

SESSION 2020

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE**

PROBLÈME DE CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500B	103	2709

Diodes électroluminescentes organiques

En à peine une vingtaine d'années, le monde de l'éclairage a connu une révolution sans précédent. Les ampoules à filament au faible rendement lumineux et les écrans cathodiques encombrants se sont vus rapidement remplacés par des dispositifs électroluminescents offrant des avantages compétitifs en termes d'économie d'énergie, de rendu des couleurs et notamment de géométrie. Ces évolutions majeures, depuis la commercialisation par Pioneer en 1997 du premier écran plat couleur dans des autoradios, ont été rendues possibles grâce à l'élaboration et à l'incorporation de composés émissifs dans des architectures multicouches polarisées, nommées diodes électroluminescentes organiques (OLED pour *Organic Light Emitting Diodes* en anglais)¹. Désormais, des dalles lumineuses et transparentes, de dimensions aussi grandes que des murs et d'à peine quelques millimètres d'épaisseur peuvent afficher des informations à hauteur d'homme. La récente apparition sur le marché d'écrans souples ne fait qu'accroître le caractère totalement disruptif de ces nouvelles technologies d'éclairage et ouvre des perspectives de communication à distance et d'aménagement urbain qui impacteront notre quotidien et notre relation à l'autre (Figure 1).

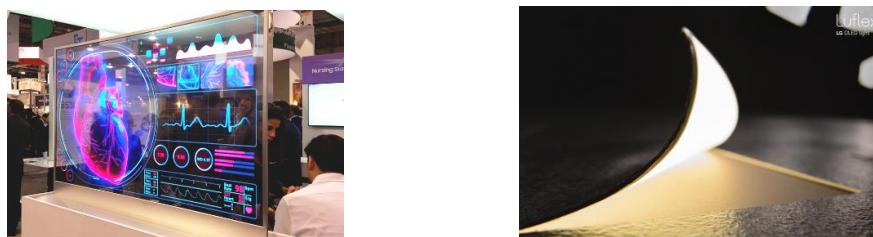


Figure 1. A) Mur OLED d'affichage transparent. B) Dalle OLED d'éclairage souple (2018).

L'architecture OLED la plus simple est typiquement constituée de l'empilement de trois couches minces de matériaux organiques, « prises en sandwich » entre deux électrodes (anode, cathode) assurant le passage du courant (Figure 2). L'anode a pour rôle d'injecter des trous h^+ , tandis que la cathode sert à injecter des électrons e^- . Ces charges migrent via des couches de transport (couche transportrice de trous (HTL) et couche transportrice d'électrons (ETL)) jusqu'à la couche émettrice (EL) intermédiaire, grâce à l'application d'une tension V .

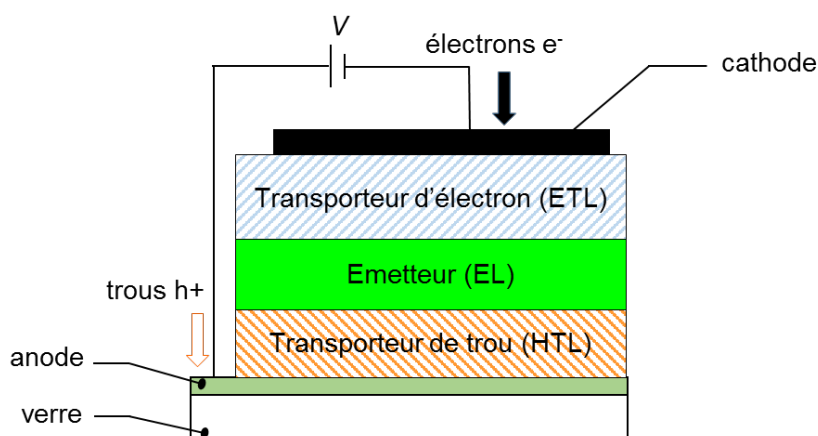


Figure 2. Schéma simplifié d'une OLED impliquant trois couches « prises en sandwich » entre deux électrodes.

Les enjeux technologiques se situent à deux niveaux. D'une part, les couches de transport doivent assurer une migration efficace des charges jusqu'à la couche émettrice EL. D'autre part, la couche émettrice doit faciliter la recombinaison des paires électron-trou, nommées excitons, responsables de l'émission, et présenter des performances photophysiques adéquates en termes d'énergie et d'intensité (Figure 3).

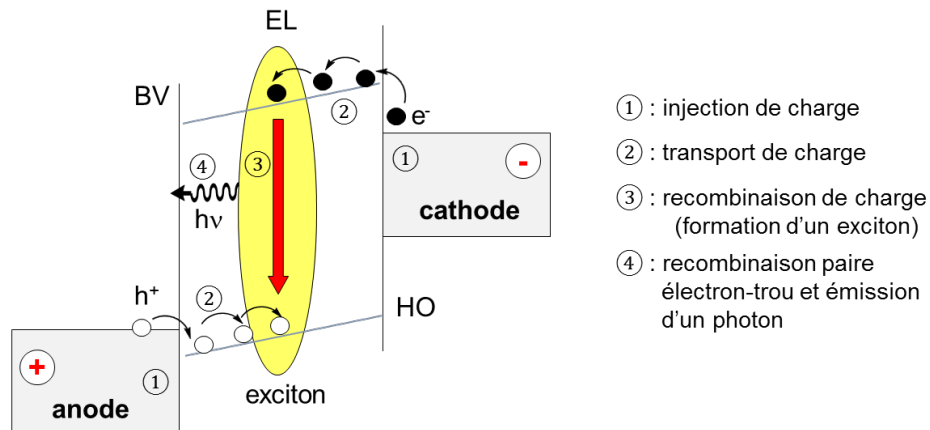


Figure 3. Description schématique des étapes majeures responsables de l'émission de lumière d'une OLED à partir de l'injection d'électrons et de trous.

Ce sujet, constitué de quatre parties indépendantes dont les intitulés figurent ci-après, retrace sous l'angle de leur synthèse et de leurs propriétés, l'évolution des composés mis en jeu tour à tour pour améliorer les performances des matériaux impliqués dans les OLEDs et conduire aux dispositifs actuels. Les parties A et B portent sur la synthèse et les propriétés photophysiques et électrochimiques de deux types de matériaux émissifs : des polymères semi-conducteurs et des complexes cyclométallés. La partie C aborde les propriétés électroniques des matériaux de transport de charge. Enfin, la partie D présente les performances d'un dispositif constitué de polymères semi-conducteurs.

A. Couche émissive – Polymères semi-conducteurs

A.1. Généralités

A.2. Propriétés photophysiques du polyfluorène

A.3. Couverture de l'ensemble du spectre du visible

B. Synthèse et propriétés des complexes cyclométallés

B.1. Synthèse du complexe Ir(ppy)₃

B.2. Etudes quantiques et spectroscopiques des stéréoisomères de Ir(ppy)₃

B.3. Comportement photochimique de Ir(ppy)₃

B.4. Comportement électrochimique de Ir(ppy)₃

C. Structure et fonctionnement d'une OLED

C.1. Transport de charges

C.2. Efficacité de recombinaison

C.3. Niveau de Fermi et niveaux des orbitales frontières

D. Construction et performances d'une OLED à base de polyfluorène

Chaque réponse devra être justifiée et rédigée de manière concise, construite et claire.

A. Couche émissive - Polymères semi-conducteurs

A.1. Généralités

La conception d'écrans OLEDs s'est d'abord appuyée sur le développement de polymères semi-conducteurs.

1. Qu'appelle-t-on un matériau isolant, semi-conducteur, conducteur ? Donner un exemple concret pour chacun d'entre eux et une propriété caractéristique qui permet de différencier leur comportement. *On présentera une structure de bande simplifiée pour chaque exemple.*
2. Trois chercheurs (A. Heeger, A. McDiarmid, H. Shirakawa) ont été récompensés par l'octroi d'un prix Nobel de chimie en 2000 pour leurs travaux dans le domaine des polymères semi-conducteurs. Citer un polymère et une méthode de synthèse caractéristique issus de leurs travaux.

A.2. Propriétés photophysiques du polyfluorène

On s'intéresse aux propriétés photophysiques des poly(9,9-dialkylfluorène), polymères fluoresçant dans le bleu et très utilisés comme matériaux électroluminescents (Figure 4).

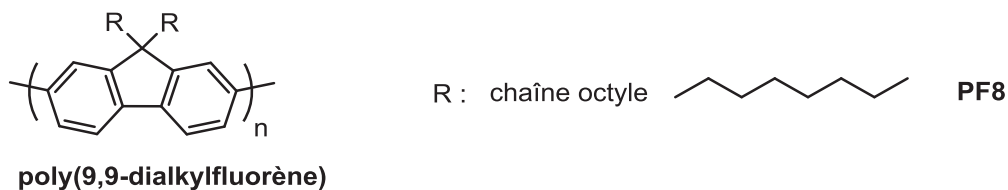


Figure 4. Structure générique des poly(9,9-dialkylfluorène).

Les propriétés électroniques du fluorène sont exclusivement gouvernées par les électrons du système π . Des calculs quantiques ont établi le diagramme des orbitales frontières impliquées dans la transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$ de plus basse énergie (Figure 5) où S_0 et S_1 désignent respectivement l'état fondamental et le premier état excité singulet².

