l'une, parmi ladite anode et ladite cathode, peut être adaptée pour réfléchir efficacement la lumière émise tant par ladite ou chaque couche phosphorescente que par lesdites boîtes quantiques ; et l'autre, parmi ladite anode et ladite cathode, peut être sensiblement transparente à la lumière émise tant par ladite ou chaque couche phosphorescente que par lesdites boîtes quantiques ; un miroir diélectrique multicouches (« réseau de Bragg ») adapté pour réfléchir sélectivement la lumière émise par ladite ou chaque couche phosphorescente étant alors prévu pour compléter ladite cavité optique.
- Lorsqu'une cavité optique est réalisée, il est avantageux que ladite couche de boîtes quantiques soit positionnée au niveau d'un ventre de l'onde stationnaire formée par la lumière émise par ladite couche phosphorescente et piégée par ladite cavité optique. Etant donné que la couche phosphorescente est généralement positionnée au niveau d'un plan nodal de la cavité, l'épaisseur de la couche tampon doit de préférence rendre possible un bon positionnement de la couche de boîtes quantiques.
- L'ensemble constitué par ladite ou chaque couche électroluminescente phosphorescente, ladite ou chaque couche tampon et la

couche de boîtes quantiques peut être enfermée entre une couche d'arrêt des électrons, côté anode, et une couche d'arrêt des trous, côté cathode. Cela permet de concentrer les porteurs (électrons et trous) à proximité tant des boîtes quantiques que de la couche phosphorescente, améliorant l'efficacité du pompage électrique et optique. Cela limite aussi l'émission parasite de lumière par d'autres couches de la diode.

- Lesdites boîtes quantiques peuvent être d'au moins un type choisi parmi : CdS/ZnS ; CdSe/ZnS ; ZnSe/CdSe/ZnS ; CdSe/ZnS ; dS/ZnS ; $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$; PbS ; InAs/ZnSe ; PbSe.

- Ladite ou chaque couche tampon peut être constituée d'un matériau choisi parmi : TMM060 (nom commercial) ; TAZ (3-(4-Biphenylyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole) ; BCP (Bathocuproine) ; Bphen (Bathophenanthroline) ; TCTA ((4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamine)) ; NPB (N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine) ; CBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl) ; et un mélange de deux ou plus de ces matériaux. TMM060, TAZ, BCP et Bphen sont des conducteurs d'électrons tandis que TCTA, NPB et CBP sont des conducteurs de trous. Pour maximiser le rendement, il est préférable que la couche tampon soit constituée d'un mélange d'au moins un premier matériau conducteur d'électrons et un deuxième matériau conducteur de trous.

- Ladite couche de boîtes quantiques électroluminescentes peut être adaptée pour émettre un rayonnement infrarouge, en particulier avec une longueur d'onde pouvant atteindre – voire dépasser – les 5 μm .

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite en référence aux dessins annexés donnés à titre d'exemple et qui représentent, respectivement :

- La figure 1, décrite plus haut, la structure d'une diode électroluminescente organique conventionnelle ;

- La figure 2, décrite plus haut, la structure d'une diode électroluminescente hybride organique/boîtes quantiques connue de l'art antérieur ;

- La figure 3, la structure d'une diode électroluminescente hybride organique/boîtes quantiques selon un premier mode de réalisation de l'invention, émettant par le bas de la lumière visible ;

5 - La figure 4, la structure d'une diode électroluminescente hybride organique/boîtes quantiques selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, émettant par le haut de la lumière visible ;

- La figure 5, la structure d'une diode électroluminescente hybride organique/boîtes quantiques selon un troisième mode de réalisation de l'invention, émettant par le bas de la lumière infrarouge ;

10 - La figure 6, la structure d'une diode électroluminescente hybride organique/boîtes quantiques selon un quatrième mode de réalisation de l'invention, émettant par le haut de la lumière infrarouge ; et

- La figure 7, la structure d'une diode électroluminescente hybride organique/boîtes quantiques selon un quatrième mode de réalisation de l'invention, comportant deux couches phosphorescentes et deux couches tampon respectives, disposées de part et d'autre de la couche de boîtes quantiques.

Sur ces figures, les épaisseurs des différentes couches ne sont pas à l'échelle.

