

Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Benjamin RAMOS**

Le mardi 5 décembre 2017

**Titre :**

Étude de diélectriques ferroélectriques pour une application aux transistors organiques : Influence sur les performances électriques

---

ED GEET : Micro et Nanosystèmes

**Unité de recherche :**

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie - LAPLACE

**Directeur(s) de Thèse :**

Marc TERNISIEN, Maître de Conférences, Université Paul Sabatier

David BUSO, Maître de Conférences, Université Paul Sabatier

**Rapporteurs :**

Christine VIDELOT ACKERMANN, Chargé de Recherche, Université d'Aix Marseille

Kamal LMIMOUNI, Professeur, Université de Lille

**Autre(s) membre(s) du jury :**

Jean-Pascal CAMBRONNE, Professeur, Université Paul Sabatier (Examineur)

Fabien PASCAL, Professeur, Université de Montpellier (Examineur)



# Remerciements

Je tiens à remercier Mr Kamal Lmimouni et Mme Christine Videlot Ackermann d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Mr Jean-Pascal Cambronne qui a eu la tâche de présider le jury et Mr Fabien Pascal pour son rôle d'examinateur. Merci à eux pour leurs remarques pertinentes sur mon travail et pour la discussion forte intéressante le jour de ma soutenance.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse, Mr Marc Ternisien, qui m'a permis d'effectuer cette thèse au sein de l'équipe « Lumière et Matière ». Son aide, ses compétences et sa disponibilité tout au long de ces trois années m'ont été nécessaires pour affronter les difficultés. Je le remercie également pour sa franchise et ses concerts de rock endiablés. Je tiens bien évidemment à remercier Mr David Buso, co-directeur de cette thèse, pour m'avoir encadré et orienté et pour les discussions scientifiques enrichissantes. J'ai beaucoup appris à vos côtés.

Je remercie profondément Manuel Lopes pour son aide précieuse et pour son abnégation sans faille malgré tous les problèmes techniques que nous avons eu pendant ces trois années. Je le remercie pour sa bonne humeur quotidienne et pour tous les échanges que l'on a pu avoir ensemble. Cette thèse aurait été de moindre qualité sans lui.

Je tiens à remercier Benoit Schlegel pour toutes les connaissances techniques qu'il m'a apportées afin de réaliser mes composants et de m'avoir fait confiance pour utiliser la salle blanche. Je le remercie également pour tous ces moments « hors thèse » qui m'ont permis de décompresser. Je pense notamment aux matchs de badminton, aux réunions du vendredi midi avec les Benoit, aux fous rires et à la montagne de bonbons présente dans son bureau.

Mes remerciements vont évidemment à Eléna Bedel-Pereira et Isabelle Seguy pour leurs retours toujours pertinents concernant mon manuscrit et ma présentation permettant d'apporter un œil neuf à ma thèse. Je les remercie également de m'avoir soutenu dans les moments difficiles, d'avoir eu confiance en moi et de m'avoir donné le goût de la recherche il y a quatre ans de cela. Je leur dois énormément.

Un grand merci à Georges Zissis, Cédric Renaud, Pascal Dupuis, Gérald Ledru, Laurent Canale, membres de l'équipe « Lumière et Matière », pour leur accueil et leur sympathie. Je remercie Benoit Blondel, mon « binôme » de thèse, avec qui j'ai beaucoup partagé autant dans les périodes de difficulté que de réussite, et également les doctorants de l'équipe, Ada Czesnakowska, Urbain Niangoran, Angel Barroso, Feng Tian et Marjorie Morvan.

Je voudrais remercier le personnel technique du LAPLACE, Cédric Trupin, Benoit Lantin, Stéphane Martin, Jacques Salon, Nordine Ouahhabi, Frédéric Sidor, Florent Lemarie et Philippe

De Vivo, pour leur aide tout au long de ce projet. Je remercie aussi Benjamin Reig pour les caractérisations morphologiques de mes composants effectuées au LAAS.

Je tiens à remercier mes collègues doctorants, Jonathan, Louiza, Amanda, Maillys, Hélène, Mateusz, Francesco, Julien et Flora pour tous ces moments d'échange et de rigolade que je n'oublierai pas et qui m'ont permis d'avoir une meilleure ambiance de travail.

Je remercie aussi mes amis, Gautier et Benoit (alias "les tatas"), Benjamin (alias "Disco Firmin"), Alexandre, Mathieu, Audrey, Ahmet, Carine et Violaine pour leur soutien inconditionnel, leurs conseils et leur générosité. Je n'aurais probablement pas pu finir cette thèse sans eux.

Un remerciement spécial aux compositeurs Koji Kondo et Michiru Yamane qui ont réalisé la bande originale des jeux Zelda et Castlevania. Ces musiques m'ont étrangement aidé à rédiger ce manuscrit.

Je remercie évidemment ma famille en commençant par ma mère, mon modèle à suivre, qui m'a inculqué des valeurs permettant de me dépasser malgré la difficulté que représentait cette thèse. Je n'en serais pas arrivé là sans elle. Je remercie profondément ma sœur, qui a toujours trouvé les mots justes pour me soutenir et me reconforter. Et je remercie fortement mon père pour son soutien qui malgré la distance m'a été bénéfique. Ils m'ont tous les trois aidé à me remettre en question tout au long de cette thèse et j'en suis ainsi ressorti grandi. Je leur dédie ce travail.

Enfin, je voudrais remercier Virginie pour avoir été présente à mes côtés durant ces trois années et pour avoir été un soutien de tous les instants. Elle a toujours cru en moi et cela m'a énormément aidé. Merci du fond du cœur.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>1 Généralités sur les transistors organiques</b>	<b>11</b>
1.1 Les semi-conducteurs organiques . . . . .	11
1.1.1 Types de matériaux organiques . . . . .	11
1.1.2 Caractère semi-conducteur des matériaux organiques . . . . .	11
1.1.3 Structure électronique dans les polymères conjugués . . . . .	14
1.1.4 Notion de longueur de conjugaison . . . . .	16
1.1.5 La conductivité dans les polymères conjugués . . . . .	16
1.1.6 Les différents porteurs de charge . . . . .	17
1.1.7 Notion de densité d'états électroniques . . . . .	19
1.1.8 Modèles de transport de charges dans les semi-conducteurs organiques . . . . .	19
1.1.8.1 Transport par bande . . . . .	19
1.1.8.2 Transport par saut (Hopping) . . . . .	20
1.1.8.3 Transport par piégeage-dépiégeage multiple (MTR) . . . . .	22
1.2 Le transistor organique à effet de champ . . . . .	22
1.2.1 Historique . . . . .	22
1.2.2 Principe de fonctionnement . . . . .	24
1.2.3 Conditions d'injection de charges . . . . .	26
1.2.4 Caractéristiques électriques des transistors . . . . .	26
1.2.4.1 Courbe de sortie . . . . .	26
1.2.4.2 Courbe de transfert . . . . .	27
1.2.5 Définition et extraction des paramètres du transistor . . . . .	27
1.2.5.1 La mobilité des porteurs de charge dans le canal conducteur . . . . .	28
1.2.5.2 La tension de seuil . . . . .	29
1.2.5.3 Le rapport $I_{ON}/I_{OFF}$ . . . . .	29
1.2.5.4 La résistance des contacts . . . . .	29
1.2.5.5 La pente sous le seuil . . . . .	31
1.2.6 Les structures du transistor organique . . . . .	31
1.2.7 Les applications . . . . .	32
1.3 Le transistor organique émetteur de lumière . . . . .	33

1.3.1	Introduction . . . . .	33
1.3.2	Le transistor organique émetteur de lumière unipolaire . . . . .	34
1.3.3	Le transistor organique émetteur de lumière ambipolaire . . . . .	35
1.3.3.1	Description du régime ambipolaire . . . . .	35
1.3.3.2	OLET ambipolaire multicouches . . . . .	37
1.3.3.3	Transport ambipolaire dans les semi-conducteurs organiques . . . . .	39
1.3.3.4	OLET ambipolaire monocouche . . . . .	39
1.4	Conclusion du chapitre . . . . .	41
<b>2</b>	<b>Théorie et état de l'art des diélectriques de grille</b>	<b>43</b>
2.1	Théorie des diélectriques . . . . .	43
2.1.1	Définition . . . . .	43
2.1.2	Description de la polarisation dans les diélectriques . . . . .	44
2.1.3	Polarité des liaisons chimiques . . . . .	45
2.1.4	Les types de polarisation . . . . .	46
2.1.5	Ferroélectricité . . . . .	48
2.2	Etat de l'art des diélectriques de grille . . . . .	51
2.2.1	Introduction . . . . .	51
2.2.2	Importance du diélectrique dans les OFETs . . . . .	52
2.2.3	Les catégories de diélectrique . . . . .	55
2.2.3.1	Inorganique . . . . .	55
2.2.3.2	Organique . . . . .	57
2.2.3.3	Monocouches auto-assemblées . . . . .	62
2.2.3.4	Hybride . . . . .	63
2.3	Conclusion du chapitre . . . . .	66
<b>3</b>	<b>Réalisation des transistors organiques et présentation des techniques de caractérisation</b>	<b>69</b>
3.1	Les techniques de caractérisation de couches minces . . . . .	69
3.1.1	Profilomètre mécanique . . . . .	70
3.1.2	La microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	70
3.1.3	Mesure d'angle de contact (Digidrop) . . . . .	71
3.2	Mise au point des dispositifs OFETs . . . . .	72
3.2.1	Le substrat et l'électrode de grille . . . . .	72
3.2.1.1	Le nettoyage des substrats . . . . .	73
3.2.2	Le diélectrique de grille . . . . .	75
3.2.2.1	L'enduction centrifuge . . . . .	76
3.2.2.2	Le protocole de dépôt . . . . .	76
3.2.3	Le semi-conducteur organique . . . . .	78
3.2.3.1	L'évaporation sous vide . . . . .	79

3.2.3.2	Le protocole expérimental . . . . .	81
3.2.4	Les électrodes drain et source . . . . .	82
3.2.4.1	Le canon à électrons . . . . .	83
3.2.4.2	Le protocole expérimental . . . . .	83
3.2.5	Résumé des étapes de fabrication . . . . .	85
3.3	Caractérisations électriques des transistors . . . . .	85
3.4	Conclusion du chapitre . . . . .	87
<b>4</b>	<b>Caractérisations des transistors organiques et interprétations des résultats</b>	<b>89</b>
4.1	OFETs réalisés à base de PMMA . . . . .	89
4.1.1	Influence de la longueur du canal conducteur . . . . .	90
4.1.2	Influence de la vitesse de dépôt du semi-conducteur organique . . . . .	94
4.1.3	Influence de l'épaisseur de la couche isolante . . . . .	97
4.1.4	Résultat de l'optimisation des paramètres . . . . .	99
4.1.5	Positionnement par rapport à la littérature . . . . .	100
4.2	OFETs réalisés à base de P(VDF-TrFE) . . . . .	102
4.2.1	Effet de l'humidité lors du dépôt des matériaux ferroélectriques . . . . .	102
4.2.2	Influence de la structure de l'isolant . . . . .	104
4.2.2.1	Étude des capacités . . . . .	104
4.2.2.2	Étude morphologique . . . . .	106
4.2.2.3	Caractérisations I-V des transistors organiques . . . . .	107
4.2.2.4	Reproductibilité des résultats . . . . .	109
4.2.3	Influence de l'épaisseur du diélectrique P(VDF-TrFE)/PMMA . . . . .	110
4.3	Étude préliminaire du P(VDF-TrFE-CFE) . . . . .	114
4.3.1	Effet de la température de recuit . . . . .	114
4.3.2	Influence de la structure de l'isolant . . . . .	115
4.3.2.1	Caractérisation des capacités . . . . .	115
4.3.2.2	Caractérisation morphologique . . . . .	117
4.3.2.3	Caractérisations I-V des transistors organiques . . . . .	117
4.4	Conclusion du chapitre . . . . .	118
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>121</b>



# Introduction générale

Depuis plus de vingt ans, l'électronique organique connaît une forte croissance dans le monde de la recherche scientifique. L'utilisation de matériaux organiques, associée à de nouvelles techniques de dépôt, ont permis le développement de nouveaux composants à bas coûts. Les principaux sont les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules photovoltaïques organiques (OPVs) et les transistors organiques à effet de champ (OFETs). Au fil des ans et suite à de nombreuses recherches, le champ d'applications de ces derniers s'est grandement élargi. Les transistors assurent la fonction d'interrupteur dans l'électronique logique ainsi que dans la technologie de l'affichage. Ils sont intégrés dans des étiquettes RFID et dans des systèmes de détection comme capteurs permettant de mesurer des taux de gaz, de pression, d'humidité ou d'ADN. Ils assurent également la fonction de mémoire non volatile et de photo-transistor dans certains dispositifs.

Cette évolution a été rendue possible par la découverte en 1977 par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, de la propriété de conduction d'un film de polyacétylène. Dans les années 90, de nombreuses études axées sur la couche semi-conducteur ont rapidement permis d'atteindre des mobilités capables de concurrencer les transistors en silicium amorphe. Ensuite, d'importants efforts ont été portés sur l'amélioration de la qualité des interfaces semi-conducteur/électrode et diélectrique/semi-conducteur. La première a un effet sur l'injection et l'extraction des charges. La deuxième est le lieu de conduction des charges au sein des transistors. La qualité de cette dernière influence fortement les performances électriques des dispositifs. A cette interface, la structure du matériau semi-conducteur est étroitement liée aux propriétés physico-chimiques de la couche diélectrique, telles que la rugosité, la structure chimique et l'énergie de surface.

Le diélectrique de grille a également un rôle crucial sur les tensions de fonctionnement des transistors organiques. La couche isolante est ainsi devenue un champ de recherche majeur afin de pouvoir exploiter ces dispositifs dans les circuits intégrés et les applications nomades. Les diélectriques inorganiques, organiques et hybrides ont été utilisés avec succès par les scientifiques, permettant d'améliorer les performances électriques des OFETs. Parmi ces matériaux, les diélectriques ferroélectriques paraissent prometteurs car ils possèdent une forte permittivité relative et sont compatibles pour les applications flexibles à bas coûts.