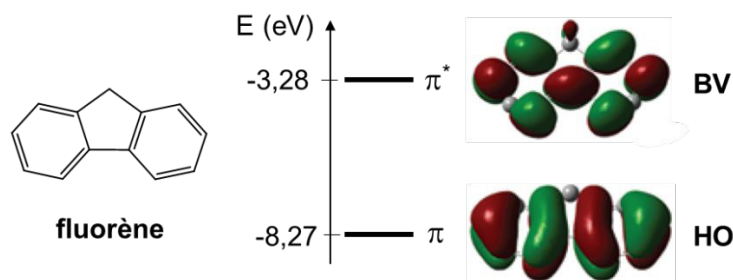


Figure 5. Structure du fluorène et densité électronique de l'orbitale la plus haute occupée (HO) et de la plus basse vacante (BV) calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Des calculs quantiques montrent, par ailleurs, une évolution linéaire de l'énergie du premier état excité $E(S_1)$ rapportée à celle de l'état fondamental $E(S_0)$ en fonction de l'inverse du nombre n d'unités fluorényles (Figure 6A)³. On pose ici $E(S_0) = 0$ eV.

3. En s'appuyant sur ces résultats, commenter et analyser l'évolution énergétique des spectres d'absorption et d'émission des oligomères **3F8** ($n = 3$), **5F8** ($n = 5$) et du polymère **PF8** dans le toluène (trait pointillé), représentés sur la Figure 6 B⁴.

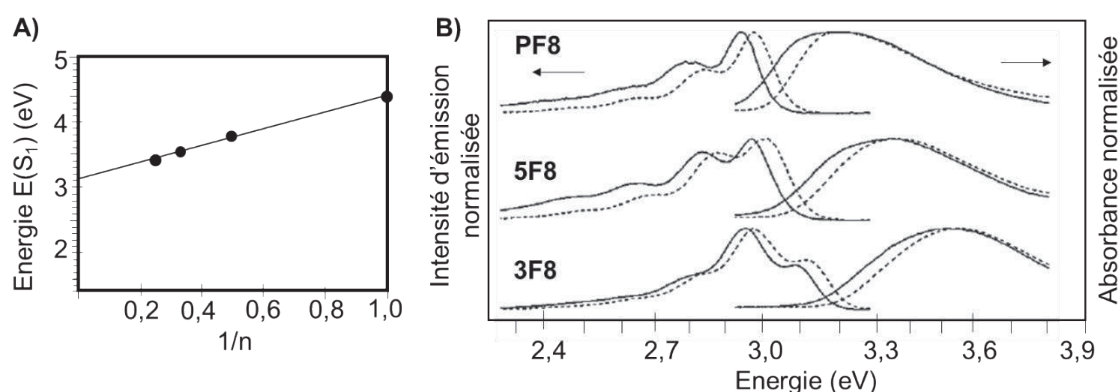


Figure 6. A) Evolution de l'énergie du premier état excité en fonction de l'inverse du nombre n d'unités de fluorène, l'énergie de l'état fondamental étant fixé à $E(S_0) = 0$.

B) Spectres d'absorption et d'émission des oligomères **3F8**, **5F8** et du polymère **PF8** en solution dans le toluène (trait pointillé) et à l'état solide (trait plein).

4. Montrer que les calculs théoriques concordent avec le spectre d'absorption expérimental du polymère **PF8**.
5. On note pour l'émission de **PF8**, une structure fine. Quelle peut être l'origine physique de cette structure ?
6. Calculer approximativement la différence en nombre d'onde $\Delta\bar{\nu}$ entre les deux maxima en émission les plus élevés pour **PF8**. On exprimera cette différence en cm^{-1} .
7. Rappeler l'ordre de grandeur, en cm^{-1} , des nombres d'onde attachés à une transition rotationnelle, à une transition vibrationnelle et à une transition électronique. À quel type de transition la valeur calculée de $\Delta\bar{\nu}$ se réfère-t-elle et quel est le phénomène associé ?

Des mesures de fluorescence stationnaires et résolues en temps ($\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$) de films de **PF8** excités à 340 nm fournissent un rendement quantique de fluorescence Φ_f et un temps de vie τ_S respectivement égaux à 0,17 et 0,29 ns. L'évolution au cours du temps de la concentration de l'espèce M^* à l'état excité est fonction du processus d'absorption et des voies de relaxation vers l'état fondamental par fluorescence (f) ou par désactivation non radiative (nr). Cette évolution suit la loi cinétique définie par l'équation différentielle (1) :

$$\frac{d[M^*]}{dt} = I_{abs} - (k_f + k_{nr})[M^*] \quad (1)$$

où $[M^*]$ et I_{abs} désignent respectivement la concentration molaire en espèce M^* et le flux de photons absorbés, exprimé en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

$1/\tau_S = k_f + k_{nr}$ où k_f et k_{nr} sont, respectivement, les constantes de vitesse des processus de fluorescence et de relaxation non radiative de l'état excité, exprimées en s^{-1} .

Par ailleurs, le rendement quantique de fluorescence est donné par la relation :

$$\Phi_f = \frac{k_f[M^*]}{I_{abs}} \quad (2)$$

8. Etablir l'expression reliant Φ_f à k_f et τ_S en régime stationnaire.
9. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_f du processus radiatif.
10. En déduire la valeur de la constante de vitesse k_{nr} des processus non radiatifs.
11. Quels processus unimoléculaires non radiatifs pourrait-on invoquer pour la relaxation de l'état excité et sont-ils prédominants sur l'émission ?

A.3. Couverture de l'ensemble du spectre du visible

La fabrication d'OLEDs émettant une lumière blanche exige de couvrir en émission l'ensemble du spectre du visible. Différents substituants sur la chaîne principale du **PF8** ont été introduits pour répondre à ces impératifs (Figure 7).

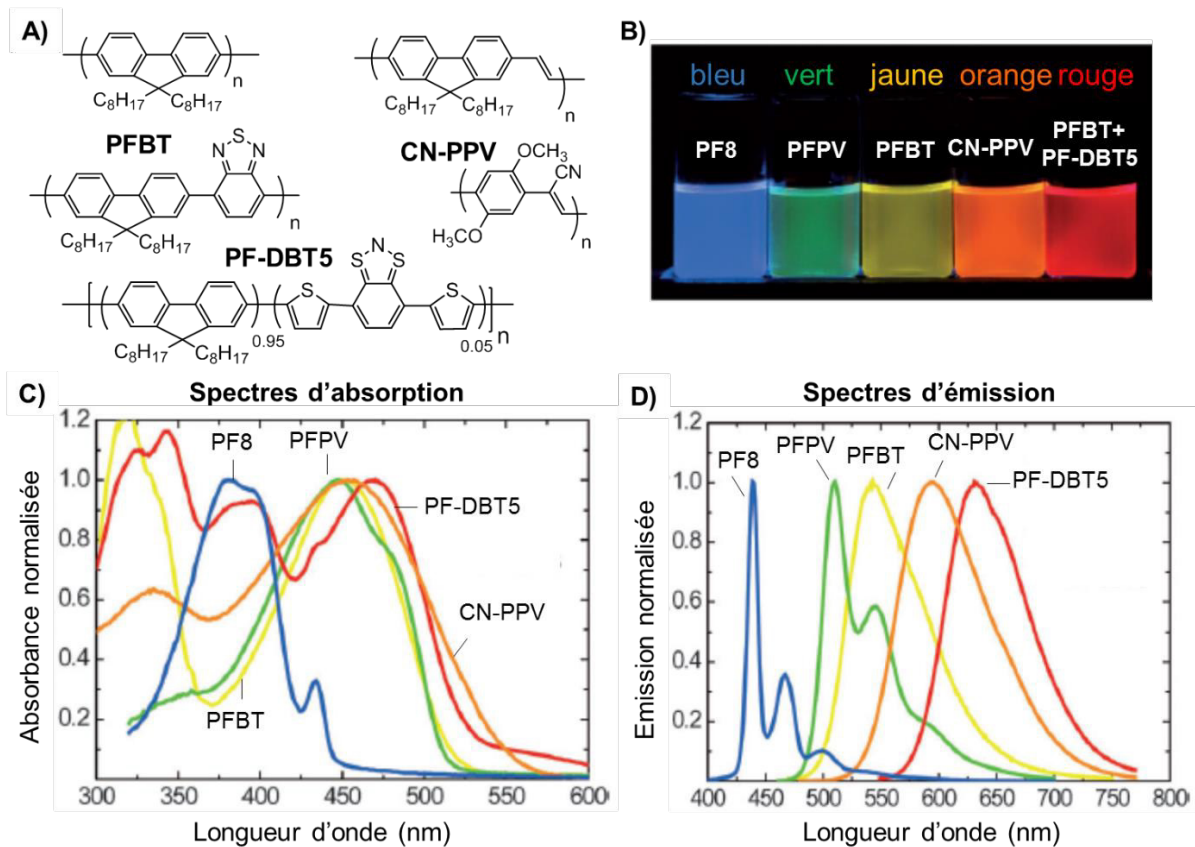


Figure 7. A) Structure de polymères π -conjugués. B) Couleurs d'émission en solution. C) Spectres d'absorption normalisés en solution. D) Spectres d'émission normalisés en solution

12. Comment nomme-t-on usuellement un déplacement spectral vers les basses énergies ?
13. Proposer une interprétation de la position respective des spectres d'émission des polymères **PF8**, **PFPV**, **PFBT** et **PF-DBT5**.