20 La diode électroluminescente représentée en coupe sur la figure 3 se présente sous la forme d'un empilement de couches sur un substrat S, en verre ou en un autre matériau transparent. Du bas vers le haut on peut identifier :

- Un réseau de Bragg RB formé par une alternance de couches diélectriques d'indices de réfraction différents. Ce réseau de Bragg est dimensionné pour réfléchir la lumière émise par la couche phosphorescente et pour laisser passer la lumière émise par les boîtes quantiques.

- Une anode A réalisée en ITO ou bien par une couche métallique suffisamment mince pour être sensiblement transparente à la lumière émise par les boîtes quantiques (par exemple : 30 nm ou moins de Ag).

30 - Une couche de transport des trous HTL en Spiro TTB (2,2',7,7'-tetra(N, N-di-tolyl)amino-spiro-bifluorene) dopé F4TCNQ (7,7,8,8-Tetracyano-2,3,5,6-tetrafluoroquinodimethane, ou (2,3,5,6-Tetrafluoro-

2,5-cyclohexadiene-1,4-diylidene)dimalononitrile) ou MoO_3 (typiquement de 20 à 200nm d'épaisseur).

- Une couche d'arrêt des électrons EBL en Spiro TAD (2,2',7,7'-Tetrakis(n,n-diphenylamino)- 9,9'-spirobifluorene) ou NPB (typiquement de 3 à 20nm d'épaisseur).

- Une monocouche BQ de boîtes quantiques émettant dans le visible.

- Une couche tampon T (typiquement de 3 à 30 nm d'épaisseur) en TMM060 dopé TCTA typiquement à 25% en masse. En raison de sa faible épaisseur, cette couche tampon est sensiblement transparente au rayonnement émis par la couche phosphorescente. Elle peut aussi être choisie de manière à minimiser l'absorption de ce rayonnement.

- Une couche électroluminescente phosphorescente en TMM004 dopé Irppy (Tris(2-phenylpyridine)iridium(III)), émettant par exemple dans le vert et en tout cas à une longueur d'onde comprise dans le spectre d'absorption des boîtes quantiques (typiquement de 3 à 20nm d'épaisseur). En raison de la largeur de la bande spectrale d'absorption des boîtes quantiques, le choix de l'émetteur phosphorescent n'est pas critique. De nombreux composés organométalliques avec un centre métallique lourd (en particulier un lanthanide) peuvent convenir pour la mise en œuvre de l'invention.

- Une couche d'arrêt des trous HBL en Bphen ou BCP ou Alq3 (Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum) ou TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)) ou BAq3 (Bis-(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminium) (typiquement de 20 à 200nm d'épaisseur).

- Une couche de transport des électrons ETL en Bphen dopé Ca ou en Bphen dopé CsCO_3 .

- Une cathode C réfléchissante, par exemple en Ag, Al, Ca/Ag, Ca/Al ou Ba/Al.

En général, si les couches sous-jacentes ont été déposées par voie humide, la couche BQ de boîtes quantiques sera elle-aussi déposée par voie humide, en particulier à la tournette (spin coating en anglais) ou par impression par jet d'encre. Dans le cas contraire (notamment si les couches sous-jacentes sont constituées de petites molécules déposées par évaporation

thermique), on préférera déposer la couche BQ par microtamponnage afin d'éviter la solvatation des couches sous-jacentes.

Les boîtes quantiques de la couche BQ sont pompées optiquement par les photons émis par la couche phosphorescente PH. A titre d'exemple la référence 10 indique un photon de pompage qui est absorbé directement par une boîte quantique ; la référence 11, un photon qui est absorbé après avoir été émis dans une direction opposée à celle des boîtes quantiques et avoir été réfléchi par la cathode métallique ; et la référence 12 un photon qui est absorbé après avoir traversé une première fois la couche BQ et avoir été réfléchi par la cathode C.

Les boîtes quantiques sont aussi pompées électriquement par injection d'électrons « e » et trous « h » provenant des électrodes.

La référence 21 indique un photon émis par une boîte quantique en direction de l'anode et du substrat. Comme ces éléments sont transparents, le photon peut les traverser (émission par le bas). La référence 22 indique un photon émis dans la direction opposée, qui est réfléchi par la cathode avant de quitter à son tour le dispositif à travers le substrat.

La figure 4 montre une diode électroluminescente émettant de la lumière visible, mais « par le haut », c'est-à-dire par sa surface opposée au substrat.