Le groupe Lumière et Matière, dans lequel se sont effectués les travaux de cette thèse, est spécialisé dans les applications optoélectroniques. Il souhaite développer une nouvelle activité de recherche sur les transistors organiques émetteurs de lumière (OLETs). Ces composants ont la particularité d'émettre de la lumière tout en assurant la fonction d'interrupteur. Ils sont très

récents (première réalisation en 2003), et sont encore au stade de développement. A l'heure actuelle, les OLETs fonctionnent à des tensions d'alimentation très élevées ( $> 50$  V), rendant impossible leur intégration dans les circuits intégrés.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. Elle constitue les premières recherches autour des transistors organiques du groupe LM au sein du laboratoire LAPLACE. Dans un premier temps, l'objectif est de mettre au point un protocole de fabrication des transistors organiques en choisissant le design et les matériaux à utiliser pour chaque couche du dispositif, et en tenant compte du parc de machines à disposition. Dans un second temps, après validation du protocole, l'étude est focalisée sur la réalisation des premiers transistors organiques comportant un diélectrique connu de la littérature, afin d'avoir un composant de référence. Enfin, nous étudions les propriétés d'OFETs intégrant des matériaux ferroélectriques, afin de mieux comprendre leur fonctionnement. Ces travaux servent de base pour une future application OLET.

Ce manuscrit comprend quatre chapitres. Le premier est consacré à quelques rappels sur les semi-conducteurs organiques dont leur structure électronique ainsi que le transport des charges et les principaux modèles théoriques associés. Ensuite, le fonctionnement du transistor et l'extraction des paramètres électriques sont détaillés. Enfin, un état de l'art sur les transistors organiques émetteurs de lumière est dressé.

Dans le deuxième chapitre, nous abordons la théorie des isolants en décrivant les phénomènes de polarisation et la propriété de ferroélectricité. Un état de l'art sur les différentes catégories de diélectrique est présenté.

Les techniques de caractérisation structurale et physico-chimique des couches minces sont décrites dans le troisième chapitre. Nous poursuivons par la réalisation de nos transistors organiques en détaillant le choix des matériaux, les techniques de dépôt et le protocole expérimental pour chacune des couches du composant. Enfin, la mise en place du banc de caractérisations électriques des dispositifs est abordée.

Le quatrième chapitre présente, dans un premier temps, les résultats obtenus sur les transistors organiques à base de PMMA comme couche isolante de référence. Nous analysons l'effet de la longueur de canal, de la vitesse de dépôt du semi-conducteur organique et de l'épaisseur de la couche isolante sur les performances électriques des OFETs. Dans un second temps, nous étudions l'influence des matériaux ferroélectriques dans les structures capacitives et les transistors. Ces diélectriques sont caractérisés électriquement et morphologiquement. Enfin, nous présentons des structures hybrides de diélectrique associant le PMMA avec les matériaux ferroélectriques. Nous discutons de l'effet de chaque diélectrique de la structure hybride sur les performances des transistors.

Nous terminons par une conclusion générale et des perspectives.

# Chapitre 1

## Généralités sur les transistors organiques

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les semi-conducteurs organiques (SCOs) en décrivant leur structure, leurs utilisations et leurs mécanismes de conduction. La partie suivante est consacrée au transistor organique à effet de champ, en expliquant les régimes de fonctionnement, l'extraction des paramètres électriques et les différentes géométries. Enfin, le transistor organique émetteur de lumière est présenté accompagné d'un état de l'art.

### 1.1 Les semi-conducteurs organiques

#### 1.1.1 Types de matériaux organiques

Les matériaux organiques sont constitués principalement d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Ils sont classés en deux catégories, les polymères et les petites molécules. Un polymère est une macromolécule comportant une succession de motifs (appelés monomères) se répétant sur une longueur de chaîne, pouvant être variable, noté  $n$ , sur la Figure 1.1. Une petite molécule contient un nombre d'atomes défini. Un exemple est donné sur la Figure 1.2 avec une molécule de pentacène.



FIGURE 1.1 – Molécule de polyéthylène.

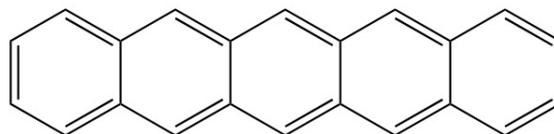


FIGURE 1.2 – Molécule de pentacène.

#### 1.1.2 Caractère semi-conducteur des matériaux organiques

L'atome de carbone est pris en exemple dans ce chapitre puisqu'il s'agit du principal constituant des matériaux organiques. Il comprend 6 électrons et la description du remplissage de ces derniers est donnée sur la Figure 1.3.

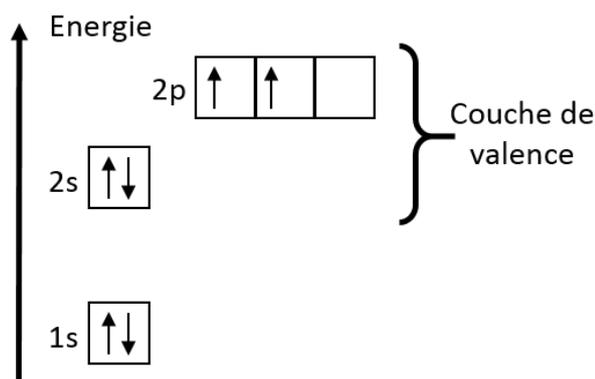


FIGURE 1.3 – Diagramme de répartition des électrons de l'atome de carbone.

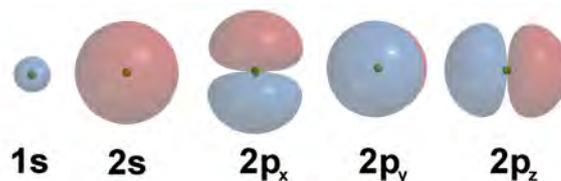


FIGURE 1.4 – Forme des orbitales atomiques du carbone.

Les flèches représentent la répartition des électrons dans les différentes orbitales à l'état fondamental, et le sens des flèches indique le spin des électrons. Cette répartition est nommée configuration électronique, notée ici  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; le premier chiffre correspond au nombre quantique  $n$ , la lettre correspond au nombre quantique  $l$  (s pour  $l = 1$  et p pour  $l = 2$ ), et le dernier chiffre est le nombre d'électrons présents dans la sous couche électronique. Les orbitales atomiques correspondantes sont représentées dans la Figure 1.4.

La dernière couche électronique (couche de valence non remplie) de l'atome de carbone comporte des électrons non appariés susceptibles de former des liaisons chimiques avec d'autres atomes. Lorsque deux atomes se rapprochent, le recouvrement de leurs nuages électroniques (orbitales atomiques) permet aux électrons, dits de valence, de s'échanger et d'apparier leurs spins. Le système se stabilise et une liaison chimique se forme. Plus le recouvrement des orbitales atomiques est important, plus la liaison est forte. Entre les atomes, il s'agit principalement de liaisons covalentes. Les liaisons faibles (de Van des Waals) seront traitées plus tard lors de l'interaction entre plusieurs molécules.

Lorsqu'il y a liaison entre deux autres atomes, une molécule est créée. Les électrons sont alors définis par les orbitales moléculaires. Elles sont obtenues selon la méthode d'approximation appelée combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Il s'agit de la somme des orbitales atomiques des deux atomes formant la liaison. La combinaison de deux orbitales atomiques forme deux orbitales moléculaires correspondant à deux niveaux énergétiques. Un niveau de faible énergie, dit orbitale liante, dans lequel se situe les deux électrons quand la molécule est dans son état fondamental. Un niveau de plus haute énergie, appelé orbitale antiliante, qui est vide à l'état fondamental. Les fonctions d'onde des électrons sont respectivement en phase et en opposition de phase lors de la combinaison.

Dans le cas d'un recouvrement axial de deux orbitales s, une orbitale moléculaire liante  $\sigma$  et une orbitale moléculaire antiliante  $\sigma^*$  sont formées. Lors d'un recouvrement latéral de deux orbitales atomiques p, on parlera d'orbitale moléculaire liante  $\pi$  et d'orbitale moléculaire antiliante  $\pi^*$ . Ceci est représenté sur la Figure 1.5. Du fait de la nature du recouvrement des orbitales, la liaison  $\sigma$  est plus forte que la liaison  $\pi$ . Les électrons de valence participant à la

liaison chimique ont tendance à former des orbitales liantes (de niveau énergétique plus faible que les orbitales atomiques) permettant de stabiliser la molécule par rapport aux atomes isolés.

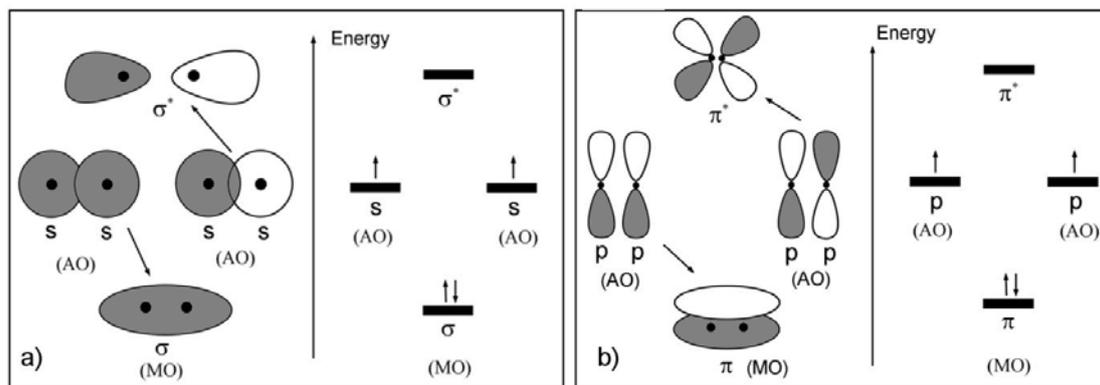


FIGURE 1.5 – a) À gauche : représentation des orbitales moléculaires  $\sigma$  par recouvrement d'orbitales atomiques s. À droite : diagramme d'énergie des orbitales. b) À gauche : représentation des orbitales moléculaires  $\pi$  par recouvrement d'orbitales atomiques p. À droite : diagramme d'énergie des orbitales. Les orbitales en gris et blanc sont associées aux phases positives et négatives des fonctions d'onde des électrons. AO : orbitale atomique, MO : orbitale moléculaire. [1]

Cette description des liaisons chimiques s'est avérée imprécise et ne représentait pas fidèlement la géométrie des molécules. Le concept d'hybridation des orbitales atomiques est alors imaginé en 1932 par Linus Carl Pauling. Il s'agit d'une réorganisation des orbitales atomiques d'un même atome, qui forme de nouvelles orbitales appelées orbitales hybrides. L'exemple le plus connu est celui de la molécule de méthane ( $CH_4$ ). Lors de la formation des liaisons, l'orbitale atomique  $2s$  du carbone s'hybride avec ses trois orbitales  $2p$ , formant quatre orbitales hybrides de même forme et de même énergie, appelées  $sp^3$ . Celles-ci se recouvrent axialement avec l'orbitale  $1s$  des quatre atomes d'hydrogène pour former des liaisons  $\sigma$ . Ces orbitales se répartissent symétriquement selon l'axe d'un tétraèdre régulier, avec le carbone comme atome central. Le diamant est un autre exemple de structure avec une hybridation  $sp^3$ . Il s'agit de liaisons fortes  $\sigma$  (covalentes), composées d'électrons fortement localisés autour des noyaux.

Pour la molécule d'éthylène ( $C_2H_4$ ), le carbone se lie avec trois autres atomes en formant des orbitales hybrides  $sp^2$ . Le quatrième électron ne participant pas à la liaison se trouve alors dans une orbitales  $2p_z$ , qui est perpendiculaire au plan des liaisons  $sp^2$ . Il se recouvre donc latéralement avec l'atome de carbone voisin pour former une liaison  $\pi$ . Il en résulte une double liaison  $\sigma - \pi$  entre les deux atomes de carbone, visible sur la Figure 1.6.

Il existe une autre hybridation possible. Dans la molécule d'éthyne ( $C_2H_2$ ), le carbone se lie avec deux autres atomes en créant deux orbitales hybrides  $sp$ . Les électrons restants forment deux orbitales  $2p$  qui se recouvrent latéralement pour former deux liaisons  $\pi$ . Il en résulte une triple liaison entre les atomes de carbone. Les différentes hybridations sont reportées sur la Figure 1.7. La présence d'une liaison  $\pi$  bloque la libre rotation autour de l'axe de la liaison C-C, entraînant une rigidité moléculaire. Compte tenu de la planéité de la chaîne, en raison de la présence d'une double liaison et grâce au recouvrement des orbitales  $p_z$ , les électrons de la

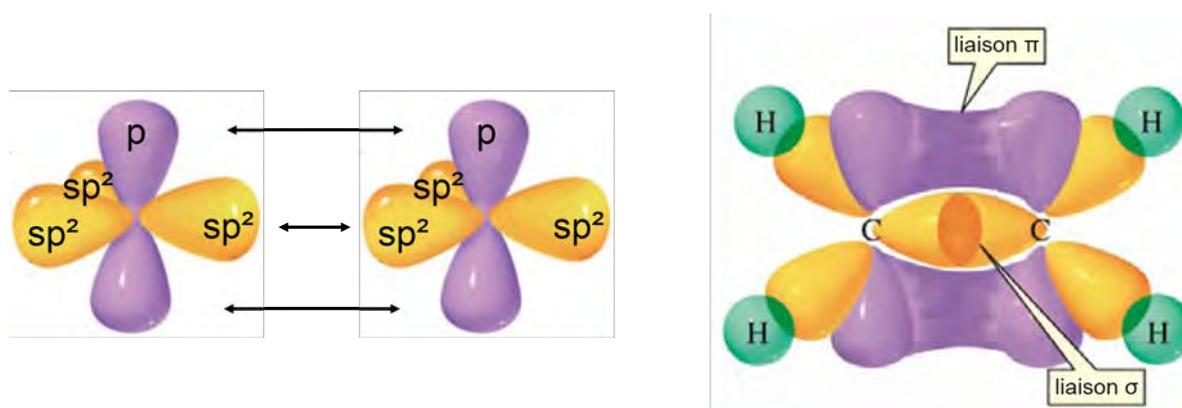


FIGURE 1.6 – Molécule d'éthylène comportant une double liaison  $\sigma - \pi$  (à droite) et origine de sa formation (à gauche). [2]

liaison  $\pi$  peuvent être délocalisés, et ainsi se déplacer le long de la chaîne. Cette particularité est présente dans les matériaux organiques comportant une alternance de doubles et de simples liaisons de carbone. L'exemple typique et historique est le polyacétylène (Figure 1.8), premier polymère organique conducteur connu. Ainsi, toutes les nouvelles applications de l'électronique et de l'optoélectronique organiques sont basées sur cette alternance de liaisons entre les atomes de carbone, et donc sur la propriété de délocalisation des électrons de la liaison  $\pi$ . Cette propriété est applicable pour les petites molécules et les polymères dits conjugués.