B. Synthèses et propriétés de complexes cyanométallés

La limitation rencontrée dans l'élaboration d'architectures multicouches a poussé la communauté scientifique à s'intéresser à de petites molécules émissives, aptes à être sublimées sous vide. En particulier, les complexes de métaux de transition à base d'iridium et de platine se sont rapidement imposés pour leur aptitude à générer des recombinaisons efficaces des paires électron-trou à l'état triplet et accroître ainsi le taux de recombinaison. Le complexe archétype ici étudié est le *tris*(2-phénylpyridyl)iridium(III), $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, appartenant à la famille des complexes cyclométallés (Figure 8).

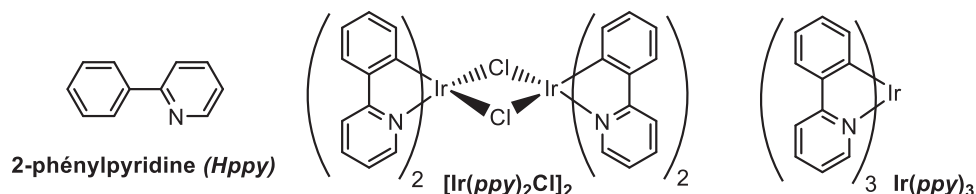


Figure 8. Structures du ligand *Hppy*, du complexe précurseur dichloro $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ et du complexe d'iridium $\text{Ir}(\text{ppy})_3$.

14. L'iridium est-il un métal abondant sur Terre et à quel autre élément le trouve-t-on le plus souvent associé dans les mines ?
15. Préciser sa configuration électronique dans le complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_3$.

B.1. Synthèse du complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

La cyclométallation consiste en l'activation d'une liaison C-H afin de former un métallacycle doté d'une liaison métal-carbone de type σ . Cette réaction implique généralement deux étapes consécutives : la coordination initiale du centre métallique via un atome électrodonneur puis l'activation intramoléculaire proprement dite de la liaison C-H pour former un cycle. Une des voies de synthèse possible repose sur le chauffage dans le glycérol du complexe précurseur dinucléaire $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ en présence d'un excès de *Hppy* (2,5 éq.) et de carbonate de sodium (10 éq.)⁶. Pour un chauffage à 140-145 °C, seul le stéréoisomère *mer* est obtenu tandis qu'un chauffage à 200 °C conduit exclusivement au stéréoisomère *fac*.

La structure cristallographique de chaque complexe *mer*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ et *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ a pu être résolue et quelques distances et angles caractéristiques sont rassemblés dans le Tableau 1.

16. En s'appuyant sur les structures 3D de la Figure 9, représenter les deux stéréoisomères obtenus sans les nommer dans un premier temps. On adoptera le type de représentation simplifiée indiquée et on indiquera la nature des atomes impliqués dans la coordination.

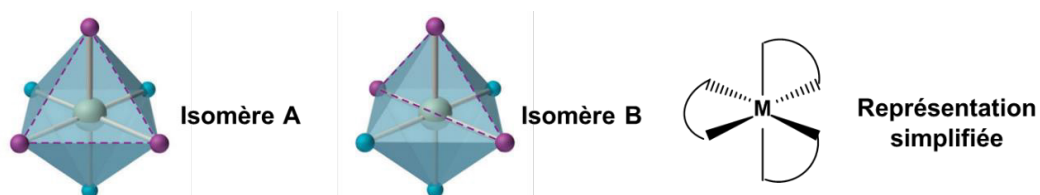


Figure 9. Géométries des complexes possibles issus d'une coordination en symétrie octaédrique de ligands bidentates dissymétriques.

17. Sur la base des données cristallographiques, préciser, en la justifiant, la correspondance entre les isomères **A** et **B** et les notations *mer* et *fac*.
18. Que signifie *mer* et *fac*? Quel est le lien de cette nomenclature avec la structure des deux stéréoisomères correspondants?

L'obtention du stéréoisomère *fac*-Ir(*ppy*)₃ à partir du complexe précurseur dinucléaire est facilitée par l'effet trans exercé par la liaison Ir-C dont la longueur moyenne est de 2,024 Å alors que celle de la liaison Ir-N est de 2,132 Å⁷.

19. Sachant que l'effet trans exercé par la liaison Ir-C est nettement supérieur à celui exercé par une liaison Ir-N ou Ir-O, montrer qu'il est possible d'obtenir de manière stéréosélective l'isomère *fac* de Ir(*ppy*)₃ à partir d'une solution de ligand *Hppy* (3 éq.) et de précurseur Ir(*acac*)₃ (1 éq.) où *acac* désigne le ligand acétylacétonate.

B.2. Etudes quantiques et spectroscopiques des stéréoisomères de Ir(*ppy*)₃

On s'intéresse aux propriétés d'émission de l'isomère **A** du complexe Ir(*ppy*)₃, différant fortement de celles de l'isomère **B**. Le groupe ponctuel de symétrie de l'isomère **A** est C₃ (Tableau 2)⁸.

20. Que signifient les notations C₃ et C₃² dans ce tableau et à quoi se réfère la colonne usuellement sans nom ?

La symétrie de la première sphère de valence de l'ion métallique peut être assimilée à un environnement octaédrique. Dans le cadre d'une symétrie C₃, les orbitales atomiques (OAs) portées par l'ion métallique et interagissant avec les ligands sont décrites par les orbitales d_{m_l} où m_l désigne le nombre quantique magnétique orbitaire. Elles sont caractérisées par les représentations A et E dont les expressions sont les suivantes :

$$A = d_0$$

$$E_{a1} = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{+2} - \sqrt{\frac{1}{3}} d_{-1} \quad E_{a2} = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{-2} + \sqrt{\frac{1}{3}} d_{+1}$$

$$E_{b1} = \sqrt{\frac{1}{3}} d_{+2} + \sqrt{\frac{2}{3}} d_{-1} \quad E_{b2} = \sqrt{\frac{1}{3}} d_{-2} - \sqrt{\frac{2}{3}} d_{+1}$$

Grâce aux produits des fonctions E_a.E_a* et E_b.E_b*, il est alors possible d'obtenir des fonctions réelles et de les représenter dans l'espace.

Les calculs montrent que dans un système octaédrique, les orbitales décrites par les représentations E_a et A correspondent aux orbitales de type "t_{2g}" de symétrie π tandis que les représentations E_b correspondent aux orbitales de type "e_g" de symétrie σ.

21. Sachant que le ligand *ppy* interagit principalement avec les orbitales de l'ion métallique via trois orbitales moléculaires, respectivement, de caractère σ-donneur (symétrie E), π-donneur (symétrie A) et π-accepteur (symétrie A), proposer un diagramme d'orbitales moléculaires (OMs) simplifié pour le complexe Ir(*ppy*)₃. Pour des questions de simplification, on prendra les OMs d'un seul ligand *ppy* et on ne représentera que la position relative des OMs résultant des interactions entre les OAs d_{m_l} de l'iridium et les OMs des ligands et en aucun cas leur géométrie.

22. Compléter le diagramme d'OMs du complexe avec les électrons du métal et d'un seul ligand.
23. Des calculs quantiques en phase gaz, reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent d'obtenir les orbitales moléculaires frontières suivantes (Figure 10)⁹. Ces distributions électroniques sont-elles en accord ou non avec le tracé du diagramme d'OMs du complexe ainsi qu'avec la symétrie des termes quadratiques de la table de caractère ?

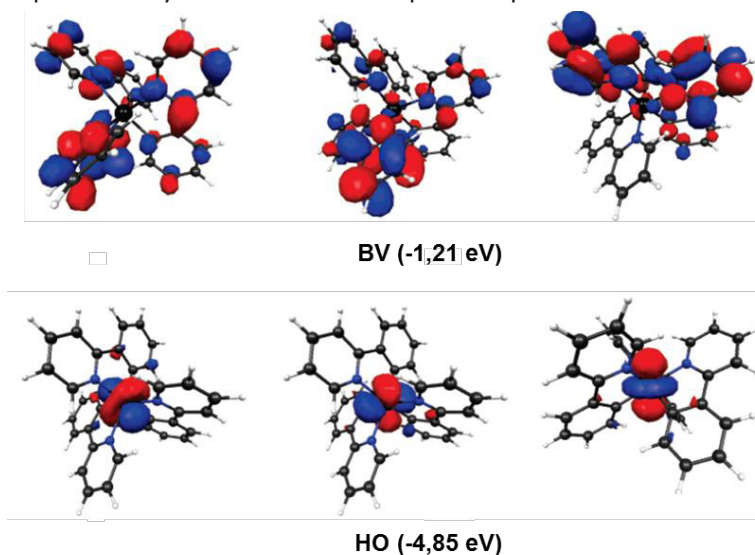


Figure 10. Densité électronique des orbitales moléculaires frontières calculées pour l'isomère A de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ en phase gaz.

Sur les spectres d'absorption des isomères A et B du complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ enregistrés en solution, on peut distinguer trois régions : la première de 240 à 300 nm, la seconde de 310 à 410 nm et la troisième au-delà de 450 nm (Figure 11)¹⁰. Les données afférentes (longueurs d'onde d'absorption et d'émission maximales λ_{max} , temps de vie τ à l'état excité, et rendement quantique d'émission Φ_{em}) sont fournies dans le Tableau 3.