Dans ce cas l'anode est réfléchissante, réalisée par exemple en Al/TiN, Al/W, Al/Mo, W ou Mo, et elle est déposée directement sur le substrat. C'est la cathode qui doit être transparente : elle peut être constituée d'une couche mince (épaisseur typiquement inférieure à 30 nm) en Ag, Al, Ca/Ag, Ca/Al ou Ba/Al. Le substrat peut être en verre ou en tout autre matériau adapté, car il n'a plus à être transparent.

Le réseau de Bragg RB est déposé au-dessus de la cathode. Au-dessous de ce réseau, on peut prévoir une couche dite de « capping », en SiO, MoO₃, ZnSe, TeO₂ ou Sb₂O₃ par exemple, permettant d'accroître le flux extrait de la diode. En variante, le réseau de Bragg peut être conçu de manière à accomplir également ce rôle.

On remarquera que l'ordre des couches a changé, car dans ce dispositif la couche phosphorescente PH est disposée du côté de l'anode, qui

constitue le miroir le plus réfléchissant de la cavité optique formée par l'anode elle-même et le réseau de Bragg. Cette disposition (qui n'est pas essentielle, mais fortement conseillée) optimise l'efficacité du pompage optique des boîtes quantiques.

5 La diode électroluminescente de la figure 5 est adaptée pour émettre un rayonnement infrarouge « par le bas », c'est-à-dire à travers son substrat S. Ce dernier peut être en Silicium, matériau qui est transparent dans cette région spectrale pour des longueurs d'onde jusqu'à 8 μm environ.

L'agencement des couches est le même que dans le cas de la
10 figure 3 :

- Comme dans le cas précédent le réseau de Bragg RB est dimensionné pour réfléchir la lumière émise par la couche phosphorescente et pour laisser passer la lumière émise par les boîtes quantiques.
- L'anode A est constituée d'une couche métallique mince,
15 par exemple : 20 nm ou moins de Ag, W ou Mo. En variante, il pourra s'agir également d'un maillage métallique afin d'extraire plus de photons.
- La couche de transport des trous HTL en Spiro TTB dopé F4TCNQ ou MoO₃ présente une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm.
- La couche d'arrêt des électrons EBL en Spiro TAD ou NPB
20 présente une épaisseur comprise entre 3 et 20 nm.
- La monocouche BQ est constituée de boîtes quantiques émettant dans l'infrarouge et absorbant la lumière visible émise par la couche phosphorescente.
- La couche tampon T en TMM060 dopé TCTA présente une
25 épaisseur comprise entre 3 et 30 nm.
- La couche électroluminescente phosphorescente en TMM004 dopé Irppy présente une épaisseur de 10 à 20 nm et émet, par exemple, dans le vert.
- La couche d'arrêt des trous HBL en Bphen ou BCP ou Alq₃
30 ou TPBi ou BAq₃ présente une épaisseur comprise entre 3 et 20 nm.
- La couche de transport des électrons ETL en Bphen dopé Ca ou en Bphen dopé CsCO₃ présente une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm.

- La cathode C réfléchissante peut être en Ag ou Al et présenter une épaisseur supérieure à 100 nm pour être suffisamment réfléchissante.

5 En variante, la couche phosphorescente et la couche tampon peuvent être disposées du côté de l'anode. En tout cas la couche tampon doit séparer la couche phosphorescente des boîtes quantiques.

La diode de la figure 6 émet par le haut. Elle ne se différencie de celle de la figure 5 que par l'ordre des couches.

10 Il est également possible d'envisager l'utilisation de deux couches phosphorescentes PH_1 , PH_2 (éventuellement constituées de matériaux différents), disposés de part et d'autre de la couche de boîtes quantiques et séparées de celle-ci par des couches tampon respectives T_1 , T_2 .

Il faut comprendre que les exemples donnés ici ne sont pas limitatifs. D'autres matériaux que ceux listés ici peuvent être utilisés, et les
15 épaisseurs des couches sont données à titre purement indicatif. Par ailleurs, les couches d'arrêt des électrons et des trous peuvent être absentes, ou les couches de transport peuvent accomplir également leur fonction. Le réseau de Bragg n'est qu'un mode de réalisation particulièrement avantageux d'un miroir sélectif en longueur d'onde. Par ailleurs, l'utilisation d'une cavité optique n'est
20 pas essentielle, bien qu'elle soit particulièrement avantageuse.