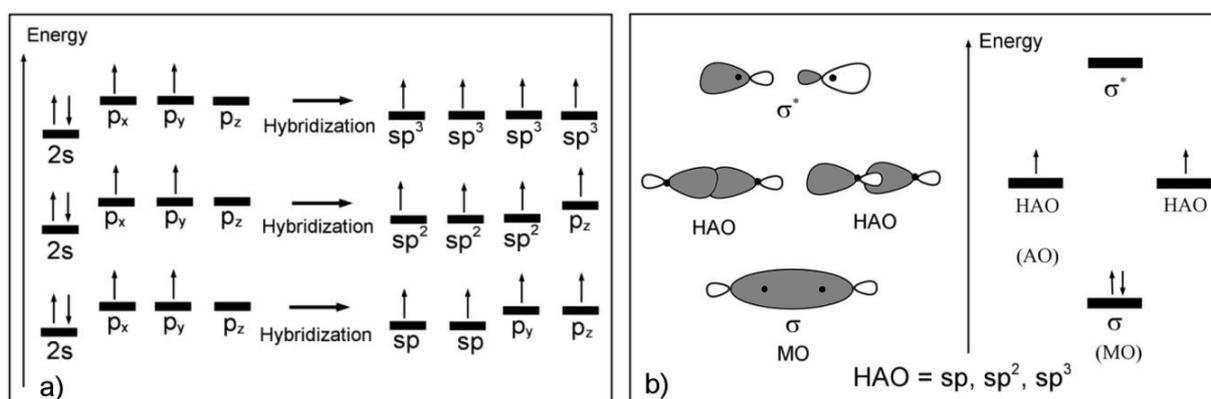


FIGURE 1.7 – a) Diagramme de répartition des électrons de l'atome de carbone avec les niveaux d'énergie des orbitales hybrides. b) A gauche : représentation des orbitales moléculaires  $\sigma$  par recouvrement d'orbitales hybrides. A droite : diagramme d'énergie des orbitales. MO : orbitale moléculaire, HAO : orbitale atomique hybride. [1]

### 1.1.3 Structure électronique dans les polymères conjugués

Dans le cas des polymères conjugués, il faut suivre l'évolution des orbitales moléculaires. Reprenons l'exemple de la petite molécule d'éthylène et de ses orbitales liantes  $\pi$  et anti-liantes  $\pi^*$ , situées sur des niveaux d'énergie discrets. En ajoutant des atomes ou des monomères, une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires  $\pi$  et  $\pi^*$ , et par conséquent du nombre d'états

discrets, se produit. Dans le cas d'une chaîne "infinie", les orbitales moléculaires sont si proches en énergie les unes des autres qu'elles vont constituer une bande d'énergie. Ceci est résumé sur la Figure 1.8.

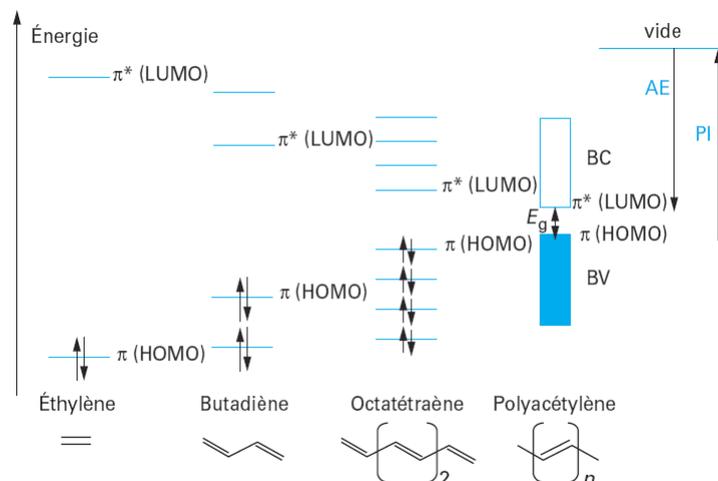


FIGURE 1.8 – Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires  $\pi$  et  $\pi^*$  et leur évolution en fonction de la longueur de la chaîne. [3]

Le sommet de la bande d'énergie, correspondant au regroupement des orbitales  $\pi$ , est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). La différence d'énergie entre la HOMO et le niveau de vide est appelée potentiel d'ionisation (PI). Si un électron d'un atome reçoit cette énergie, il sera alors arraché de celui-ci. Le bas de la bande d'énergie, correspondant au regroupement des orbitales  $\pi^*$ , est appelé LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La différence d'énergie entre la LUMO et le niveau de vide est l'affinité électronique (AE). Il s'agit de la quantité d'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron. A l'état fondamental, tous les électrons de valence sont situés dans la HOMO, et la LUMO est vide. La différence d'énergie entre les deux bandes d'énergie est nommée le gap ( $E_g$ ). Dans les polymères conjugués, il varie entre 1 et 4 électron Volt (eV).

Cette notion de bande d'énergie a été reprise d'un concept de la physique des semi-conducteurs inorganiques. Ces derniers sont des matériaux cristallins comme le silicium, et sont caractérisés par leur organisation structurale ordonnée sur de grandes distances. Les électrons sont fortement liés (liaison covalente) permettant d'avoir une délocalisation dans tout le volume. Des niveaux énergétiques sont définis pour chaque orbitale atomique qui se regroupe pour former des bandes. A l'état fondamental, les électrons sont situés dans la bande de valence (BV) équivalent à la HOMO dans les matériaux organiques. La bande de conduction (BC) équivalent à la LUMO, plus haute en énergie, est vide et est séparée par le gap. Cette organisation structurale n'est pas retrouvée dans les polymères conjugués. En effet, les chaînes macromoléculaires ordonnées sont dispersées dans une matrice globalement amorphe. Les différentes chaînes sont liées par des liaisons faibles dites de Van der Waals, réduisant la délocalisation des électrons.

### 1.1.4 Notion de longueur de conjugaison

Nous avons vu dans la partie 1.1.2 que les électrons de la liaison  $\pi$  ont la possibilité de se délocaliser le long de la chaîne macromoléculaire. Néanmoins, il existe dans ce type de matériaux des défauts chimiques (segments de la chaîne non conjugués) ou physiques (torsion de la chaîne), qui limitent cette délocalisation, empêchant le recouvrement des orbitales  $\pi$ , en général maximal lorsque le squelette de la chaîne est plan. Il est alors défini une longueur de conjugaison comme étant la longueur moyenne de segments “parfaits” séparés par des défauts. Cette dernière influence le transport de charges des polymères conjugués.

### 1.1.5 La conductivité dans les polymères conjugués

L’hypothèse de structure de bande décrite précédemment pour les polymères conjugués permet d’appréhender les propriétés électriques de ces matériaux. Pour que la conduction ait lieu, il faut qu’un électron du niveau HOMO se déplace vers une place vacante (trou<sup>1</sup>) du niveau LUMO. Cette hypothèse permet d’expliquer l’aptitude des électrons à se déplacer dans le cas des solides minéraux, mais est insuffisante pour les polymères conjugués. A l’état naturel, les polymères conjugués peuvent être considérés comme des isolants à faible gap. En pratique, la présence de défauts en leur sein leur donne le statut de semi-conducteurs extrinsèques. Pour rendre les polymères conducteurs, il faut procéder à un dopage. La Figure 1.9 donne les ordres de grandeur de la conductivité des polymères conjugués.

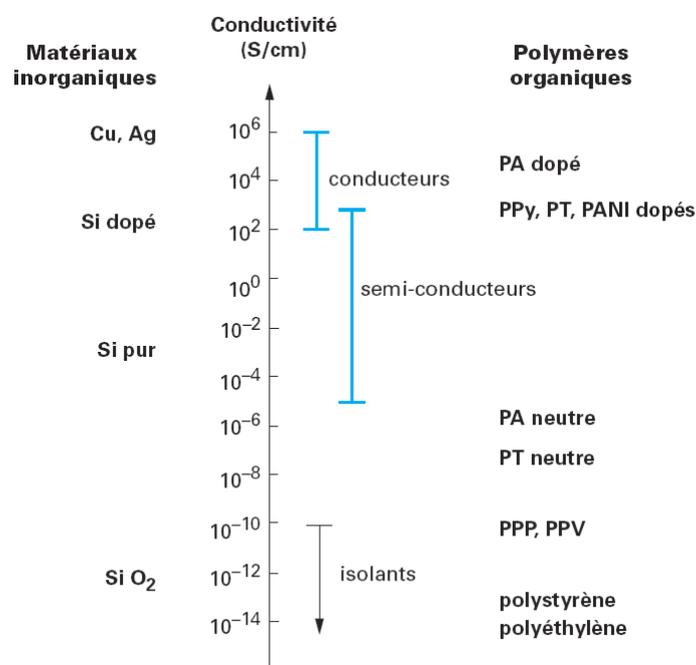


FIGURE 1.9 – Ordres de grandeur de la conductivité des principaux polymères conjugués à l’état neutre et dopé. [4]

1. Un trou correspond à une absence d’électron et se déplace dans la direction inverse aux électrons

La conductivité d'un matériau est définie par la relation :

$$\sigma = ne\mu \quad (1.1)$$

où  $n$ , est le nombre de porteurs de charge par unité de volume ( $e^-/\text{cm}^3$ ),  $e$  est la charge du porteur (C), et  $\mu$  sa mobilité ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ).

Dans le cas d'un métal,  $n$  est constant, la conductivité ne dépend que de  $\mu$ , qui elle dépend de la température. Pour les polymères conjugués, la conductivité est influencée par la mobilité et le nombre de porteurs de charge. La délocalisation des électrons  $\pi$  sur la chaîne favorise la mobilité des porteurs de charge et la possibilité de transport inter et intra-chaîne. Quant au nombre de porteurs de charge, il varie en fonction de la méthode de dopage :

- **Dopage chimique** : il permet de doper le semi-conducteur en augmentant la densité de porteurs de charge (électrons ou trous) en son sein. Il s'agit d'un phénomène de transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué. On parle de dopage de type  $n$ , lors de l'ajout d'espèces donneuses d'électrons, et de dopage de type  $p$ , lors de l'ajout d'espèces acceptrices d'électrons. Le taux de dopage varie entre 10 et 30%, c'est à dire jusqu'à un dopant pour 3 monomères. Ce processus d'oxydoréduction a l'avantage d'être réversible mais le taux de dopage est assez mal maîtrisé. Ce dernier a été utilisé pour obtenir les premiers polymères conducteurs par Shirakawa (dopage du polyacétylène avec de l'iode, un puissant oxydant). [5]
- **Dopage par photo-génération** : ce principe est utilisé dans les cellules solaires photovoltaïques. L'absorption d'un photon, de longueur d'onde équivalente à celle du gap, par le polymère, permet de faire passer un électron du niveau HOMO au niveau LUMO, laissant derrière lui un trou dans la HOMO. Cela crée une paire électron-trou appelée exciton. Sous l'effet d'un champ électrique, le trou et l'électron sont séparés, générant ainsi une charge positive et une charge négative dans le polymère semi-conducteur.
- **Dopage par injection de charges** : il est utilisé dans le cas d'un contact métal-polymère-semi-conducteur. Les porteurs de charge peuvent être injectés du métal au polymère sous l'application d'une tension. La principale difficulté est de choisir le métal qui va former le contact le moins résistif possible avec le semi-conducteur. Ce dopage est utilisé pour des applications transistors ou diodes électroluminescentes. Ce dernier est expliqué dans la partie 1.2.3, page 26.

### 1.1.6 Les différents porteurs de charge

Les polymères conjugués sont majoritairement de forme cyclique, et possèdent deux structures de résonance possibles. La première est la forme énergétiquement stable, appelée aromatique. La deuxième est la forme quinonique, d'énergie plus élevée, obtenue lors de l'introduction d'une charge. Cet ajout provoque une déformation locale (autour de la charge) de la géométrie de la chaîne conjuguée. Afin d'accommoder cette modification, la chaîne ionisée permute ses

simples et doubles liaisons afin de stabiliser le système. Ce défaut, créé sur quelques monomères de la chaîne, est appelé polaron. Cette quasi-particule est donc l'association d'une charge et de sa déformation. La déformation de la chaîne coûte de l'énergie, ce qui fait qu'un état électronique localisé apparaît dans la bande interdite, visible sur la Figure 1.10.

Cette catégorie de polymères fait partie des systèmes dits non-dégénérés car les deux formes résonantes ne sont pas équivalentes en énergie. Sur la Figure 1.10, le polymère est dopé avec une charge positive. L'ajout d'une nouvelle charge conduit à la présence de deux charges sur la chaîne. D'un point de vue énergétique, il est plus favorable qu'elles s'associent, donnant une nouvelle particule appelée bipolaron. Elle possède une charge double qui se localise sur quelques monomères. Le bipolaron est apte à se propager le long de la chaîne conjuguée (conduction intra-chaîne), ou de chaîne en chaîne (conduction inter-chaîne), sous l'effet d'un champ électrique. Un exemple est donné sur la Figure 1.11 avec le polythiophène.