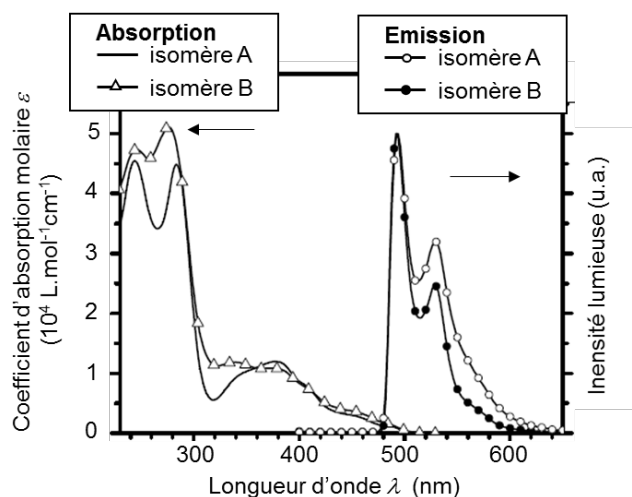


Figure 11. Spectres d'absorption et d'émission pour les deux isomères de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Les spectres d'absorption ont été mesurés dans CH_2Cl_2 à température ambiante et les spectres d'émission dans une matrice vitreuse de 2-méthyltétrahydrofuranne à 77 K.

24. Sur les spectres d'absorption, identifier la nature de la transition de plus basse énergie et des transitions vers 240-280 nm parmi les transitions de type ligand-ligand, métal-ligand, métal-métal. Justifier les attributions fournies.
25. Calculer l'énergie théorique E_g de la transition (HO-BV) en eV. Discuter des éventuels écarts avec la valeur obtenue expérimentalement.
26. Calculer le déplacement de Stokes ΔE_{Stokes} pour l'isomère **A**.
27. Que traduit cette donnée et sa valeur paraît-elle en accord avec la nature de la transition électronique attendue ?

Afin de rendre compte de l'énergie d'émission, des calculs théoriques nécessitent d'intégrer les perturbations dues au couplage spin-orbite.

28. Rappeler brièvement l'origine du phénomène de couplage spin-orbite (SO).
29. Pourquoi faut-il le considérer dans le cas du complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_3$?

Dans le cadre d'un traitement perturbatif, l'hamiltonien total \hat{H} du système devient :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}_{\text{SO}}$$

où \hat{H}^0 hamiltonien en l'absence de perturbation et \hat{H}_{SO} hamiltonien de couplage SO.⁹

La fonction d'onde électronique Ψ_1 de l'état excité le plus bas en énergie s'écrit comme une combinaison linéaire d'états électroniques singulets et triplet selon :

$$|\Psi_1\rangle = c_T |T_1\rangle + \sum c_k |S_k\rangle$$

avec T_1 fonction d'onde du premier état triplet et S_k fonction d'onde relatif aux états singulets ($k = 0, 1, 2$) en l'absence de couplage SO ; c_T et c_k coefficients tels que la fonction Ψ_1 soit orthonormée.

Les coefficients c_k sont eux-mêmes définis par : $c_k = \frac{\langle S_k | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle}{|E(T_1) - E(S_k)|}$

$E(T_1)$ énergie de l'état excité triplet T_1 et $E(S_k)$ énergie de l'état singulet S_k , respectivement.

La valeur des constantes de couplage SO et leur énergie E référencée par rapport à celle de l'état électronique fondamental Ψ_0 , défini par S_0 , sont indiquées dans le Tableau 4.

30. Pourquoi un état excité triplet T_1 est-il systématiquement plus bas en énergie qu'un état excité singulet S_1 ?
31. Calculer le poids respectif des fonctions triplet et singulet pour le premier état excité.
32. Conclure sur le caractère fortement « triplet » ou « singulet » de l'état excité Ψ_1 .
33. L'émission accompagnant la transition $\Psi_1 \rightarrow \Psi_0$ peut-elle être qualifiée de fluorescence ou de phosphorescence ?

La probabilité de transition P_{i0} entre un état excité Ψ_i et l'état fondamental Ψ_0 est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$P_{i0} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_1 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle|^2 \rho(\Psi_0)$$

où h constante de Planck, $\rho(\Psi_0)$ densité des niveaux d'énergie de l'état fondamental, \hat{H}' hamiltonien de couplage entre les fonctions d'onde, défini dans l'approximation dipolaire électrique par $\hat{H}' = \mu = er$ où e charge élémentaire de l'électron et $r = x, y, z$ composantes du moment dipolaire dans le référentiel barycentrique de la molécule.

Les fonctions d'onde électroniques S_i ou T_i peuvent s'exprimer comme le produit d'une fonction d'onde spatiale Φ_i et d'une fonction de spin χ_S ou χ_T selon qu'elles décrivent un état électronique respectivement singulet ou triplet.

34. À l'aide des symétries référencées pour Φ_i dans le groupe ponctuel de symétrie C_3 (Tableau 4), montrer que la probabilité de transition $\Psi_1 \rightarrow \Psi_0$ se résume à ne considérer que les couplages entre fonctions d'onde électroniques singulets et que cette transition est permise de spin et de symétrie.
35. Les calculs théoriques fournissent une valeur d'énergie pour la transition de plus basse énergie égale à $20\,970\text{ cm}^{-1}$. Cette valeur rend-elle mieux compte de l'expérience ?

B.3. Comportement photochimique de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

Une masse m de 10 mg d'isomère **B** est placée en solution dans le DMSO-d_6 dans un tube (diamètre $D = 0,50\text{ cm}$) pour un suivi par spectroscopie RMN. Un volume $V = 0,5\text{ mL}$ de solution est irradiée, sous agitation, sur toute sa hauteur ($h = 2,55\text{ cm}$) grâce à une source de lumière émettant à une longueur d'onde $\lambda_{\text{irr}} = 365\text{ nm}$ avec une puissance lumineuse incidente P_0 de $720\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure 12) Un suivi spectrophotométrique fait apparaître un point isobestique à 365 nm . Après 2 h d'irradiation, l'enregistrement d'un spectre RMN ^1H montre la présence de l'isomère **A**, avec une proportion égale à 95 % par rapport à l'isomère **B**.¹⁰

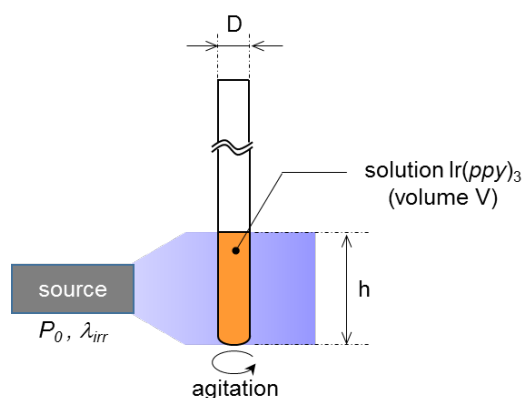


Figure 12. Montage d'irradiation de la solution de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ placée dans un tube pour un suivi par spectroscopie RMN dans les conditions opératoires mentionnées ci-dessus.

36. Quelle information apporte l'apparition de points isobestiques ?
37. Montrer qu'à la concentration en $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ utilisée, tous les photons sont absorbés.
38. Calculer le rendement quantique de conversion Φ_{con} défini comme le rapport de la quantité de matière (en mol) de **A** formé sur la quantité de photons absorbés (exprimée en mol) .
39. Quel avantage procure l'absorption de tous les photons pour la détermination du rendement quantique de conversion Φ_{con} ?

Un calcul théorique montre que l'isomère **A** est plus stable que l'isomère **B** d'environ $30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

40. En quoi cette réactivité est-elle en accord avec les conditions expérimentales de la synthèse décrites dans la partie B1 ? Proposer une méthode évitant d'avoir à chauffer à $200\text{ }^\circ\text{C}$ pour obtenir l'isomère *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$.

41. En se référant aux expressions établies dans le cas du polymère **PF8** dans la partie A2, montrer que le calcul des constantes de vitesse des processus radiatifs et non radiatifs pour chaque isomère à température ambiante corrobore la réactivité observée pour l'isomère **B**.

B.4. Comportement électrochimique de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

Les propriétés électrochimiques de l'isomère **A** ont été évaluées par voltampérométrie cyclique en solution et sont précisées dans le Tableau 5. Le tracé du voltampérogramme correspondant est représenté sur la Figure 13.¹¹

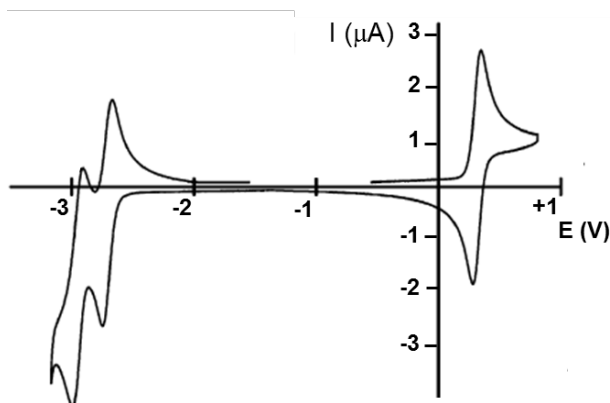


Figure 13. Voltampérogramme de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ dans un mélange CH_3CN : dioxanne (1:1) (vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; référence interne Fc^+/Fc ; électrode de travail et contre-électrode en platine ; électrode de référence : électrode au calomel saturé).

42. Que signifie la notation Fc^+/Fc et pourquoi utiliser cette référence interne ?
43. Pourquoi parle-t-on de potentiel de demi-vague et non de potentiel ?
44. Préciser, pour chaque vague du voltampérogramme, s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.
45. Les réactions d'oxydoréduction sont-elles toutes réversibles et pourquoi ?
46. Sur la base des études précédentes en spectroscopie UV-visible d'absorption, préciser la nature des entités engagées dans les réactions d'oxydoréduction ainsi que les demi-équations associées.