REVENDEICATIONS

1. Diode électroluminescente hybride comprenant une anode (A), une couche organique (HTL) de transport de trous (h) injectés dans la diode à partir de ladite anode, une couche (BQ) de boîtes quantiques électroluminescentes, une couche (ETL) de transport d'électrons et une cathode (C) pour injecter des électrons (e) dans ladite couche de transport, caractérisée en ce qu'elle comprend également, entre lesdites couches de transport de trous et d'électrons, au moins un ensemble formé par une couche électroluminescente phosphorescente (PH) présentant un spectre d'émission qui recouvre au moins en partie un spectre d'absorption desdites boîtes quantiques et par une couche tampon (T) séparant ladite couche phosphorescente de ladite couche de boîtes quantiques, le matériau de ladite ou de chaque couche tampon présentant une bande interdite supérieure à celle d'un élément phosphorescent de ladite couche phosphorescente de manière à empêcher la diffusion d'excitons vers ladite couche de boîtes quantiques.
2. Diode électroluminescente hybride selon l'une des revendications précédentes dans laquelle ladite ou chaque couche tampon présente une épaisseur supérieure à 3 nm.
3. Diode électroluminescente hybride selon la revendication 2 dans laquelle ladite ou chaque couche tampon présente une épaisseur comprise entre 10 et 30 nm.
4. Diode électroluminescente hybride selon l'une des revendications précédentes dans laquelle au moins une, parmi ladite anode et ladite cathode, est adaptée pour réfléchir la lumière émise par ladite ou par chaque couche phosphorescente ; et au moins une, parmi ladite anode et ladite cathode, est sensiblement transparente à la lumière émise par lesdites boîtes quantiques.
5. Diode électroluminescente hybride selon la revendication 4 comprenant une seule couche phosphorescente qui est agencée entre ladite couche de boîtes quantiques et celle, parmi ladite anode et ladite cathode, qui est la plus réfléchissante pour la lumière émise par ladite couche phosphorescente.

6. Diode électroluminescente hybride selon l'une des revendications 1 à 4 comportant deux dits ensembles constitués par une couche électroluminescente phosphorescente (PH_1 , PH_2) et une couche tampon respective (T_1 , T_2), disposés de part et d'autre de ladite couche (BQ) de boîtes quantiques électroluminescentes.

7. Diode électroluminescente hybride selon l'une des revendications précédentes dans laquelle lesdites couches phosphorescente(s), tampon et de boîtes quantiques sont positionnées à l'intérieur d'une cavité optique adaptée pour piéger la lumière émise par ladite ou chaque couche phosphorescente mais pas la lumière émise par lesdites boîtes quantiques électroluminescentes

8. Diode électroluminescente hybride selon la revendication 6 dans laquelle :

- l'une, parmi ladite anode et ladite cathode, est adaptée pour réfléchir efficacement la lumière émise tant par ladite ou chaque couche phosphorescente que par lesdites boîtes quantiques ; et
- l'autre, parmi ladite anode et ladite cathode, est sensiblement transparente à la lumière émise tant par ladite ou chaque couche phosphorescente que par lesdites boîtes quantiques ; un miroir diélectrique multicouches (RB) adapté pour réfléchir sélectivement la lumière émise par ladite ou chaque couche phosphorescente étant prévu pour compléter ladite cavité optique.

9. Diode électroluminescente hybride selon l'une des revendications 7 ou 8 dans laquelle ladite couche de boîtes quantiques est positionnée au niveau d'un ventre de l'onde stationnaire formée par la lumière émise par ladite ou chaque couche phosphorescente et piégée par ladite cavité optique.

10. Diode électroluminescente hybride selon l'une des revendications précédentes dans laquelle l'ensemble constitué par ladite ou chaque couche électroluminescente phosphorescente, ladite ou chaque couche tampon et la couche de boîtes quantiques est enfermé entre une couche de blocage des électrons, côté anode, et une couche de blocage des trous, côté cathode.