Il existe des polymères se classant dans la catégorie des systèmes dégénérés comme le polyacétylène. L'introduction d'une charge lors d'un dopage permute les simples et doubles liaisons sans changement d'énergie de la chaîne. La particule créée est un soliton qui fait en quelque sorte paroi entre les deux formes résonantes du polyacétylène. Par rapport au polaron, les solitons ne s'associent pas et restent indépendants.

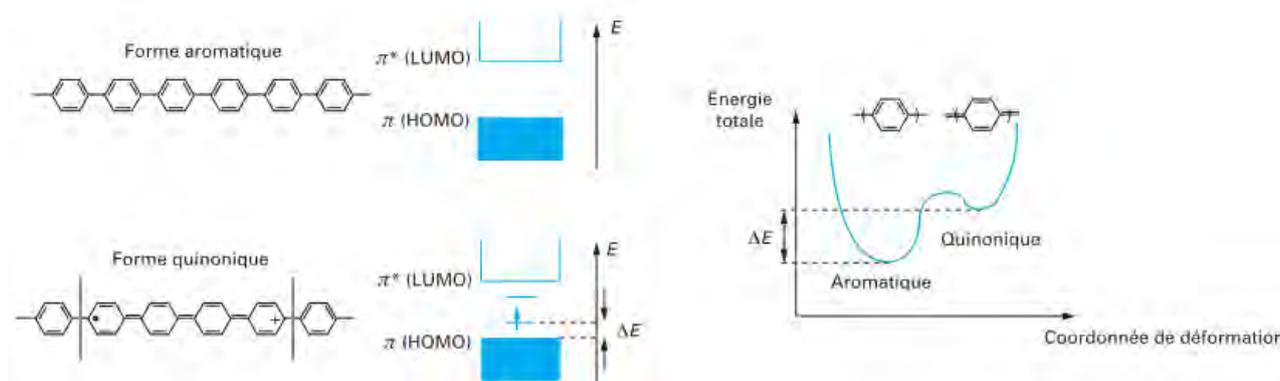


FIGURE 1.10 – Chaîne du polymère conjugué (polyparaphénylène) accompagnée du diagramme d'énergie à l'état neutre et dopé. [4]

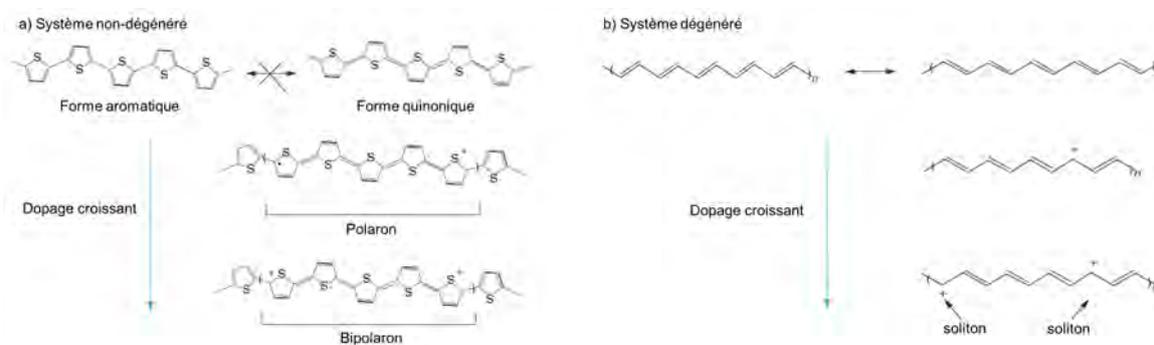


FIGURE 1.11 – Description a) du polaron et du bipolaron dans les systèmes non-dégénérés et b) du soliton dans les systèmes dégénérés. [4]

### 1.1.7 Notion de densité d'états électroniques

La densité d'états électroniques (DOS) définit la structure électronique d'un matériau semi-conducteur. Elle correspond à la répartition des sites énergétiques possibles (états localisés dans le gap, bandes, orbitales), pouvant accueillir les électrons ou les trous dans le matériau. Compte tenu du désordre présent dans les polymères conjugués, la DOS est supposée suivre une gaussienne. La Figure 1.12 représente un schéma de bande simplifié des semi-conducteurs organiques non dopés.

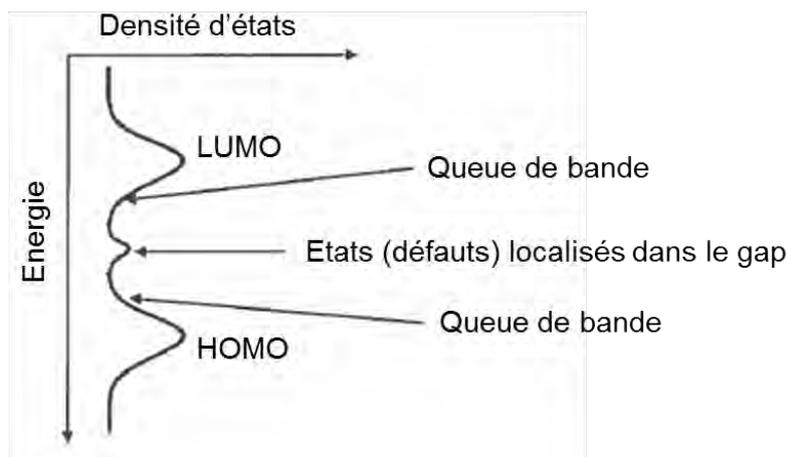


FIGURE 1.12 – Schéma simplifié de la densité d'états électroniques des semi-conducteurs organiques non dopés.

### 1.1.8 Modèles de transport de charges dans les semi-conducteurs organiques

Les polymères sont des matériaux complexes dans la mesure où ils sont globalement désordonnés mais peuvent, dans certains cas, s'ordonner localement. On parle alors de morphologie amorphe ou semi-cristalline. A l'heure actuelle, il co-existe plusieurs modèles pour expliquer le transport des charges dans les structures organiques, en prenant en compte à la fois l'ordre, et surtout le désordre. L'intérêt d'élaborer ce type de modèles de transport permet de prédire le comportement du composant avant la réalisation de celui-ci. Les modèles les plus importants sont le transport par bande, le transport par saut et sa variante (Variable Range Hopping), et le transport limité par piégeage-dépiégeage multiple (MTR). Un seul de ces modèles ne décrit sûrement pas totalement les phénomènes de transport dans les semi-conducteurs organiques. Il est donc fort possible que plusieurs mécanismes aient lieu en même temps.

#### 1.1.8.1 Transport par bande

Ce modèle de transport permet de décrire le comportement de certains matériaux organiques ayant une morphologie cristalline, c'est à dire pour des matériaux où règne un ordre à grande

échelle. Le modèle a d'abord été utilisé pour décrire le transport des charges dans les semi-conducteurs inorganiques, en particulier le silicium cristallin. Dans ces cristaux, les électrons et les trous sont délocalisés sur l'ensemble du matériau créant des bandes d'énergie. Les porteurs de charge peuvent se déplacer librement et ne sont limités que par leur longueur de diffusion. Cette dernière est limitée par les vibrations provenant du réseau cristallin (Figure 1.14 (a)). Plus la température augmente, plus le matériau vibre en conséquence d'un apport d'énergie thermique, et freine par conséquent le transport des charges en les localisant. La mobilité des porteurs suit une loi de puissance en  $T^{-n}$  et augmente donc lorsque la température diminue. La Figure 1.13 montre ce type de transport avec des cristaux organiques de naphthalène. Des valeurs de mobilité de  $400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  ont été obtenues à 10 Kelvin [6]. En revanche, ce type de transport n'est observé qu'à basse température dans les matériaux organiques.

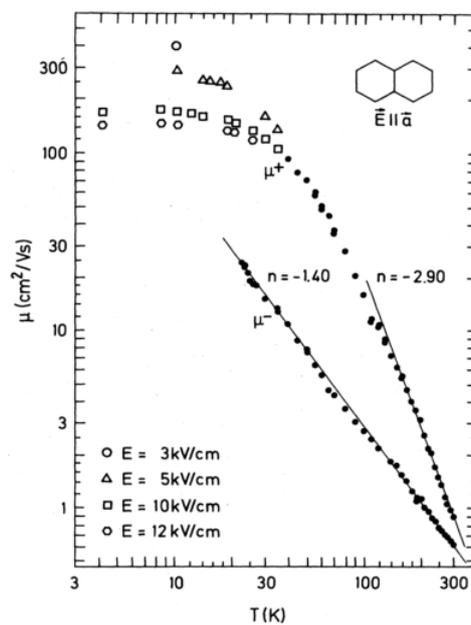


FIGURE 1.13 – Variation de la mobilité des électrons ( $n = -1,4$ ) et des trous ( $n = -2,9$ ) en fonction de la température dans un cristal de naphthalène. [6]

### 1.1.8.2 Transport par saut (Hopping)

Le désordre étant une caractéristique principale des polymères conjugués, il est alors impossible d'utiliser le modèle décrit précédemment. Le transport par saut a donc été mis en place pour décrire le transport de charges dans les polymères conjugués. Le principe est qu'une charge se trouvant sur un état localisé peut sauter d'un site à un autre (inter ou intra chaîne), pour se déplacer. Comme les sites ne sont pas forcément d'énergie identique, de fait du désordre, la charge doit absorber ou émettre un phonon pour compenser la différence d'énergie. Lorsque le matériau vibre par agitation thermique, une déformation du réseau apparaît, localisée autour de la charge, appelée aussi phonon. Cette particule possède une énergie propre, et permet le déplacement de la charge entre les sites localisés. Dans ce modèle, la mobilité augmente avec la température. Le processus de saut est représenté sur la Figure 1.14.b. Conwell et Mott sont

les premiers à avoir proposé ce modèle de transport. Miller et Abrahams ont proposé un modèle basé sur un processus de saut par échange d'un seul phonon. Dans ce dernier, la DOS est assimilée à une gaussienne. La Figure 1.15 représente les possibilités de saut pour une charge, en prenant en compte ce type de DOS [7]. Pour que le saut ait lieu, il faut que les fonctions d'ondes du site initial et final se recouvrent.

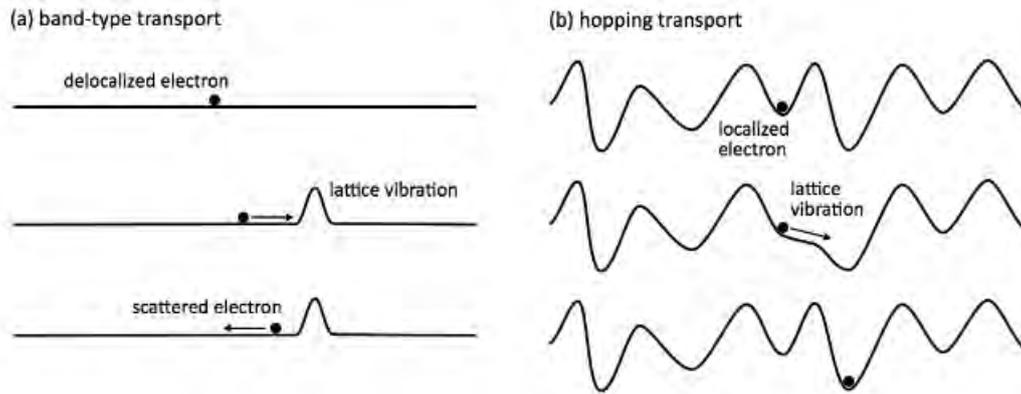


FIGURE 1.14 – Mécanisme de transport de charges dans les solides. (a) Transport de bande dans les semi-conducteurs cristallins parfaits. (b) Transport par saut dans les semi-conducteurs amorphes et semi-cristallins. [7]

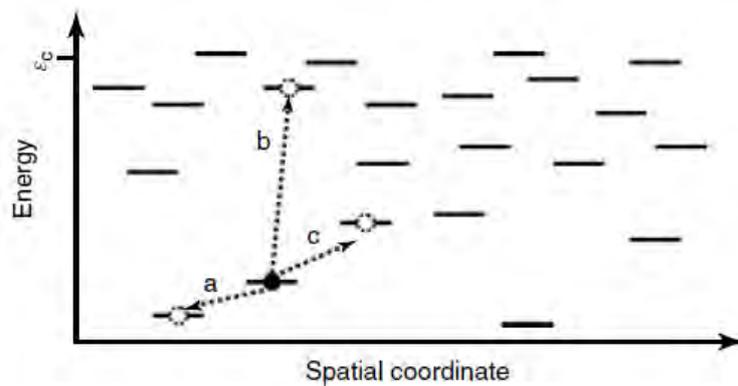


FIGURE 1.15 – Schéma représentant les sauts possibles de la charge (cercle noir) vers les états localisés (a - c). [7]

Il existe une variante du modèle de transport par saut, appelé “Variable Range Hopping” (VRH). Il a été proposé par Mott et adapté par Vissemberg et Matters, pour décrire la mobilité dans les transistors organiques à effet de champ [8]. Le principe est qu’une charge peut sauter sur une longue distance avec une faible énergie d’activation (différence d’énergie entre les deux sites localisés), plutôt que de sauter sur une faible distance mais avec une plus forte énergie d’activation. L’approche de ce modèle est de prendre en compte une DOS de type exponentielle pour décrire le remplissage des états électroniques par les charges.