Les études électrochimiques donnent accès expérimentalement à l'énergie (en eV) des orbitales moléculaires concernées par les réactions d'oxydation ou de réduction, grâce à l'équation (3).¹²

$$E_{\text{OF1/OF2}}^{\text{exp}} = -[E_{\text{ox/red}}(\text{vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}) + 5,10] \quad (3)$$

47. Quelles orbitales frontières OF1 et OF2 sont respectivement concernées par l'oxydation et la réduction ?
Indiquer leur énergie (on considèrera comme équivalente les notations en V et en eV).
48. Comparer leur valeur avec celle théorique issue des calculs de DFT et justifier la similarité ou la différence entre les deux valeurs d'énergie.

C. Structure et fonctionnement d'une OLED

C.1. Transport de charges

Les OLEDs ont le grand avantage de fonctionner sous faible tension. Lorsque l'injection de charges à partir des électrodes dans une couche de transport est suffisamment rapide et que la diffusion est considérée comme négligeable, les charges s'accumulent au niveau du lieu d'injection. La densité de courant j au sein de la couche de transport organique est considérée comme limitée par la charge d'espace, et la mobilité μ_0 est alors indépendante de la tension. Dans ces conditions, l'expression de j dépend du carré de la tension appliquée par l'équation de Mott-Gurney (4)¹³ :

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \frac{V_0^2}{d^3} \quad (4)$$

où ε_0 permittivité absolue du vide, ε_r permittivité diélectrique relative du matériau organique, V_0 tension aux bornes du matériau organique, μ_0 mobilité du porteur de charge et d épaisseur du matériau.

49. Dans une OLED, les matériaux d'électrodes couramment utilisés sont un oxyde mixte d'indium et de titane (ITO) d'une part, et de l'aluminium ou du calcium d'autre part. Parmi ces matériaux, lesquels constituent l'anode et lesquels la cathode ?
50. Pour une couche de 100 nm d'épaisseur, calculer la mobilité μ_0 requise pour qu'un matériau semi-conducteur fonctionne selon le couple : $j = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_0 = 5 \text{ V}$. Exprimer μ_0 en $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. On précise que $\varepsilon_r = 3,5$ pour le matériau organique considéré.
51. Commenter la valeur de μ_0 par rapport à celles fournies dans le Tableau 6 pour différents types de matériau.

Il est possible de mesurer cette mobilité par la technique du temps de vol. Une couche de conducteur organique d'épaisseur d est placée entre deux électrodes dont l'une est transparente. Un pulse de lumière éclairant le matériau au voisinage de l'électrode transparente génère des porteurs de charge qui sont collectés sur l'électrode opposée à l'irradiation grâce à l'application d'une tension V_0 . La nature des porteurs de charges collectés (électron ou trou) dépend du signe de V_0 et du matériau. L'évolution de la densité j de courant transitoire, générée par le pulse de lumière et nommée photocourant, est alors suivie sur un oscilloscope. Le temps de transit moyen des porteurs de charges ayant parcouru la distance d , est noté τ_T et peut être déterminé expérimentalement à partir de l'évolution temporelle du photocourant. (Figure 14).

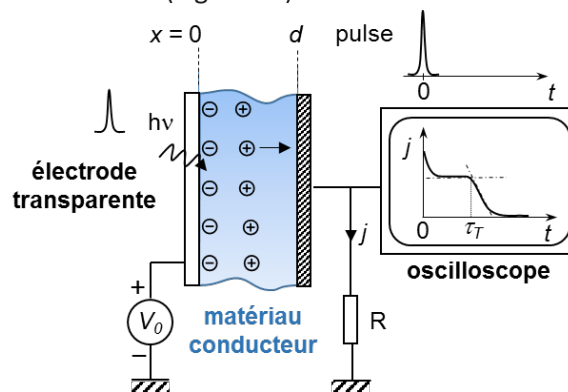


Figure 14. Principe de la technique de mesure du temps de vol.

La mobilité d'un porteur de charge μ_0 est liée à sa vitesse moyenne $\langle v \rangle$ par la relation (5).

$$\mu_0 = \frac{\langle v \rangle}{E_0} \quad \text{où } E_0 \text{ est le champ électrique appliqué} \quad (5)$$

On applique la méthode du temps de vol au composé organique 4,4',4''-tris{N-(3-méthylphényl)-N-phénylamino}triphénylamine (**m-MTDATA**), susceptible de former des couches amorphes et aptes à transporter des charges (Figure 15).^{14,15}

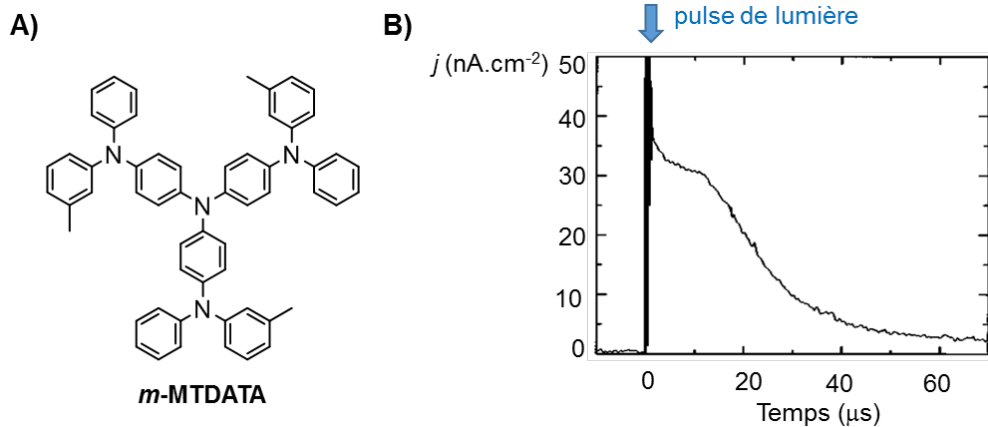


Figure 15. A) Structure de **m-MTDATA**. B) Densité j de courant transitoire générée par un pulse de lumière à 25 °C pour une couche mince de **m-MTDATA** de 400 nm d'épaisseur soumise à une tension $V_0 = 4$ V.

52. Proposer une explication pour rendre compte du plateau puis de la décroissance du photocourant j observables sur la Figure 14.
53. Montrer que μ_0 peut s'exprimer en fonction de d , V_0 et τ_i .
54. Déterminer la valeur de la mobilité μ_0 pour la couche mince de **m-MTDATA** étudiée.
55. Pour le composé **m-MTDATA** en solution dans le dichlorométhane, on mesure un potentiel de demi-vague $E_{1/2} = 0,06$ V par rapport à une électrode d'argent servant de référence. La couche correspondante est-elle transportrice de trous ou d'électrons ?

Dans des matériaux cristallins, la mobilité μ_0 des électrons et des trous varie en T^p où T température exprimée en Kelvin et p exposant variant de 0,5 à 3 en fonction des processus de diffusion liés aux vibrations du réseau. Pour des matériaux amorphes, le transport des charges a lieu par saut d'une molécule à l'autre grâce à une activation thermique suivant la loi d'Arrhenius (6) :

$$\mu_0 = \mu_\infty \exp(-\Delta/k_B T) \quad (6)$$

où μ_∞ pré-facteur, Δ énergie d'activation, k_B constante de Boltzmann.

Des mesures de mobilité en fonction de la température T pour des polymères de poly(3-hexythiophène) (**P3HT-i**) de masse molaire croissante pour i allant de 1 à 3 fournissent les graphes de la Figure 16.¹⁶ La pente des droites obtenues pour les polymères **P3HT-i** est mesurée égale à 1645 (pour $i = 1$), 1500 (pour $i = 2$), et 1197 (pour $i = 3$).

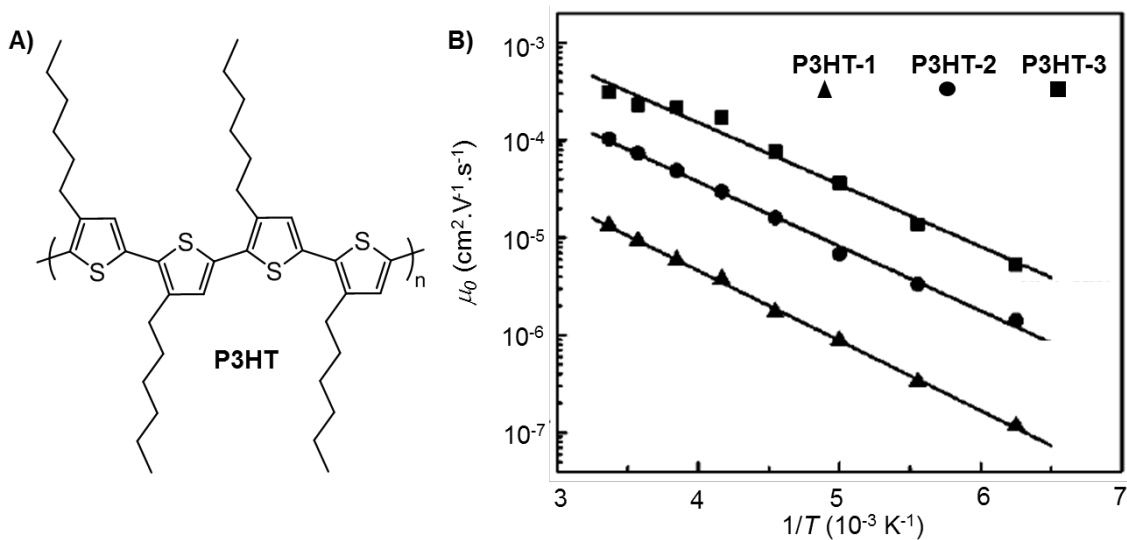


Figure 16. A) Structure générique du polymère **P3HT**. B) Variation de la mobilité μ_0 en fonction de la température pour 3 polymères **P3HT-i**.