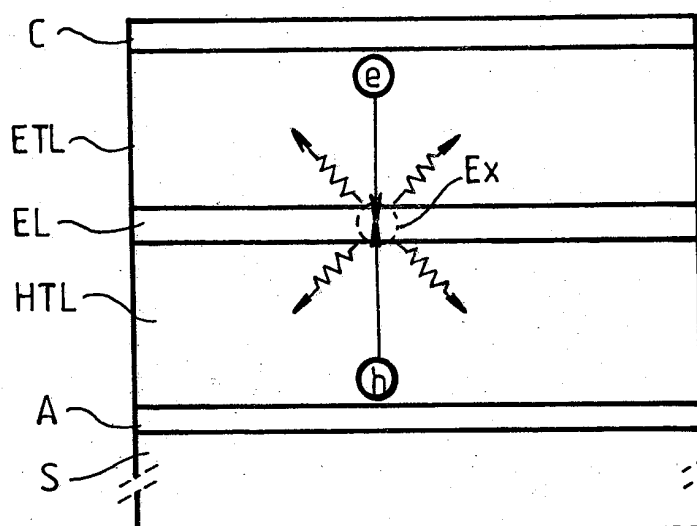
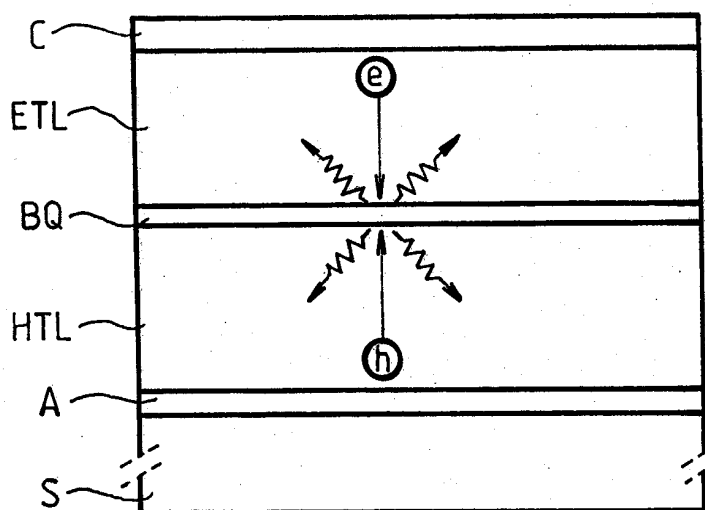
11. Diode électroluminescente hybride selon l'une des revendications précédentes dans laquelle lesdites boîtes quantiques sont d'au moins un type choisi parmi : CdS/ZnS ; CdSe/ZnS ; ZnSe/CdSe/ZnS ; CdSe/ZnS ; CdS/ZnS ; Cd_xHg_{1-x}Te ; PbS ; InAs/ZnSe ; PbSe.

5 12. Diode électroluminescente hybride selon l'une des revendications précédentes dans laquelle ladite ou chaque couche tampon est constituée d'un matériau choisi parmi : TMM060 ; TAZ ; BCP ; Bphen ; TCTA ; NPB ; CBP ; et un mélange de deux ou plus de ces matériaux.