### 1.1.8.3 Transport par piégeage-dépiégeage multiple (MTR)

Le modèle MTR (Multiple Trapping and Release) est un modèle alternatif à celui du Hopping. Il est dérivé du MTR initialement utilisé pour le silicium amorphe. Il considère que le transport des charges s'effectue dans des états délocalisés (bande de transport), et est limité par une forte concentration d'états localisés faisant office de pièges, c'est à dire d'états d'énergie plus stables (Figure 1.16). Ces pièges proviennent par exemple de la présence d'impuretés dans le matériau. Les charges sont piégées pendant leur transport dans les états délocalisés, et sont libérées thermiquement au bout d'un certain temps. La durée de localisation de la charge dans le piège dépend de la température et de l'énergie de l'état localisé. Ce modèle est donc décrit comme une suite de piégeages et de dépiégeages. La mobilité dans ce modèle de transport est activée thermiquement comme dans celui du Hopping classique. Horowitz *et al.* [9] ont utilisé ce modèle, pour expliquer la dépendance de la mobilité avec la température et la tension de grille, dans le cadre de transistors à base de sexithiophène. Les pièges ont une DOS de type exponentielle et la mobilité des charges dépend du champ appliqué. En effet, lors de l'application d'un faible champ, les porteurs de charge sont piégés facilement, et il en résulte une faible conductivité. A fort champ, les pièges ne sont plus pris en compte, et les charges peuvent donc se déplacer sur de plus grandes distances sans être piégées. Un schéma représentant ce modèle est indiqué sur la Figure 1.16.

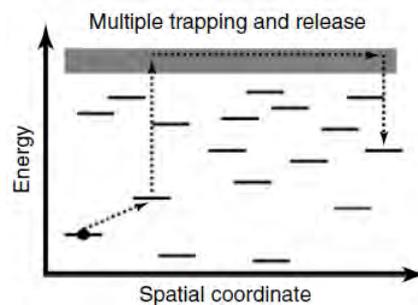


FIGURE 1.16 – Schéma du modèle de transport par piégeage-dépiégeage multiple (MTR). La bande grise foncée représente une bande de transport dans laquelle les charges sont délocalisées. [7]

## 1.2 Le transistor organique à effet de champ

### 1.2.1 Historique

Le concept du transistor remonte à 1930, lorsque J. E. Lilienfield déposa un brevet, concernant un dispositif capable de contrôler le flot d'un courant électrique entre deux électrodes grâce à l'intervention d'une troisième électrode [10]. L'équipe de J. Bardeen, en 1948, fabrique le premier transistor bipolaire de l'histoire à base de Germanium [11], et marque le début de la microélectronique moderne. Cependant, les propriétés des transistors à effet de champ (FET)

sont mieux adaptées pour la réalisation de circuits logiques. La première démonstration expérimentale de ce type de dispositif a été réalisée en 1960 par Kahng et Atalla [12]. Il s'agit d'un transistor appelé MOSFET (Metal-Oxyde-Semiconductor FET) à base de silicium. Dès lors, un champ important de recherche et d'applications se développe, et le transistor n'a depuis pas cessé d'évoluer, permettant entre autre, de miniaturiser les appareils électroniques. A l'heure actuelle, il est utilisé comme interrupteur dans les circuits logiques, amplificateur de signal ou stabilisateur de tension.

En parallèle, dans les années 50 les semi-conducteurs organiques commencent à être étudiés sous forme de petite molécule. L'intérêt pour ce type de matériau est relancé en 1977 [5] avec la découverte, par A. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa, du premier polymère conjugué conducteur grâce à un dopage de polyacétylène. Ils seront récompensés pour leur travaux en 2000 par un Prix Nobel de Chimie. Par la suite, le caractère semi-conducteur des polymères conjugués non dopés a été mis en évidence, et a rendu envisageable leur utilisation dans des dispositifs électroniques. Les semi-conducteurs organiques comportent plusieurs avantages. Ils peuvent être déposés sous forme de film mince selon des techniques de dépôt peu coûteuses issues de la technologie d'impression (jet d'encre, sérigraphie). De plus, les propriétés intrinsèques de ces matériaux permettent de les utiliser sur substrats flexibles. De nouvelles applications s'ouvrent alors dans les domaines de la microélectronique logique, de l'éclairage, de l'affichage et des capteurs.

Au début des années 70, une première description de l'effet de champ est proposée dans les semi-conducteurs organiques [13][14]. Les premiers OFETs ont été réalisés avec des polymères conjugués dans les années 80. En 1983, Ebisawa *et al.* font une tentative de fabrication d'un transistor avec du polyacétylène [15]. Ils reportent un fonctionnement de déplétion de type transistor avec une très faible transconductance de  $13 \text{ n}\omega^{-1}$ . Tsumura *et al.* proposent, trois ans plus tard, le tout premier OFET en utilisant du polythiophène comme couche semi-conducteur [16]. Des caractéristiques de sortie et de transfert sont reportées avec un composant fonctionnant à des tensions d'alimentation de 50 V. La mobilité des porteurs de charge dans le canal conducteur est de  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Depuis, avec l'évolution des structures chimiques et le contrôle de l'organisation des chaînes polymères, une mobilité de  $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  a été atteinte pour les polymères de la famille des polythiophènes [17], permettant de concurrencer les transistors à base de silicium amorphe.

Une autre partie de la recherche s'est focalisée sur l'utilisation de petites molécules dans les OFETs. Une des plus utilisées est le pentacène, un semi-conducteur de type p, connu pour avoir une forte mobilité (voir Figure 1.2 pour sa structure moléculaire). De nombreux travaux [18] commencent vers les années 1996-1997 avec des résultats de mobilité jusqu'à  $0,7 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  [19]. En 2002, la mobilité est augmentée à  $3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  avec un diélectrique organique [20]. En parallèle de l'amélioration des performances concernant les semi-conducteurs organiques, d'autres recherches sont basées sur la réalisation de transistors entièrement organiques. On peut citer les travaux récents de Sowade *et al.* [21], qui ont utilisé la technologie d'impression jet d'encre, pour réaliser des transistors organiques flexibles.

### 1.2.2 Principe de fonctionnement

Le principe de base d'un OFET est de moduler le courant entre deux électrodes, nommées source (S) et drain (D), en fonction de la tension appliquée sur la troisième électrode, appelée grille (G). La structure classique d'un OFET est représentée sur la Figure 1.17.a. Le semi-conducteur est connecté aux deux électrodes source et drain, et est séparé de la grille par un isolant (aussi appelé diélectrique de grille). Une longueur ( $L$ ) et une largeur ( $W$ ) de canal sont définies pour chaque transistor (Figure 1.17.b).

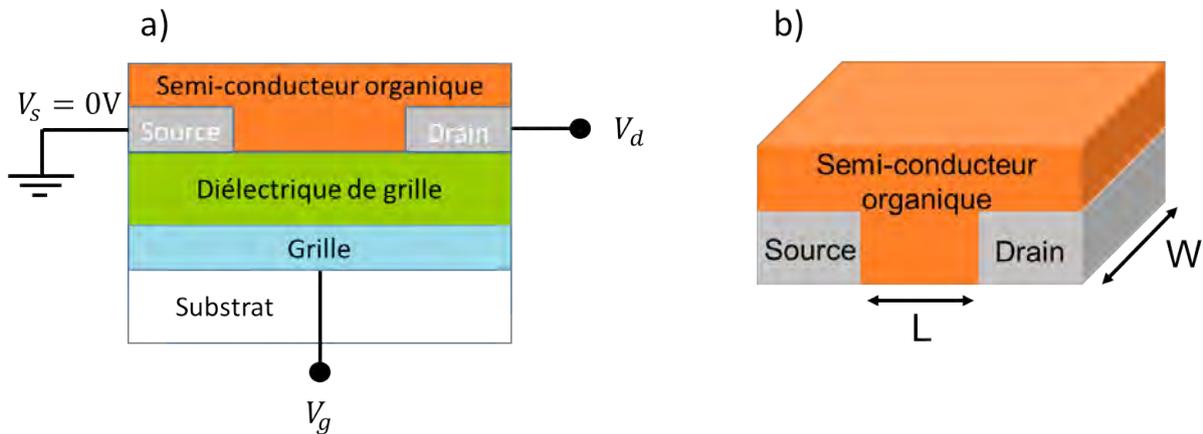


FIGURE 1.17 – a) Représentation schématique d'un OFET avec les tensions de grille ( $V_g$ ) et de drain ( $V_d$ ). b) Représentation de la longueur ( $L$ ) et de la largeur ( $W$ ) du canal conducteur d'un transistor

Quand aucune tension n'est appliquée, le système est au repos (Figure 1.18.a). Néanmoins, le semi-conducteur organique contient des charges, provenant de sa synthèse ou d'un dopage involontaire par l'environnement (humidité, oxygène...). Lorsqu'une tension  $V_g$  est appliquée sur la grille par rapport à la source qui est à la masse ( $V_s = 0$ ), des charges vont s'accumuler de manière homogène à l'interface semi-conducteur/isolant par effet de polarisation du diélectrique. Quand la tension de grille est négative, il y aura une accumulation de trous. Au contraire, si  $V_g$  est positive, une accumulation d'électrons se formera (Figure 1.18.b). On parlera alors respectivement d'OFETs de type p et de type n. Dans notre cas, ce dernier est pris en exemple pour décrire les différents régimes de fonctionnement. Lorsqu'une seconde tension  $V_d$  est appliquée entre la source et le drain, les charges accumulées à l'interface diélectrique/semi-conducteur, sont alors mises en mouvement. Celles-ci sont injectées par la source et extraites par le drain. Deux modes de fonctionnement sont possibles suivant les valeurs des tensions  $V_g$  et  $V_d$  :

- Lorsque  $0 < V_d < V_g$ , les différences de potentiel entre  $V_g - V_s$  et  $V_g - V_d$  sont positives, induisant une accumulation d'électrons dans tout le canal conducteur. Néanmoins, la densité de charges n'est plus homogène sur toute la longueur de canal, compte tenu de la différence de potentiel entre  $V_d$  et  $V_s$  (Figure 1.18.c). La densité de charges dans le canal reste constante, et pour une charge injectée par la source, une autre sera extraite par le

drain. Il s'agit du régime linéaire. Le courant  $I_d$  est proportionnel à la tension  $V_d$  tel que :

$$I_{d,lin} = \frac{W}{L} \mu C_i (V_g - V_{th} - \frac{V_d}{2}) V_d \quad (1.2)$$

avec,  $L$  et  $W$  respectivement la longueur et la largeur du canal conducteur,  $C_i$  la capacité de l'isolant par unité de surface,  $\mu$  la mobilité des porteurs de charge et  $V_g$ ,  $V_d$  et  $V_{th}$  la tension de grille, de drain et de seuil du transistor.

- Lorsque  $V_d > V_g > 0$ , la différence de potentiel entre  $V_g$  et  $V_s$  reste positive, la densité de charges accumulées à la source reste donc inchangée. En revanche,  $V_g - V_d$  devient négative, créant une région de déplétion au niveau de l'électrode de drain. Le canal est dit pincé, et le transistor se trouve en régime de saturation (Figure 1.18.d). La zone de déplétion offre une forte résistance au passage du courant. Cependant, à l'aide d'un champ électrique, les charges peuvent la traverser par diffusion. Si la tension  $V_d$  augmente, la région de déplétion s'élargit mais la valeur du courant de drain  $I_d$  ne varie plus et suit la formule :

$$I_{d,sat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_g - V_{th})^2 \quad (1.3)$$

Les équations (1.2) et (1.3) proviennent du modèle de Sze [22], utilisées dans les transistors à effet de champ inorganiques. Elles ont été validées dans les années 90, pour décrire les régimes de fonctionnement des transistors organiques à effet de champ [23] [24].

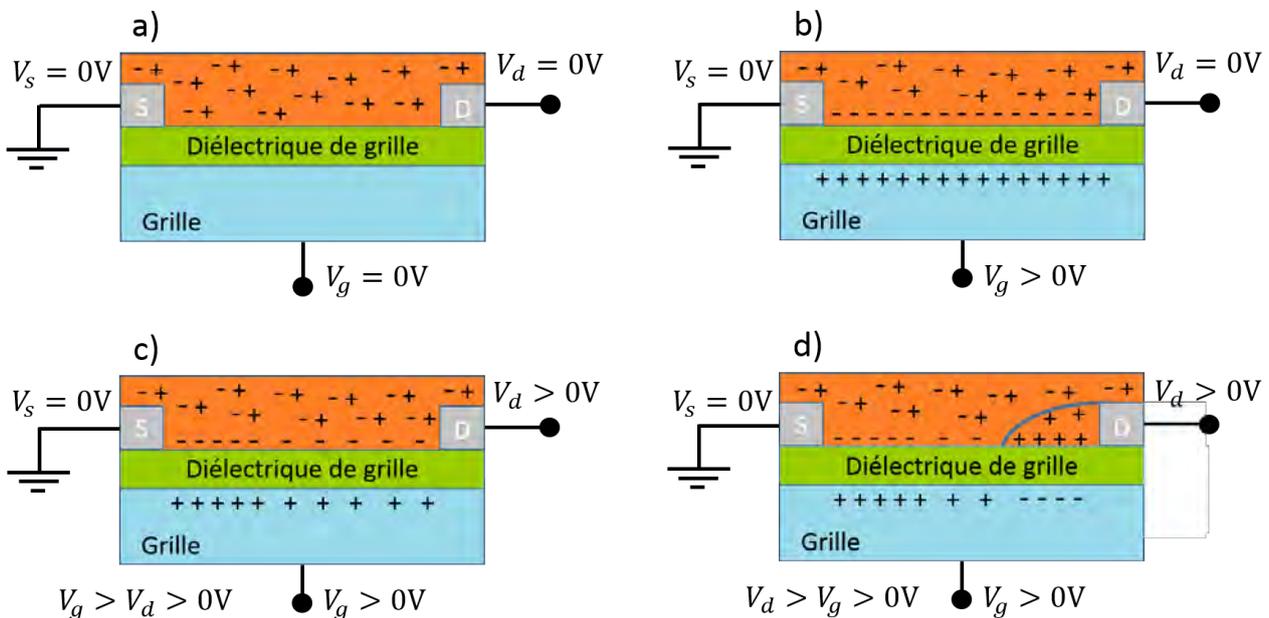


FIGURE 1.18 – Schéma des différents régimes d'un transistor à effet de champ de type n : a) transistor au repos, b) création d'un canal d'accumulation d'électrons, c) régime linéaire avec un canal d'accumulation d'électrons entre la source et le drain, d) régime de saturation avec l'apparition d'une zone de déplétion au niveau du drain.