56. Déterminer les valeurs (exprimées en eV) de Δ_1 , Δ_2 et Δ_3 relatives aux polymères **P3HT-i** ($i = 1, 2, 3$), présentant un type de transport de charge analogue à celui de **m-MTDATA**. Discuter de l'ordre de grandeur des énergies et de leur variation.
57. Proposer une explication pour les différences de valeurs obtenues pour $\Delta_{i=1,2,3}$ en s'attachant à l'ensemble des propriétés structurales et électroniques des polymères rassemblées dans le Tableau 7.

C.2. Efficacité de recombinaison

L'efficacité d'une OLED est donnée par l'efficacité quantique externe η_{ext} (EQE), produit de l'efficacité quantique interne η_{int} et de l'efficacité de couplage optique η_{opt} par la relation :

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \times \eta_{\text{opt}} \quad (9)$$

où $\eta_{\text{int}} = \gamma \times \eta_r \times \Phi_{\text{em}}$ avec γ balance de porteurs de charge (rapport du nombre d'excitons sur le nombre de porteurs de charge injectés), η_r efficacité de recombinaison excitonique radiative, Φ_{em} rendement quantique d'émission, $\eta_{\text{opt}} = 1/(2n^2)$ avec n indice de réfraction.

On prendra $n \approx 1,6$ pour la majorité des matériaux organiques.

Un exciton peut être considéré comme un état électronique délocalisé sur les molécules dont les orbitales frontières HO et BV sont peuplées la première par un trou, laissé par un électron, et la seconde par un électron (Figure 17).

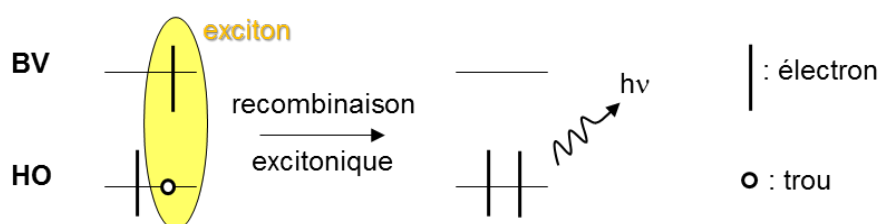


Figure 17. Schéma d'un état excitonique et processus de recombinaison conduisant à une émission de photon.

58. Représenter tous les états excitoniques possibles différant par l'orientation des spins des porteurs de charge.¹⁷ Préciser, pour chaque cas, la population de la HO et de la BV.

Ces états peuvent être regroupés sous l'appellation « singulet » et « triplet ». Ils sont décrits par des fonctions d'onde totales Ψ_S et Ψ_T , produits de fonctions d'onde spatiales $\Phi_{S,T}$ et de fonctions de spin $\chi_{S,T}$ que l'on peut écrire selon $\Psi_S = \Phi_S \cdot \chi_S$ et $\Psi_T = \Phi_T \cdot \chi_T$.

On adopte les approximations et notations suivantes :

- un trou peut être assimilé à un électron résiduel de même nombre de spin $s = 1/2$;
- les fonctions d'onde spatiales Φ_S et Φ_T sont des combinaisons linéaires orthonormées des orbitales moléculaires HO et BV désignées respectivement par φ_0 et φ_v et les porteurs de charge par 1 et 2 :

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_0(1)\varphi_v(2) + \varphi_0(2)\varphi_v(1)] \quad \Phi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_0(1)\varphi_v(2) - \varphi_0(2)\varphi_v(1)]$$

- $\alpha(i)$ et $\beta(i)$ désigneront les fonctions de spin associées au porteur de charge i selon qu'il se trouve dans son état de spin respectivement haut ou bas.

59. Préciser l'expression des fonctions d'onde de spin χ_S et χ_T pour chacun des états singulet et triplet et justifier cette appellation.
60. En quoi une couche émettrice constituée de molécules phosphorescentes (respectivement fluorescentes) favorisera-t-elle une recombinaison de l'exciton à l'état triplet (respectivement singulet) ?
61. Calculer la valeur maximale de l'efficacité quantique externe (EQE) pouvant être atteinte dans le cas d'un système fluorescent et d'un système phosphorescent, en supposant les valeurs de γ et Φ_{em} unitaires.

C.3. Niveau de Fermi et niveaux des orbitales frontières

Lorsqu'un matériau organique semi-conducteur se rapproche d'un métal, son niveau de Fermi s'aligne avec celui du métal. Si l'on représente le métal par ses bandes de valence et de conduction et le matériau organique par ses orbitales frontières HO et BV, on obtient le diagramme Figure 18A. La courbure aux interfaces résulte d'interactions fortes entre les molécules et la surface du métal.

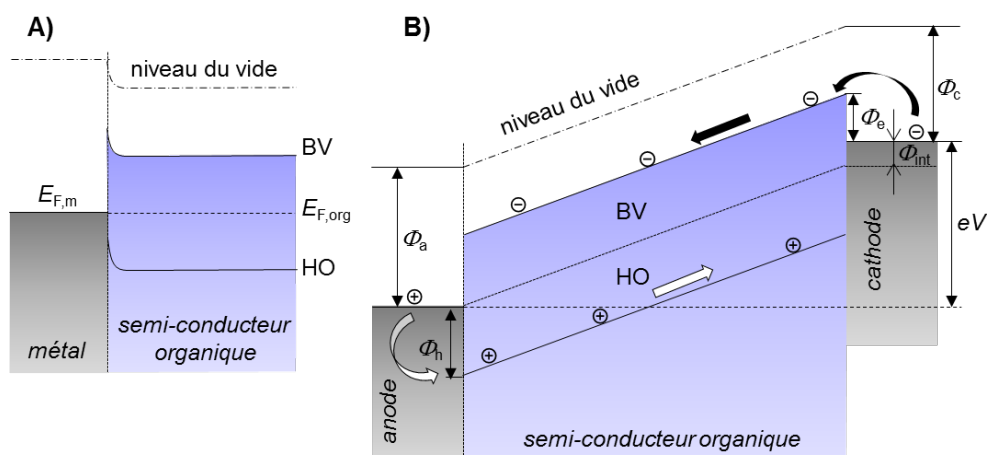


Figure 18. A) Niveaux d'énergie d'un métal et d'un semi-conducteur organique en contact. B) Diagramme d'énergie simplifiée d'un semi-conducteur organique placé entre deux électrodes entre lesquelles est appliquée une tension électrique V .

62. Comment définit-on le niveau de Fermi pour un métal et un semi-conducteur ?
63. À quelle grandeur thermo-chimique ce niveau peut-il être assimilé pour un électron ou un trou à 0 K ?

L'énergie et l'identité des orbitales frontières d'une molécule peuvent être obtenues expérimentalement par des méthodes de spectroscopie de photoélectron directe (UPS donnant accès à la HO) et inversée (IPES donnant accès à la BV). Les spectres correspondants ont été obtenus pour un film de **PF8**, étudié dans la partie A (Figure 19)¹⁸. Dans le cas de la technique de spectroscopie UPS, on utilise le rayonnement d'une lampe à décharge de vapeur d'hélium dont les photons ont une énergie égale à 21,22 eV.

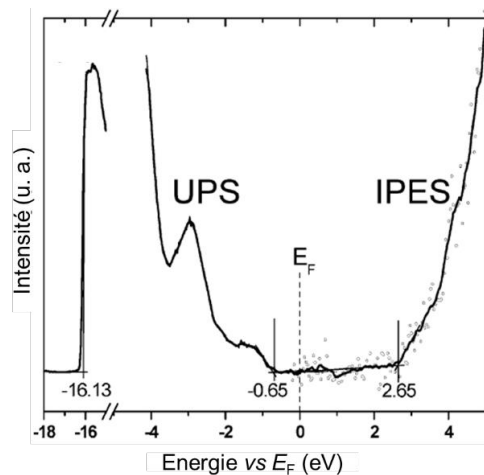


Figure 19. Spectres combinés UPS/IPES d'un film mince de **PF8** (16 nm) référencés par rapport au niveau de Fermi du **PF8**.

64. Préciser brièvement le principe de la technique de spectroscopie UPS et l'identité des entités détectées pour tracer le spectre.
65. Le théorème de Koopmans précise que l'énergie de première ionisation d'une molécule en phase gaz est égale à l'énergie de la HO, au signe près. Indiquer les limites de validité de ce théorème.
66. Sur les spectres UPS/IPES du film de **PF8**, on identifie deux valeurs autour du niveau de Fermi E_F du **PF8**, qui correspondent au potentiel d'ionisation PI et à l'affinité électronique AE . Préciser les valeurs pour PI et AE en eV sachant que : $E_{vide} - E_F(\text{PF8}) = 5,15$ eV.
67. Montrer que ces valeurs sont cohérentes avec le spectre d'absorption obtenu pour la molécule de **PF8** à la Figure 7. On considèrera en première approximation que les propriétés en absorption sont peu modifiées entre la solution et l'état solide.

On cherche la tension minimale V_{min} à appliquer à un semi-conducteur organique pour que des charges y circulent et ainsi contrebalancent l'énergie interne V_{int} d'interaction du matériau avec les électrodes. On désigne par Φ_a et Φ_c , les potentiels à l'anode et à la cathode respectivement, Φ_h et Φ_e les barrières de potentiel d'injection des trous et des électrons respectivement (Figure 18B). On considère la contribution des interfaces négligeable.