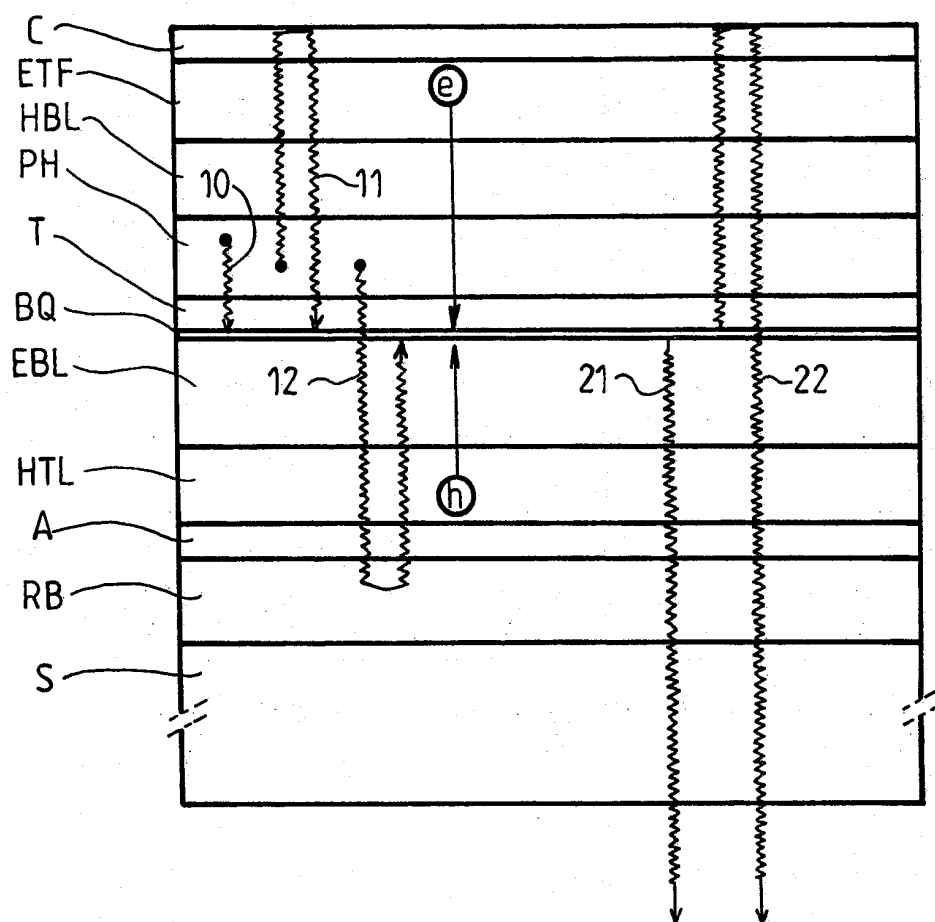
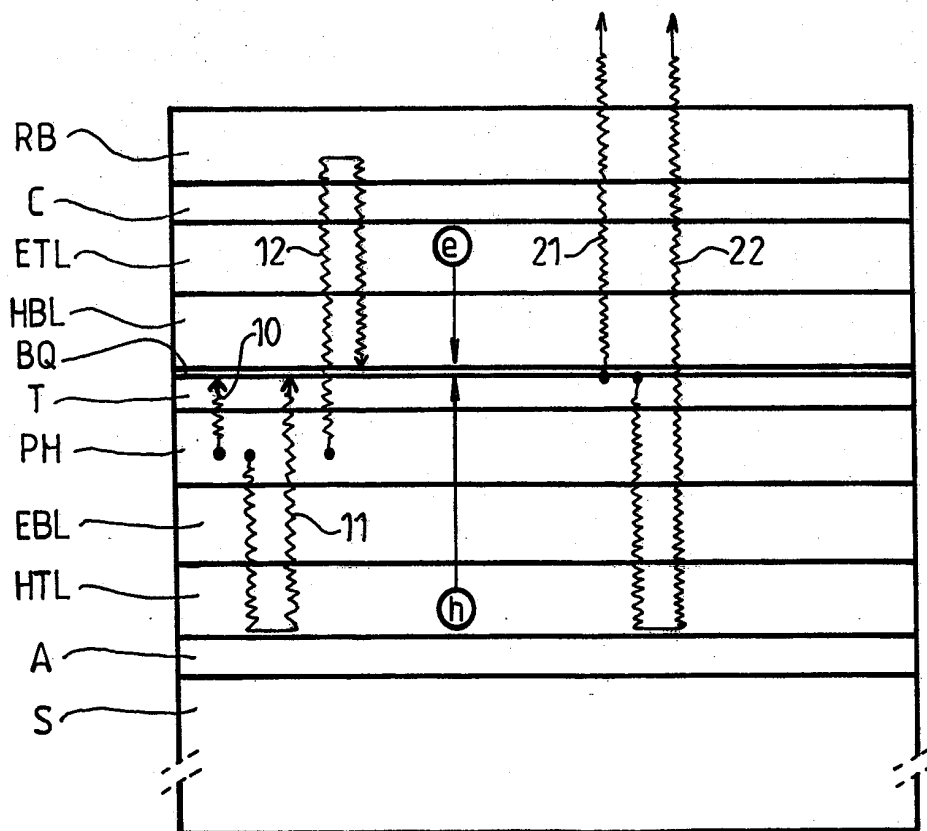
10 13. Diode électroluminescente hybride selon l'une des revendications précédentes dans laquelle ladite ou chaque couche tampon est constituée d'un mélange d'au moins un premier matériau conducteur d'électrons et un deuxième matériau conducteur de trous.

15 14. Diode électroluminescente hybride selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite couche (BQ) de boîtes quantiques électroluminescentes est adaptée pour émettre un rayonnement infrarouge.