### 1.2.3 Conditions d'injection de charges

Le contact entre les électrodes source et drain et le semi-conducteur organique doit être ohmique, pour avoir la meilleure injection de charges possible. Les niveaux d'énergie du métal (niveau de Fermi :  $E_F$ ) et du semi-conducteur organique (niveau HOMO et LUMO) doivent concorder, afin que les charges n'aient pas à franchir de barrière énergétique. De manière simplifiée, le niveau de Fermi du métal doit correspondre, au niveau LUMO pour une injection d'électrons, ou au niveau HOMO pour une injection de trous (Figure 1.19). En réalité, lors de la formation d'un contact, de nombreux paramètres comme le transfert de charges ou la formation de dipôles d'interface entrent en jeu, induisant des phénomènes de courbure de bande, pouvant améliorer ou dégrader le contact. Lorsque la barrière de potentiel entre le métal et le semi-conducteur est inférieure à 0,4 eV, il s'agit d'un contact ohmique. Au delà, il s'agit d'un contact Schottky. Les métaux couramment utilisés pour la réalisation des électrodes source et drain sont l'aluminium ou le calcium pour l'injection d'électrons, et l'or ou le platine pour l'injection de trous.

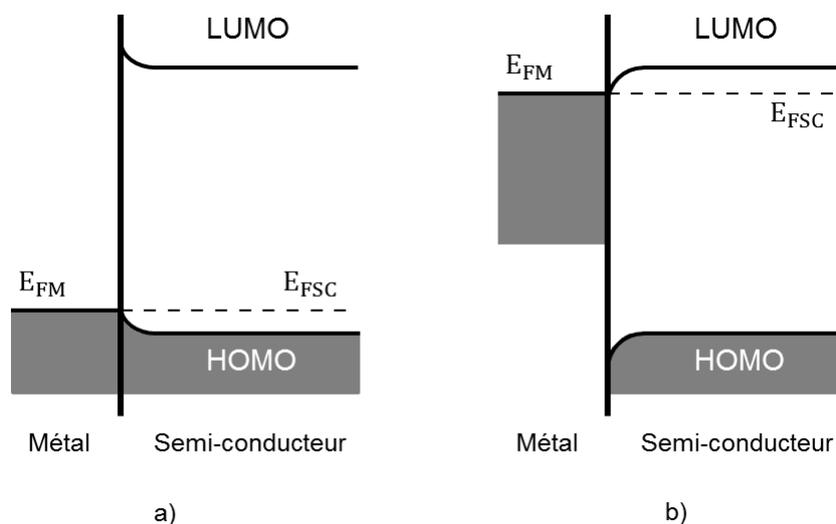


FIGURE 1.19 – Schéma d'alignement des niveaux énergétiques lors d'un contact métal/semi-conducteur a) de type p et b) de type n.  $E_{FM}$  et  $E_{FSC}$  représentent respectivement les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur.

## 1.2.4 Caractéristiques électriques des transistors

### 1.2.4.1 Courbe de sortie

La courbe de sortie est une caractérisation classique d'un OFET. Elle correspond à la variation du courant de drain en fonction de la tension de drain pour différentes tensions de grille appliquées. La Figure 1.20 montre un exemple de courbe de sortie, obtenue au cours de nos travaux, pour un OFET de type n. Sur cette courbe, les régimes linéaires et saturés peuvent être distingués et ainsi valider le fonctionnement du transistor.

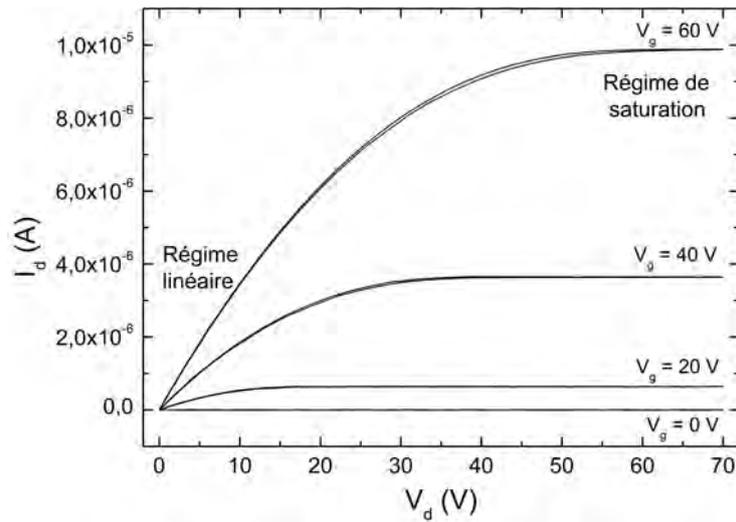


FIGURE 1.20 – Caractéristiques de sortie d'un OFET de type n.

### 1.2.4.2 Courbe de transfert

Cette courbe indique l'évolution du courant de drain en fonction de la tension de grille appliquée à tension de drain constante. Cette caractérisation peut être effectuée dans le régime linéaire ou dans le régime de saturation. Les courbes de transfert comprennent trois zones, visibles sur la Figure 1.21, correspondantes à un OFET de type n. Lorsque  $V_g$  est négatif (zone 1), le courant est faible et ne varie pas avec  $V_g$  : c'est le courant  $I_{OFF}$ . A une certaine valeur de  $V_g$  plus faible, les électrons commencent à s'accumuler en créant, entre le source et le drain, un canal conducteur. La forme de la courbe de transfert dépend directement de la structure électronique du semi-conducteur organique, ainsi que de la forme de sa densité d'états électroniques. Les pièges situés en milieu de gap, en général peu nombreux, sont remplis en premier. Puis dans le cas d'un semi-conducteur de type n, la queue de bande de la LUMO est remplie. Du fait de son allure exponentielle, une petite variation de  $V_g$  entraîne une grande variation de la densité d'électrons mobiles dans le matériau, et donc, du courant de drain (zone 2). Pour des valeurs de  $V_g$  fortement positives, les niveaux énergétiques remplis se situent vers le centre de la gaussienne de la DOS. Le courant de drain croît linéairement, se traduisant par une saturation dans le cas d'une courbe tracée en échelle logarithmique (zone 3). A partir de la courbe de transfert, les paramètres clés du transistor peuvent être obtenus, comme la tension de seuil, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$ , la valeur de la mobilité en régime linéaire et en régime de saturation, et la pente sous le seuil. Ces paramètres sont détaillés dans la partie suivante.

### 1.2.5 Définition et extraction des paramètres du transistor

Les paramètres d'un transistor permettent de définir ses performances. Afin de pouvoir les comparer avec la littérature, une norme de tests électriques et d'extraction des paramètres a été mise en place et publiée par l'IEEE : "Test methods for the characterization of organic transistors and materials" [25].

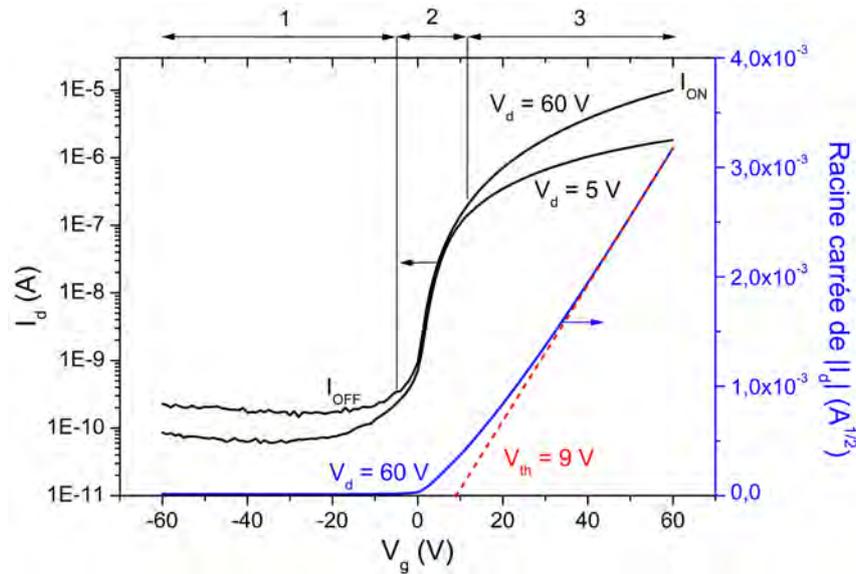


FIGURE 1.21 – Caractéristiques de transfert d'un OFET de type n dans le régime linéaire ( $V_d = 5$  V) et dans le régime de saturation ( $V_d = 60$  V). Les courants aux états ON et OFF sont choisis pour un seul régime. La courbe en bleu correspond à la racine carrée du courant de drain en fonction de la tension de grille.

### 1.2.5.1 La mobilité des porteurs de charge dans le canal conducteur

La mobilité des porteurs de charge dans le canal conducteur est un paramètre clé pour définir les performances d'un transistor organique. Par définition, elle correspond à la facilité avec laquelle les porteurs de charges (trous ou électrons) vont pouvoir se déplacer dans le canal conducteur du transistor sous l'effet d'un champ électrique. Cette grandeur est extraite lors du fonctionnement d'un transistor et ne désigne donc pas la mobilité intrinsèque du semi-conducteur. En effet, plusieurs facteurs extrinsèques, dont la qualité de l'interface diélectrique/semi-conducteur ainsi que la résistance des contacts source/drain, font varier cette mobilité. L'influence de ces facteurs sera détaillée dans le chapitre 2. Par soucis de simplification d'écriture, la mobilité des porteurs de charge dans le canal conducteur sera dorénavant nommée, "mobilité". Deux mobilités sont distinguées, une pour le régime linéaire, et une autre pour le régime de saturation. En effet, la valeur de la mobilité varie en fonction de la tension de grille et peut donner des écarts d'environ 10 à 30 % suivant le régime de fonctionnement de l'OFET. Dans le régime linéaire, il suffit de tracer la courbe de transfert, puis de calculer la transconductance  $g_m$ , définie telle que :

$$g_m = \frac{\partial I_d}{\partial V_g} = \frac{WC_i \mu V_d}{L} \quad (1.4)$$

On peut en déduire la mobilité linéaire  $\mu_{lin}$  :

$$\mu_{lin} = \frac{g_m L}{WC_i V_d} \quad (1.5)$$

Dans le régime de saturation, la mobilité  $\mu_{sat}$  est calculée à partir de la pente de la courbe

$\sqrt{I_d} = f(V_g)$ . On peut en déduire de l'expression (1.3) la mobilité  $\mu_{sat}$  :

$$\mu_{sat} = \frac{2L \left( \frac{\partial \sqrt{I_d}}{\partial V_g} \right)^2}{WC_i} \quad (1.6)$$

### 1.2.5.2 La tension de seuil

Dans les MOSFETs à base de matériaux inorganiques, la tension de seuil  $V_{th}$  a d'abord permis de définir la tension nécessaire pour que le canal de conduction passe en régime d'inversion [22]. Or, un OFET fonctionne essentiellement en régime d'accumulation de charges et la tension de seuil devrait donc être nulle. Il s'avère que toutes les charges injectées ne sont pas mobiles et ne contribuent pas toutes au courant. La présence de défauts à l'interface semi-conducteur/isolant introduisent des niveaux énergétiques pièges, qui vont capturer les charges lors de leur transport. Ces pièges doivent être remplis afin que les charges supplémentaires injectées puissent être mobiles. Cela correspond à une tension de seuil minimale ( $V_{th}$ ), qui doit être appliquée à la grille, pour qu'un canal conducteur commence à se former. Il a été démontré, par Dodabalapur *et al.* [26], que le canal conducteur a une très faible épaisseur (de l'ordre de quelques nanomètres), et se situe dans les premières monocouches du semi-conducteur, proche de l'interface semi-conducteur/isolant. Cette interface a un rôle très important dans les performances d'un transistor, et sera traitée en détails dans le chapitre 2. La tension de seuil est extraite en traçant la courbe  $\sqrt{I_d} = f(V_g)$  en régime saturé. Il s'agit de l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses représentant la tension de grille (voir Figure 1.21).

### 1.2.5.3 Le rapport $I_{ON}/I_{OFF}$

Le ratio  $I_{ON}/I_{OFF}$  correspond au rapport des courants de drain dans l'état passant  $I_{ON}$  et dans l'état bloqué  $I_{OFF}$  du transistor.  $I_{ON}$  désigne le courant de drain dans le régime de saturation à une tension  $V_g$  donnée. Il est directement relié à la mobilité.  $I_{OFF}$  représente le courant existant en l'absence de canal conducteur. Idéalement nul, il est composé du courant résiduel circulant dans le semi-conducteur entre la source et le drain, ainsi que du courant de fuite à travers le diélectrique. Ce courant est un indicateur de la qualité des interfaces et de la pureté des matériaux. Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est donc un paramètre essentiel des performances d'un dispositif. Le but est de le maximiser en ayant un  $I_{OFF}$  le plus faible possible, et un  $I_{ON}$  élevé. Ces courants sont extraits en traçant la courbe de transfert avec l'axe des ordonnées (correspondant au courant de drain) en échelle logarithmique, et, pour une tension de drain  $V_d$  fixée (Figure 1.21).