68. Exprimer Φ_a en fonction de Φ_h et de l'énergie E_{HO} de la HO du semi-conducteur organique. Faire de même pour Φ_c en fonction de Φ_e et de l'énergie E_{BV} de la BV du semi-conducteur.

69. On note $\Phi_{int} = \Phi_a - \Phi_c$, le potentiel interne dû à la diffusion compensatrice de charges lors de la connexion électrique des deux électrodes. Exprimer $eV_{int} = \Phi_{int}$ en fonction du gap optique E_g du matériau semi-conducteur au contact des électrodes, et de la différence d'énergie entre les barrières d'injection Φ_h et Φ_e . Quelle valeur minimale V_{min} doit-on alors appliquer pour surmonter la différence de potentiel interne et assurer le transport de charges ?

D. Construction et performances d'une OLED à base de polyfluorène

On s'intéresse désormais à la fabrication d'une structure simple supposant le dépôt successif de couches HTL et EL. La structure et son diagramme d'énergie sont représentés sur la Figure 20.

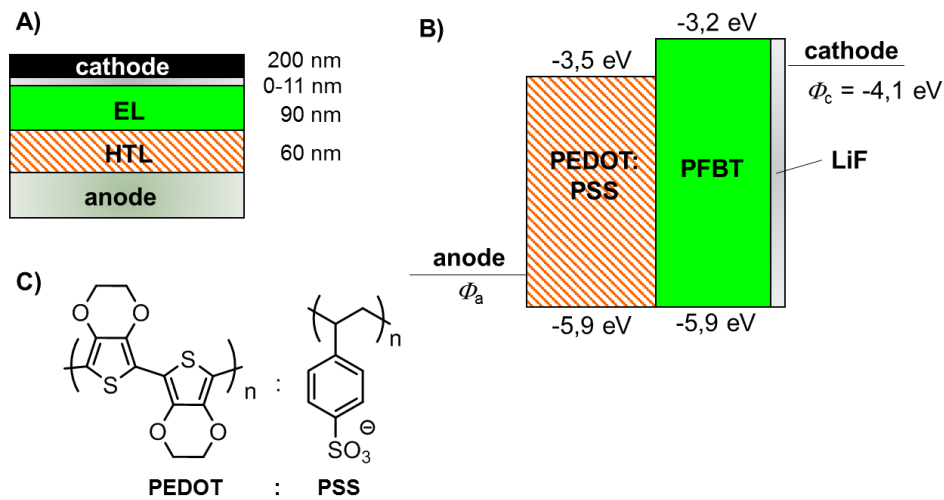


Figure 20. A) Représentation schématique d'une OLED à base du polyfluorène PFBT. B) Diagramme des niveaux d'énergie. C) Structure du PEDOT:PSS.

Le polymère impliqué dans la couche HTL est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) PEDOT:PSS permettant d'abaisser considérablement la tension de fonctionnement d'une OLED par rapport à ses homologues alkylés comme le P3HT présenté dans la partie B1 (Figure 20 C)¹⁹. Ces deux polymères ont été étudiés par spectroscopie Raman vibrationnelle par excitation à 514 nm. Les nombres d'onde des modes symétriques de vibration d'élongation de deux liaisons C-C pour des films polymères à l'état neutre et à l'état oxydé sont précisés dans le Tableau 8.²⁰

70. En quoi la spectroscopie Raman est-elle plus adaptée que la spectroscopie infrarouge pour étudier les modes de vibration cités ?
71. Comparer les évolutions des liaisons $C_{\alpha}-C_{\beta}$ et $C_{\alpha}-C_{\alpha'}$ engendrées après oxydation pour les deux polymères.
72. Proposer la structure la plus adaptée (benzénique ou quinoïdale) pour le polymère PEDOT à l'état neutre, pour expliquer ses performances de transport de trous dans une OLED (Figure 21).

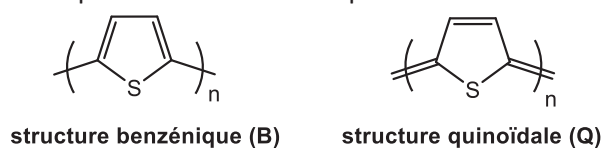


Figure 21. Structures génériques benzénique et quinoïdale

Afin d'évaluer l'impact du PEDOT:PSS sur la tension à appliquer pour faire fonctionner l'OLED représentée sur la figure 20A, des études de spectroscopie d'électro-absorption (EA) ont été réalisées. Elles consistent en la mesure de l'absorption d'un échantillon soumis à un champ électrique sinusoïdal auquel se rajoute une tension continue : $V(t) = V_{dc} + V_{ac} \sin(\Omega t)$. Sous faible tension, un nombre réduit de porteurs de charge est injecté ; le signal d'électro-absorption, défini par la variation relative de transmission de l'échantillon $\Delta T/T$, varie de manière linéaire avec V_{dc} et s'annule pour $V_{dc} = V_{int}$. Ces mesures sont effectuées pour des OLEDs différant par l'épaisseur d de la couche LiF sur laquelle la cathode est déposée et qui influe sur les performances électriques des dispositifs (Figure 22).^{19,21}

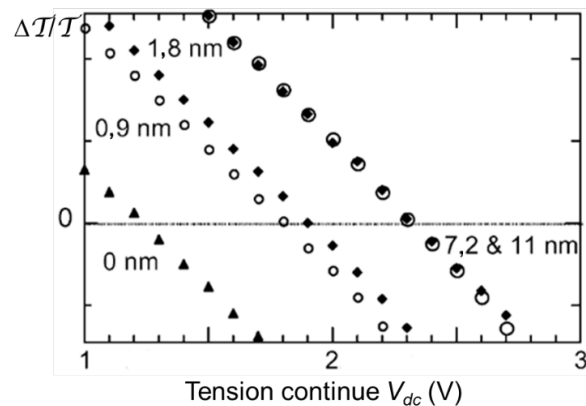


Figure 22. Réponse en électro-absorption de dispositifs OLEDs pour différentes épaisseurs d de LiF (illumination à 420 nm ; tension V_{dc} de 0,1 V).

73. Identifier la valeur de V_{int} pour une OLED dont l'épaisseur d est de 0,9 nm.
74. En déduire la valeur du potentiel d'anode Φ_a en se référant à la figure 18B.
75. D'après l'expression de V_{int} établie à la question 69 et sachant que la barrière d'injection de l'électron Φ_e est de -0,9 eV, calculer la valeur de Φ_h .
76. Conclure sur l'utilité du PEDOT:PSS sachant qu'en l'absence de ce polymère dans l'OLED, on trouve une valeur $V_{int} = 0,9$ V.

Les propriétés électroluminescentes des OLEDs sont évaluées en mesurant la luminance, seule grandeur photométrique à laquelle l'œil humain est sensible, et correspondant à l'intensité lumineuse par unité de surface émissive, détectée sous un angle de vision donné. L'évolution de la luminance est tracée en fonction de la tension appliquée entre les électrodes (Figure 23).

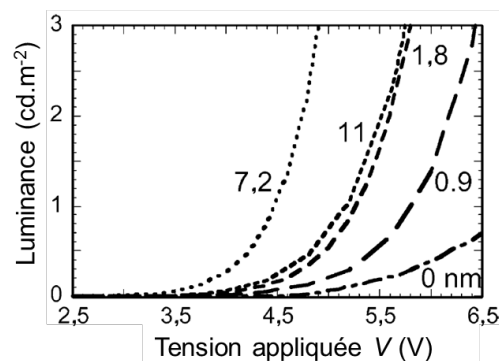


Figure 23. Luminance d'OLEDs en fonction de la tension appliquée, pour différentes épaisseurs d de leur couche de LiF (épaisseur d indiquée en nm pour chaque courbe).

77. L'évolution de la luminance vous semble-t-elle logique avec les mesures d'électro-absorption présentées à la Figure 22 ? Quelle épaisseur de LiF serait à retenir pour bénéficier de performances optimales ?

Afin de relier la perception humaine en termes de couleur et d'intensité à la lumière émise par les dispositifs OLEDs, on définit un couple de coordonnées (x,y) et on se réfère au diagramme de chromaticité établi par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) (Figure 24). Pour les OLEDs étudiées, on trouve le couple $x = 0,32$ et $y = 0,60$.

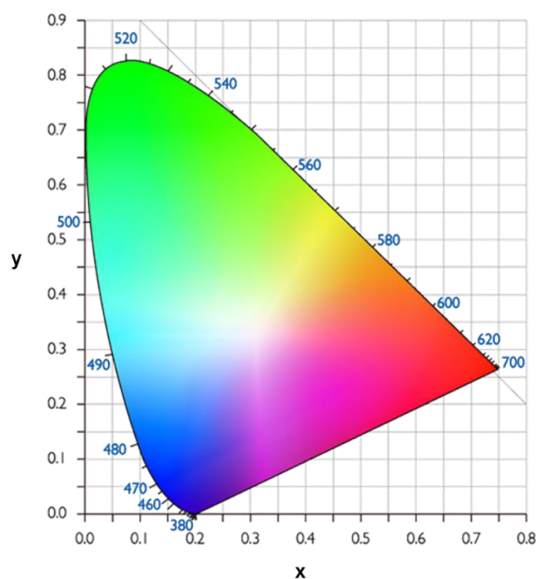


Figure 24. Diagramme de chromaticité de la CIE (1931).