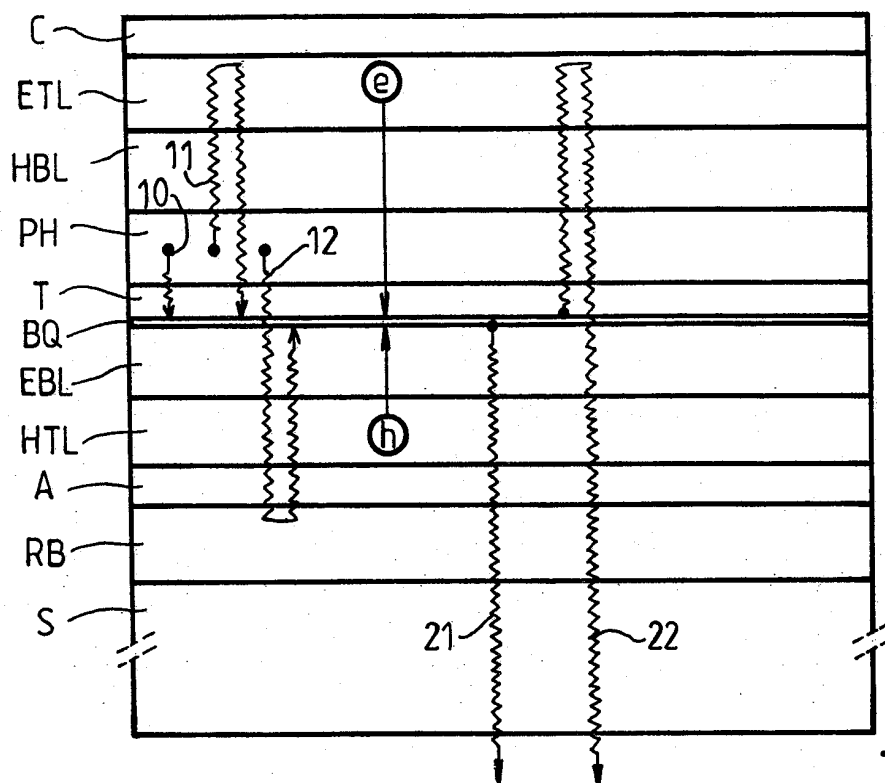
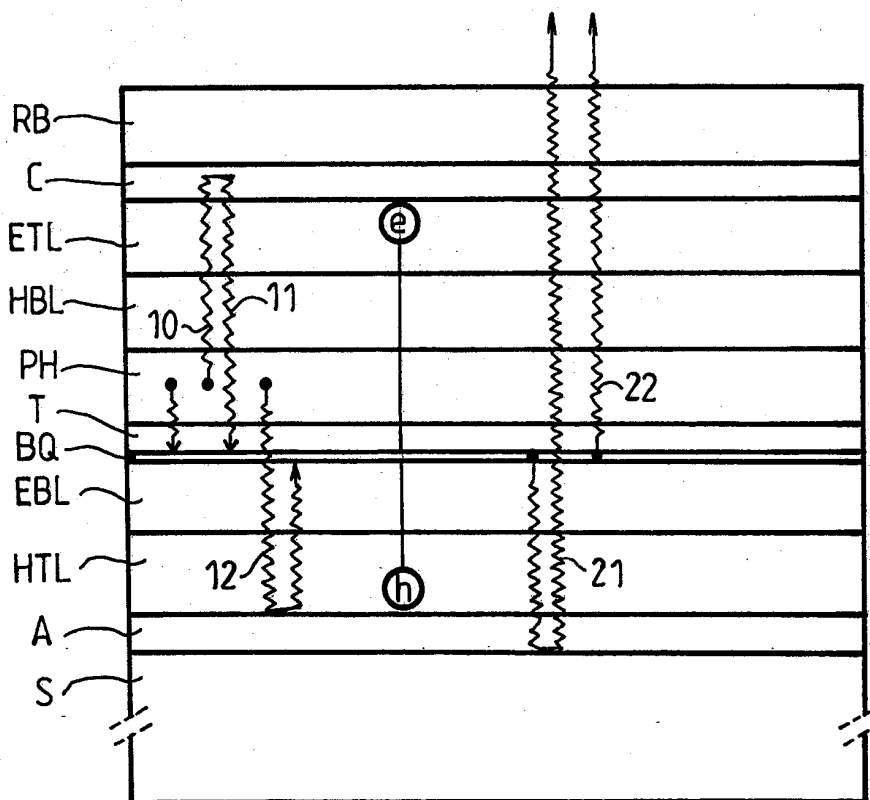
1/4