### 1.2.5.4 La résistance des contacts

Dans les transistors organiques, la résistance des contacts caractérise la qualité de l'interface entre le semi-conducteur et les électrodes source/drain. Elle indique également l'efficacité d'injection des porteurs de charge dans la couche semi-conducteur. Ces résistances sont dues

à la formation d'une zone à forte résistivité lors de la réalisation des contacts source et drain. Plusieurs méthodes ont été proposées pour obtenir la résistance des contacts dans les OFETs [27]. Dans notre projet, la résistance des contacts a été déterminée en utilisant la méthode de la ligne de transfert (Transfert Line Method : TLM). Cette méthode de mesure a été initialement développée pour les transistors inorganiques à base de silicium amorphe [28]. Depuis, elle est utilisée pour extraire la résistance de contacts dans les transistors organiques [29][30]. Dans le cadre de la TLM, la résistance totale du composant est considérée comme la somme de trois résistances en série, et suit l'équation suivante [28] :

$$R_{totale} = \frac{V_d}{I_d} = R_d + R_s + R_{canal}(L) = R_c + \frac{L}{WC_{lin}(V_g - V_{th})} \quad (1.7)$$

Dans cette relation,  $R_c=R_d+R_s$  représentent les résistances de contact au niveau des électrodes source et drain, et  $R_{canal}$  indique la résistance du canal semi-conducteur. La méthode de la ligne de transfert ne permet donc pas de différencier la résistance de la source de celle du drain. Cette équation suppose que la résistance de canal varie linéairement avec la longueur de canal et que la résistance  $R_c$  en est indépendante. La diminution de la longueur de canal induit donc une baisse de la valeur de la résistance du canal semi-conducteur. Pour une valeur de  $L$  faible, les résistances de contact ne sont plus négligeables devant celle du canal semi-conducteur, limitant ainsi les performances du transistor. En 2006, Gundlach *et al.* ont montré que les performances d'OFETs de structure bottom-contact et top-contact sont limitées par les résistances de contact, lorsque la longueur de canal des dispositifs est inférieure à  $10 \mu\text{m}$  [30].

La résistance totale est déterminée à partir des mesures expérimentales des caractéristiques de sortie en régime linéaire pour plusieurs tensions de grille, et pour différentes longueurs de canal. En traçant la résistance  $R_{totale}$  en fonction de  $L$ , des droites sont obtenues, dont l'ordonnée à l'origine donne la valeur de la résistance des contacts source et drain pour une valeur de  $V_g$  donnée. La Figure 1.22 représente un exemple d'extraction de la résistance des contacts.

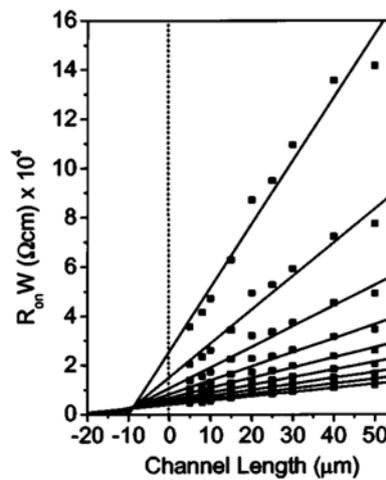


FIGURE 1.22 – Résistance totale  $R_{ON}$  (normalisée à la largeur du canal) en fonction de la longueur de canal pour des tensions de grille de  $-20$  à  $-100$  V. [29]

### 1.2.5.5 La pente sous le seuil

La pente sous le seuil ( $S$ ) renseigne sur la rapidité avec laquelle le transistor va passer de l'état ON à l'état OFF, indiquant par conséquent sa vitesse de commutation. Elle représente la variation du potentiel de grille à appliquer pour faire varier le courant de drain d'une décade. Ce paramètre est extrait de la courbe de transfert en échelle logarithmique, en calculant la pente maximum dans la partie linéaire de la courbe (zone 2 sur la Figure 1.21). Son expression est la suivante :

$$S = \frac{\partial V_g}{\partial(\log I_d)} \quad (1.8)$$

Elle est exprimée en volts/décade. La pente sous le seuil peut également être reliée aux défauts présents dans le semi-conducteur et à l'interface avec l'isolant, indiquant la vitesse de remplissage de ces derniers [31]. Plus le nombre de pièges sera important, plus la pente sous le seuil sera faible.

### 1.2.6 Les structures du transistor organique

Il existe quatre différentes structures pour les transistors organiques selon le choix de l'empilement des couches durant le processus de fabrication. Celles-ci sont représentées sur la Figure 1.23 et dépendent de la localisation de la grille et des contacts source et drain. Si la grille est en dessous du semi-conducteur, il s'agira d'une configuration bottom-gate (Figures 1.23.a et 1.23.b), sinon on parlera de structure top-gate (Figures 1.23.c et 1.23.d). Le même raisonnement est valable avec les électrodes source et drain avec les deux configurations possibles, bottom-contact et top-contact.

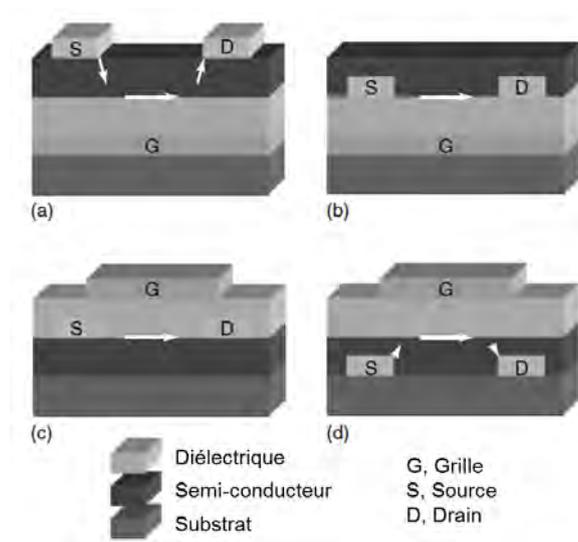


FIGURE 1.23 – Représentation des différentes structures d'un OFET : (a) top-contact, bottom-gate ; (b) bottom-contact, bottom-gate ; (c) top-contact, top-gate ; (d) bottom-contact, top-gate. Les flèches blanches représentent le parcours des charges dans le semi-conducteur. [7]

Les structures utilisées pour les premiers transistors étaient de type bottom-contact, compte tenu des techniques de dépôt des semi-conducteurs organiques présentes dans les années 1980. Dans cette structure, le semi-conducteur organique est déposé en dernier et ne subit donc pas de détérioration par des dépôts ultérieurs, susceptibles de générer des défauts. Plus récemment, de nouvelles techniques de dépôt de matériaux organiques et de la grille (sérigraphie et jet d'encre) ont été développées, permettant de réaliser des structures top-gate. Dans cette configuration, le semi-conducteur est alors protégé par le diélectrique et la grille. Néanmoins, les structures bottom-gate restent actuellement les plus utilisées.

La structure influence également les performances du transistor. Necliudov *et al.* ont démontré, qu'une configuration top-contact ne montre pas de non linéarités pour de faibles tensions de drain, en raison de résistances de contact plus faibles par rapport à une structure bottom-contact [32]. Les mobilités obtenues dans cette première configuration sont souvent plus importantes, pouvant s'expliquer par une meilleure qualité du film semi-conducteur, puisqu'étant déposé sur une surface sans électrodes. Tous ces arguments ont amené à utiliser pour ce projet une structure bottom-gate top-contact, pour l'ensemble des dispositifs réalisés.

### 1.2.7 Les applications

Le champ d'applications des transistors organiques est large. Ils sont très utilisés comme interrupteurs dans les circuits intégrés. Il est ainsi possible de réaliser des inverseurs [33], diverses portes logiques ainsi que des dispositifs plus complexes [34]. Dans le domaine de l'affichage, ces transistors sont placés en amont comme contrôleur de l'affichage des pixels dans les dispositifs à matrice active [35]. Les transistors organiques ont également permis de développer une large gamme de capteurs, capables de mesurer des taux de pression, de gaz, d'humidité, de pH et d'ADN [36][37]. Dans la société moderne, les éléments de mémoire tiennent une place importante. De nombreuses recherches ont alors été effectuées concernant les OFETs à effet mémoire [37]. Le principe est de moduler les charges piégées dans la couche diélectrique ou à l'interface isolant/semi-conducteur. Une autre catégorie d'applications concerne les photo-transistors [37]. Ces derniers réagissent à la lumière en laissant passer un courant dépendant de l'intensité lumineuse. Ils ont l'avantage d'être beaucoup plus sensibles qu'une photo-diode. De plus, les photo-transistors peuvent être facilement intégrés dans des circuits électroniques en raison de leur structure transistor. Plus récemment, des équipes de recherche ont développé des transistors capables d'émettre de la lumière. Ces dispositifs sont nommés OLET (Organic Light Emitting Transistors). Ils ressemblent fortement à une diode électroluminescente organique à ceci près, qu'ils intègrent également la fonction classique d'interrupteur. Les OLETs sont détaillés dans la partie suivante, avec la description de leur fonctionnement, accompagnée d'un état de l'art.

## 1.3 Le transistor organique émetteur de lumière

### 1.3.1 Introduction

Les recherches en électronique organique se sont toujours concentrées sur le développement de composants équivalents à ceux déjà existants en électronique inorganique, comme les transistors à effet de champ (FET), les diodes électroluminescentes (LED) et les cellules photovoltaïques (PVC). Actuellement, les performances obtenues avec des semi-conducteurs organiques concurrencent les matériaux inorganiques, comme le silicium amorphe utilisé dans les transistors inorganiques. De plus, les composants réalisés avec les matériaux organiques ont l'avantage d'une fabrication moins complexe et moins coûteuse. Néanmoins, l'électronique organique n'a pas pour but de remplacer toutes les technologies inorganiques arrivées à maturation, mais plutôt de développer d'autres applications encore méconnues.

Le transistor organique émetteur de lumière (OLET) en est un exemple, puisqu'il montre des fonctionnalités d'interrupteur et d'émission de lumière pas encore réalisées par les composants inorganiques traditionnels. Cette application est prometteuse pour les écrans utilisant la technologie de matrice active à diodes électroluminescentes organiques (AMOLED) afin de réaliser des pixels<sup>2</sup>. Le design le plus simple pour faire un pixel avec une technologie AMOLED comprend une OLED, une capacité et deux transistors, comme représenté sur la Figure 1.24 [38][39].

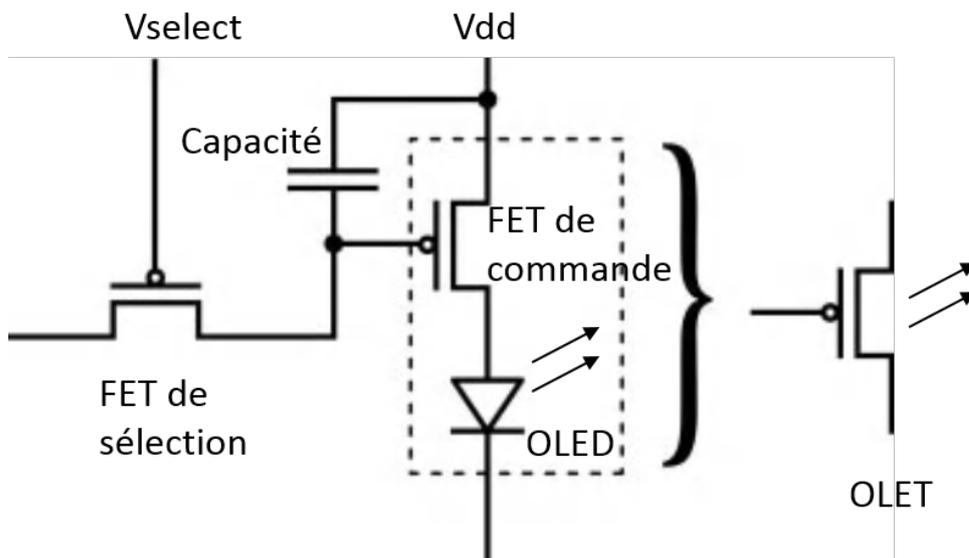


FIGURE 1.24 – Représentation schématique d'un pixel dans une technologie AMOLED et d'un transistor organique émetteur de lumière.

Durant un cycle, le transistor de sélection est allumé, et la tension correspondant à la luminosité désirée est stockée dans la capacité. Pendant le cycle de commande, le transistor de sélection est éteint, et celui de commande est allumé, afin d'alimenter l'OLED et d'allumer

2. Un pixel est le plus petit élément d'une surface d'affichage (écran, téléviseur) auquel on peut associer une couleur ou un niveau de gris.

le pixel. Le nombre de composants et de connexions est important pour réaliser un pixel. Le transistor organique émetteur de lumière remplace le transistor de commande et l'OLED, permettant de réduire les interconnexions et les étapes de fabrication. Une structure de ce type avec l'utilisation d'un OLET a été réalisée par Nakamura *et al.* sur substrat flexible en 2008. [35].

L'idée de réaliser un transistor émetteur de lumière a été proposée pour la première fois dans les années 80, après avoir observé un transport de charges ambipolaire dans un transistor à effet de champ en silicium [40] [41]. Cependant, le silicium n'est pas adapté pour une émission de lumière, principalement à cause de son gap indirect et de son très faible taux de recombinaisons radiatives. Une solution à ce problème est d'utiliser une couche très mince de silicium [42] ou des nanocristaux de silicium [43]. Le facteur limitant dans ces composants est une injection de charges inefficace. Une autre approche consiste à réaliser une hétérojonction avec des matériaux inorganiques à gap direct de type InGaP/GaAs et AlGaInP/InGaP [44] [45]. Ces transistors émettent respectivement dans le proche infrarouge et le visible. Cependant, le procédé de fabrication par épitaxie est complexe et extrêmement coûteux pour de larges surfaces, empêchant leur utilisation dans les écrans.

Les semi-conducteurs organiques représentent donc le parfait candidat pour les OLETs. Ils peuvent être utilisés sur de larges surfaces et sur substrats flexibles. De plus, le transport de charges dans ce type de matériau a été amélioré, et beaucoup d'entre eux ont la faculté d'émettre de la lumière, permettant de couvrir tout le spectre du visible.