78. A quelle couleur s'attend-on et celle-ci est-elle en accord avec le spectre en solution présenté à la Figure 7?

¹ *Organic light-emitting diodes (OLEDs), Materials, devices and applications*, Ed. A. Buckley, Woodshead publishing, Cambridge, **2013**, pp 647.

² J. Cornil, I. Gueli, A. Dkhissi, J.-C. Sancho-Garcia, E. Hennebicq, J.-P. Calbert, V. Lemaury, D. Beljonne, J.-L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 6615-6623. *Electronic and optical properties of polyfluorene and fluorene-based copolymers: a quantum-chemical characterization*

³ U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477-487. *Semiconducting polyfluorenes—Towards reliable structure–property relationship.*

⁴ R. Abbel, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4215-4233. *Fluorene-based materials and their supramolecular properties.*

⁵ C. Wu, B. Bull, C. Szymanski, K. Christensen, J. McNeill, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2415–2423. *Multicolor conjugated polymer dots for biological fluorescence imaging*

⁶ A. R. McDonald, M. Lutz, L. S. von Chrzanowski, G. P. M. van Klink, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6681-6691. *Probing the mer- to fac-isomerization of tris-cyclometallated homoand heteroleptic (C,N)₃ iridium(III) complexes.*

⁷ K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts, A., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1685-1687. *New synthetic route to the preparation of a series of strong photoreducing agents: fac tris-ortho-metalated complexes of iridium(III) with substituted 2-phenylpyridines.*

- 8 B. R. McGarvey, J. Telsler, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6000-6010. *Simple ligand-field theory of d_4 and d_6 transition metal complexes with a C_3 symmetry axis.*
- 9 T. Matsushita, T. Asada S. Koseki, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6897-6903. *Relativistic study on emission mechanism in tris(2-phenylpyridine)iridium.*
- 10 A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377-7387. *Synthesis and characterization of facial and meridional triscyclometalated iridium(III) complexes.*
- 11 A. Kapturkiewicz, G. Angulo, *Dalton Trans.* **2003**, 3907-3913. *Extremely efficient electrochemiluminescence systems based on tris(2-phenylpyridine)iridium(III).*
- 12 B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, *Org. Elec.* **2005**, *6*, 11-20. *Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors.*
- 13 V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926-952. *Charge transport in organic semiconductors.*
- 14 Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010. *Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices.*
- 15 C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2448-2450. *Space-charge-limited charge injection from indium tin oxide into a starburst amine and its implications for organic light-emitting diodes.*
- 16 C. Goh, R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. M. J. Fréchet, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 122110. *Molecular-weight-dependent mobilities in regioregular poly(3-hexyl-thiophene) diodes.*
- 17 B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1719-1758. *Principles of phosphorescent organic light emitting devices.*
- 18 J. Hwang, E.-G. Kim, J. Liu, J.-L. Brédas, A. Duggal, A. Kahn, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1378-1384. *Photoelectron spectroscopic study of the electronic band structure of polyfluorene and fluorene-arylamine copolymers at interfaces.*
- 19 P. A. Lane, P. J. Brewer, J. Huang, D. D. C. Bradley, and J. C. deMello, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 125320 (1-6). *Elimination of hole injection barriers by conducting polymer anodes in polyfluorene light-emitting diodes.*
- 20 M. Lapkowski, A. Pron, *Synth. Met.* **2000**, *110*, 79-83. *Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) — "in situ" conductivity and spectroscopic investigations.*
- 21 T. M. Brown, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughs, R. H. Friend, F. Cacialli, *Synth. Met.* **2001**, *124*, 15-17. *The influence of LiF thickness on the built-in potential of blue polymer light-emitting diodes with LiF/Al cathodes.*

ANNEXE

Diodes électroluminescentes organiques

Données

- Charge de l'électron $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Planck : $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
- Célérité de la lumière $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ (Farad : $F = \text{A.s.V}^{-1}$)
- Constante de Boltzmann $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- Masse molaire du complexe Ir(ppy)_3 : $M(\text{Ir(ppy)}_3) = 654,78 \text{ g.mol}^{-1}$
- Potentiel de demi-vague : $E_{1/2} (\text{AgNO}_3 (0,1 \text{ mol.L}^{-1})/\text{Ag}) = 0,36 \text{ V vs ENH}$ (électrode normale à hydrogène) à 298K

Classification périodique des éléments

tableau-periodique.fr

Légende:

- Non-métaux
- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terreux
- Métaux de transition
- Métaux pauvres
- Métalloïdes
- Halogènes
- Gaz nobles
- Lanthanides
- Actinides

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	H	tableau-periodique.fr															He		
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	Lanthanides		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Actinides		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		



LISTE DE TABLEAUX

Description géométrique du complexe Ir(*ppy*)₃

Ir(<i>ppy</i>) ₃	longueur de liaison (Å) ^a						angle de liaison (°)		
	liaison	Ir-N1	Ir-N2	Ir-N3	Ir-C1	Ir-C2	Ir-C3	N2-Ir-N3	C1-Ir-C2
<i>mer</i>		2,053	2,026	2,013	2,051	2,057	1,993	171,5	171,7
<i>fac</i>		2,117	2,135	2,120	2,015	2,027	2,021	94,4	93,7

^a Les atomes Ni et Ci, relatifs à un même ligand, sont coordonnés au centre métallique.

Tableau 1. Sélection de longueurs et d'angles de liaison pour les stéréoisomères de Ir(*ppy*)₃.

Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie C₃

C ₃	E	C ₃	C ₃ ²	coordonnées $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$							
A	1	1	1	z, R _z	x ² +y ² , z ²						
E	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>1</td> <td>ε</td> <td>ε^*</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>ε^*</td> <td>ε</td> </tr> </table>			1	ε	ε^*	1	ε^*	ε	(x,y) (R _x , R _y)	(x ² -y ² , xy), (xz, yz)
1	ε	ε^*									
1	ε^*	ε									

Tableau 2. Table de caractères attachée à la symétrie du complexe Ir(*ppy*)₃.

Propriétés photophysiques de Ir(*ppy*)₃ en solution

	Absorption			Emission (298 K) ^a			Emission (77 K) ^b	
	λ_{\max} (nm) (ε_{\max} , 10 ³ L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)			λ_{\max} (nm)	τ (μ s)	Φ_{em}	λ_{\max} (nm)	τ (μ s)
A	244 (45,5), 283 (44,8), 341 (9,2), 377 (12,0), 405 (8,1) 455 (2,8), 488 (1,6)			510	1,9	0,40	492	3,6
B	246 (47,3), 276 (51,0), 339 (9,2) 382 (10,7), 410 (7,2), 457 (3,4), 488 (1,4)			512	0,15	0,036	493	4,2

^a Dans CH₂Cl₂. ^b Dans le 2-méthyltétrahydrofuranne.

Tableau 3. Propriétés photophysiques des deux isomères A et B de Ir(*ppy*)₃ après excitation à 350 nm.

Calculs quantiques des états excités de Ir(*ppy*)₃ et du couplage spin-orbite

Etat électronique i	S ₀	S ₁	S ₂	T ₁
Symétrie de Φ_i dans C ₃	A	A	E	A
$\langle S_k \hat{H}_{SO} T_1 \rangle$ (cm ⁻¹)	21	3	44	0
Energie E (cm ⁻¹)	0	23 237	23 325	22 882

Tableau 4. Symétrie des fonctions d'onde spatiales Φ_i (attachées à S_k (k = 0, 1, 2) et T₁); valeurs des constantes de couplage SO et des énergies relatives des états excités par rapport au fondamental S₀.

Caractéristiques électrochimiques de l'isomère A de Ir(ppy)₃

	ΔE	$E_{1/2}$
1 ^{ère} vague	0,59	+0,31
2 ^{ème} vague	0,61	-2,70
3 ^{ème} vague	0,62	-3,00

Tableau 5. Largeurs ΔE des vagues d'oxydoréduction et potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ référencés par rapport au couple Fc^+/Fc pour l'isomère A de Ir(ppy)₃ dans un mélange CH₃CN:dioxanne 1:1 (électrode de travail : platine).

Propriétés de conduction

matériau	silicium			organique	
	cristallin	polycristallin	amorphe	cristal moléculaire	polymère
mobilité μ_0 (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	1000	100	1	1-10 ⁻²	10 ⁻³ -10 ⁻⁶

Tableau 6. Mobilité des électrons au sein de quelques matériaux semi-conducteurs.

Quelques propriétés des polymères P3HT-i

Polymère	M_n (g.mol ⁻¹) ^a	IP ^b	μ_0 (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
P3HT-1	28 900	1,33	1,33.10 ⁻⁵
P3HT-2	97 200	1,66	1,13.10 ⁻⁴
P3HT-3	311 000	1,40	3,30.10 ⁻⁴

^aMasse molaire moyenne en nombre. ^bIndice de polydispersité.

Tableau 7. Propriétés structurales et électroniques des polymères **P3HT-i** (i = 1, 2, 3).

Caractéristiques vibrationnelles de polymères sous leurs formes neutres et oxydées

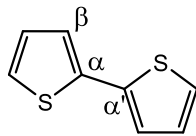
	$\bar{\nu}$ (C _α -C _β) (cm ⁻¹)		$\bar{\nu}$ (C _α -C _{α'}) (cm ⁻¹)		
	Forme	neutre	oxydée	neutre	oxydée
P3HT		1445	1470	1210	1216
PEDOT		1415	1449	1267	1249

Tableau 8. Nombres d'onde des modes de vibrations d'élongation symétriques de liaisons C-C des polymères **P3HT** et **PEDOT** avant et après oxydation.