FIG. 1FIG. 2

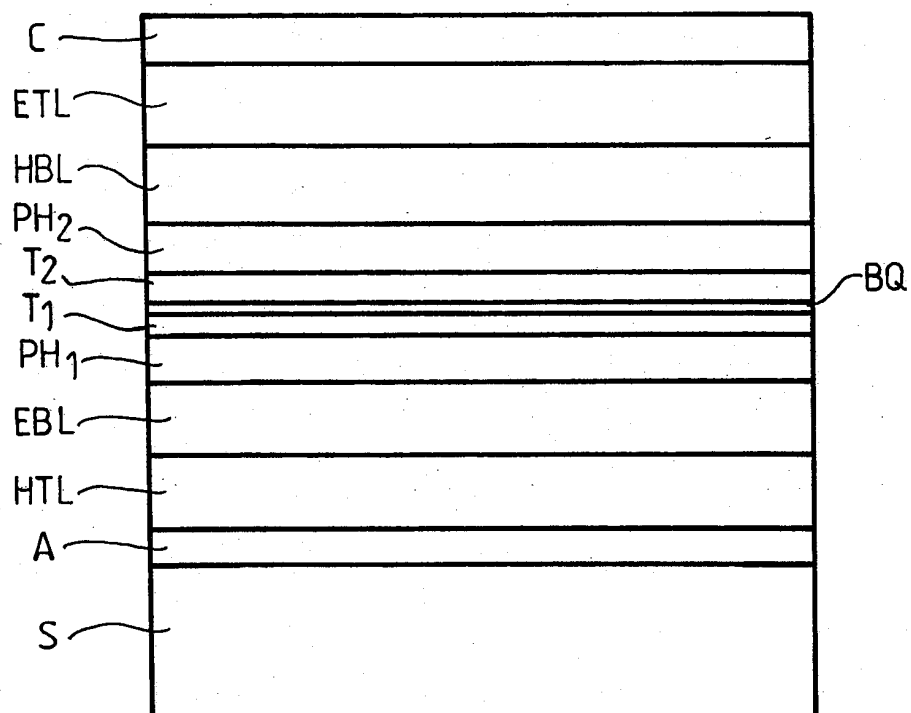
2 / 4

FIG. 3FIG. 4

3 / 4

FIG. 5FIG. 6

4 / 4

FIG. 7



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 733855
FR 1001045

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	JP 2008 300270 A (CANON KK) 11 décembre 2008 (2008-12-11) * abrégé; revendications 1,2 *	1-14	H01L51/52 H01L51/54
A	WO 2009/041688 A1 (DAINIPPON PRINTING CO LTD [JP]; AKAI TOMONORI [JP]; SHIMOAWARA MASAYA) 2 avril 2009 (2009-04-02) * alinéas [0029], [0030], [0047], [0048] *	1-14	
E	- & GB 2 465 731 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD [JP]) 2 juin 2010 (2010-06-02) * pages 3,4,6 * * pages 16,17 *	1-14	
A	LIU H W ET AL: "Enhanced phosphorescence and electroluminescence in triplet emitters by doping gold into cadmium selenide/zinc sulfide nanoparticles" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH LNKD- DOI:10.1016/J.TSF.2005.04.094, vol. 489, no. 1-2, 1 octobre 2005 (2005-10-01), pages 296-302, XP004997864 ISSN: 0040-6090 * le document en entier *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01L H05B
A	ANIKEEVA P O ET AL: "Photoluminescence of CdSe/ZnS core/shell quantum dots enhanced by energy transfer from a phosphorescent donor" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL LNKD- DOI:10.1016/J.CPLETT.2006.04.009, vol. 424, 21 avril 2006 (2006-04-21), pages 120-125, XP002598796 ISSN: 0009-2614 * le document en entier *	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 octobre 2010		Faou, Marylène	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1001045 FA 733855

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-10-2010**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2008300270 A	11-12-2008	AUCUN	

WO 2009041688 A1	02-04-2009	CN 101810055 A	18-08-2010
		GB 2465731 A	02-06-2010
		JP 2009087744 A	23-04-2009
		KR 20100083130 A	21-07-2010
		US 2010213437 A1	26-08-2010

GB 2465731 A	02-06-2010	CN 101810055 A	18-08-2010
		JP 2009087744 A	23-04-2009
		WO 2009041688 A1	02-04-2009
		KR 20100083130 A	21-07-2010
		US 2010213437 A1	26-08-2010