### 1.3.2 Le transistor organique émetteur de lumière unipolaire

Le premier OLET rapporté dans la littérature a été réalisé par Hepp *et al.* en 2003 [46]. Il s'agit d'un OFET de type p fonctionnant en mode unipolaire, c'est à dire que seul le transport de trous a lieu dans la couche de tétracène (Figure 1.25.a). Pour qu'une émission de lumière ait lieu, une recombinaison entre un électron et un trou est nécessaire. Celle-ci fut inattendue dans ce type de transistor, puisqu'une injection d'électrons avec des électrodes source et drain en or est extrêmement difficile. En effet, si on tient compte des niveaux énergétiques de l'or et du tétracène, tracés sur la Figure 1.25.c, la barrière de potentiel des électrons est très grande (2,7 eV). Néanmoins, lors de l'application de tensions très élevées, les électrons sont injectés par effet tunnel, comme suggéré par Santato *et al.* [47]. Les trous et les électrons se recombinent, induisant l'émission de lumière verte, visible sur la Figure 1.25.b. L'accomplissement est grand, mais les performances en terme de luminescence d'un tel dispositif sont bien loin de celles des OLEDs.

A partir de là, de nombreuses recherches ont été effectuées en changeant les matériaux des électrodes, afin d'adapter les niveaux énergétiques, pour une meilleure injection d'électrons. Les métaux principalement utilisés sont l'aluminium, le magnésium et le calcium. Bien que l'injection soit adaptée, l'émission reste localisée au niveau du drain car les électrons sont piégés dans le semi-conducteur organique et à la surface du diélectrique.

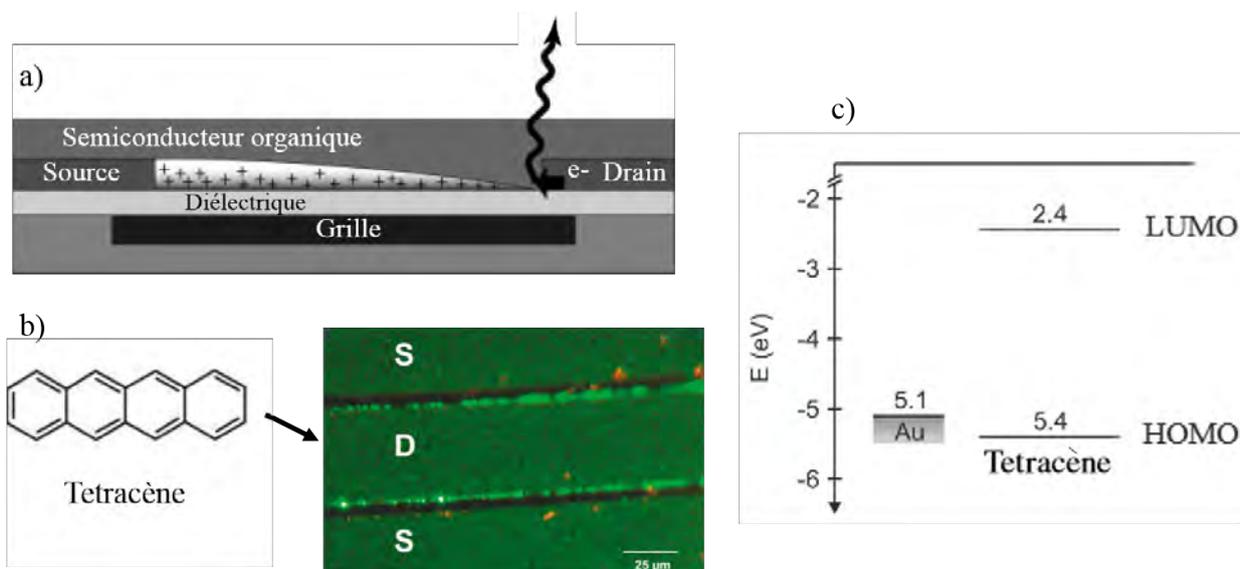


FIGURE 1.25 – a) Structure du premier transistor organique émetteur de lumière et représentation de l'émission de lumière, b) image optique de l'électroluminescence du tétracène au niveau de l'électrode drain, c) diagramme des niveaux d'énergie (HOMO et LUMO) du tétracène et du niveau de Fermi de l'or. [46]

En parallèle, Swensen *et al.* proposent pour la première fois un OLET avec des électrodes source et drain asymétriques [48]. L'or et l'aluminium étant respectivement utilisés pour l'électrode source et drain. Le but étant toujours de diminuer la barrière de potentiel des électrons pour une meilleure injection. Cependant, dans ce dispositif, l'émission de lumière est limitée par l'injection des électrons depuis l'aluminium et la mobilité de ceux-ci dans le semi-conducteur organique "SuperYellow". En 2008, Namdas *et al.* améliorent l'efficacité de ce type d'OLET unipolaire avec des électrodes asymétriques en proposant du calcium comme électrode de drain [49]. Ils reportent une luminosité maximale de  $310 \text{ cd.m}^{-2}$  et un rendement quantique externe de 0,5 %. Un autre moyen pour améliorer les performances est de réduire la longueur de canal du transistor afin d'augmenter le courant de drain. Oyamada *et al.* ont reporté un rendement quantique externe de 0,8 % avec une longueur de canal inférieure à 1 micromètre et en utilisant un alliage de Mg/Al pour le drain [50]. Néanmoins dans ce type de transistor unipolaire, les performances sont toujours limitées par l'injection et l'accumulation d'électrons dans le canal conducteur.

### 1.3.3 Le transistor organique émetteur de lumière ambipolaire

#### 1.3.3.1 Description du régime ambipolaire

Un transistor ambipolaire possède la caractéristique principale de pouvoir transporter à la fois des trous et des électrons suivant la valeur des tensions appliquées. En comptant l'accumulation de trous et d'électrons dans des transistors unipolaires de type p et n respectivement, il s'agit d'un troisième régime de fonctionnement distinct. Dans ce dernier, il existe une zone d'accumulation de trous et une zone d'accumulation d'électrons dans le canal conducteur, pouvant

être en série ou en parallèle, suivant la géométrie du transistor. Toutes les géométries seront présentées dans les prochaines sous-parties. Les caractéristiques courant-tension de ce type de transistor sont représentées sur la Figure 1.26. La courbe de transfert est caractérisée par une forme en "V" où les trois régimes de fonctionnement cohabitent. La courbe de sortie montre une forme quadratique du courant pour de basse tension de grille et haute tension drain-source, et une forme "classique" avec un régime linéaire et saturé pour des tensions de grille plus élevées.

Prenons un transistor ambipolaire avec des tensions de seuil  $V_{th,e}$  et  $V_{th,h}$ , respectivement pour les électrons et les trous. La source est à la masse ( $V_s = 0$ ) et le potentiel appliqué au drain est positif. En appliquant une tension de grille positive supérieur à  $V_{th,e}$ , une injection d'électrons de la source vers le drain va se produire, comme dans tout OFET unipolaire de type n. Dans le cas où  $V_g < V_d$ , le potentiel de la grille devient négatif. Cela n'a pas d'impact pour un transistor unipolaire, mais dans un transistor ambipolaire, le drain a la capacité d'injecter des trous, puisqu'une tension négative est appliquée sur la grille. Si cette différence de potentiel devient plus négative que la tension de seuil des trous ( $V_g - V_d \leq V_{th,h}$ ), les trous sont alors injectés par le drain et se déplacent dans le canal conducteur. Maintenant si  $V_g \leq V_{th,e}$ , le transistor se comportera comme un type p unipolaire. Pour des tensions  $V_g$  et  $V_d$  négatives, la source injecte alors des trous et le drain des électrons.

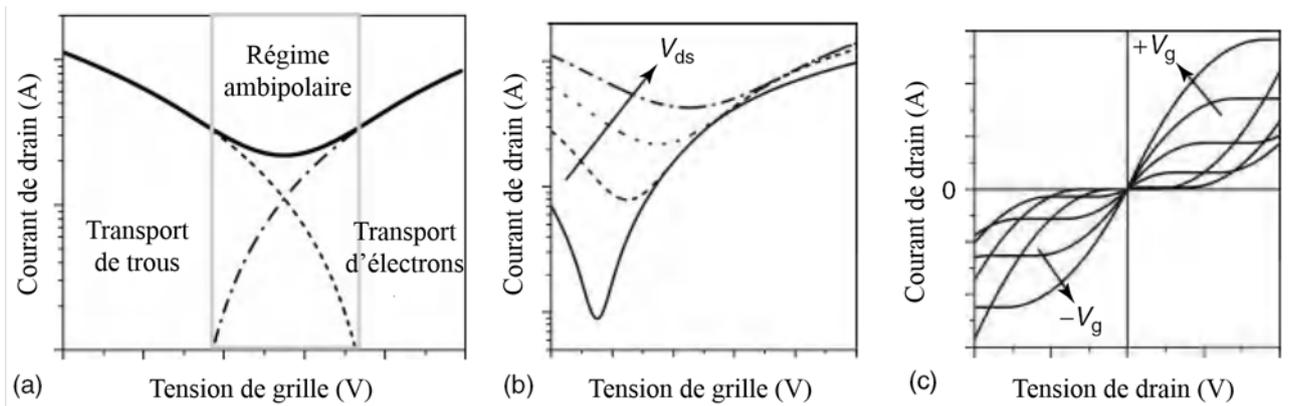


FIGURE 1.26 – a) Caractéristiques de transfert d'un transistor ambipolaire idéal. La zone ambipolaire est entourée en gris. Les courbes en pointillées correspondent au courant unipolaire des trous et des électrons, b) variation de la caractéristique de transfert pour plusieurs valeurs de  $V_{ds}$ , c) caractéristiques de sortie d'un transistor ambipolaire pour des tensions drain-source positive et négative. [7]

Pour résumer, voici les conditions des trois régimes de fonctionnement d'un transistor ambipolaire :

- si  $V_g \geq V_{th,e}$  et  $V_g - V_d > V_{th,h} \Rightarrow$  accumulation d'électrons,
- si  $V_g \geq V_{th,e}$  et  $V_g - V_d \leq V_{th,h} \Rightarrow$  transport ambipolaire,
- si  $V_g < V_{th,e}$  et  $V_g - V_d \leq V_{th,h} \Rightarrow$  accumulation de trous.

On remarque sur la Figure 1.26.b, que l'équilibre entre les courants d'électrons et de trous, dépend fortement de la tension drain-source appliquée. Il y a "pure ambipolarité" lorsque les courants sont égaux, c'est à dire aux alentours de  $V_g = \frac{1}{2}V_d$ . Dans le cas d'un OLET, le régime

ambipolaire est très intéressant puisque les trous et les électrons sont présents dans le canal conducteur, et la probabilité de recombinaisons radiatives est donc plus importante.

### 1.3.3.2 OLET ambipolaire multicouches

Le premier OLET fonctionnant en mode ambipolaire a été développé en 2004, par Rost *et al.* [51], en utilisant un mélange de deux semi-conducteurs organiques. Sa structure est représentée sur la Figure 1.27.a. Une co-évaporation de PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, un transporteur d'électrons, et de  $\alpha$ -T5, un transporteur de trous, a été faite pour réaliser le mélange. Ce dernier forme une hétérojonction en volume avec une répartition aléatoire des deux matériaux. Les charges se frayent alors un chemin dans le volume et l'émission de lumière se produit à l'interface entre les deux matériaux. Rost *et al.* reportent une mobilité proche pour les électrons et les trous, respectivement de  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V.s. Le transistor émet de la lumière lorsque l'accumulation d'électrons est prédominante, pour une tension de grille faible et une tension drain-source élevée. Le transport des charges dans un mélange est difficile car la couche organique comporte des agglomérats de type p et n. Il faut alors apporter aux charges une énergie plus importante pour les faire migrer, selon le mécanisme par saut, d'une molécule qui leur est favorable à une autre. Cet arrangement d'agglomérats tend à réduire le transport des charges au sein de la couche organique, limitant ainsi les performances du transistor. Il a été démontré que le mélange de semi-conducteur organique diminue significativement la mobilité des porteurs de charge dans le canal conducteur, par rapport à la valeur de mobilité intrinsèque des matériaux [51] [52]. De plus, l'hétérojonction en volume favorise la dissociation des charges après leur recombinaison, réduisant l'extraction de photons.



FIGURE 1.27 – a) Représentation schématique d'un OLET comportant un mélange de PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> et de  $\alpha$ -T5 [51]. b) Représentation schématique d'un OLET bicouche. [53]

Dinelli *et al.* proposent en 2006 une autre approche, en réalisant un OLET ambipolaire comportant deux couches de semi-conducteurs p et n, respectivement le (DH4T) et le PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, empilées l'une sur l'autre (Figure 1.27.b) [53]. Le but étant d'éviter les problèmes expliqués précédemment. Quand le PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> est déposé au dessus du DH4T, la mobilité des trous et des électrons est importante avec une valeur reportée de 0,03 cm<sup>2</sup>/V.s. Lorsque les matériaux sont inversés, la mobilité des trous chute en raison d'une croissance moins ordonnée du DH4T quand il est déposé sur le PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>. La surface d'interaction entre les trous et les électrons est moins grande par rapport à une hétérojonction en volume et se situe à

l'interface des deux matériaux. L'émission de lumière se produit donc à l'interface des deux couches organiques proche de l'électrode drain. Les mobilités sont importantes mais l'extraction des photons reste toujours limitée car l'émission est proche du drain. Des résultats similaires ont été obtenus avec un OLET bicouches de pentacène/PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> [54].

Un moyen d'améliorer les performances du transistor organique émetteur de lumière a été proposé par Capelli *et al.* en 2010 [55]. Leur composant comporte trois couches de semi-conducteurs organiques dont la structure est indiquée sur la Figure 1.28.a. Une première couche transporte les électrons (DFH-4T), une seconde transporte les trous (DH-4T) et une dernière, entre les deux autres, émet de la lumière. Cette structure tricouche a pour avantage de séparer physiquement les couches de transport de charges de la couche émissive. Très peu de charges se dissocient après avoir été recombinées. De plus, l'émission de lumière se produit loin des électrodes, contrairement aux OLETs décrits précédemment et aux OLEDs, permettant de réduire considérablement la perte des photons au niveau des électrodes. Enfin, ce nouveau dispositif présente une ambipolarité exemplaire, les courants de trous et d'électrons sont parfaitement équilibrés, et les charges se recombinent à mi-chemin entre les deux électrodes source et drain. Tous ces avantages permettent d'obtenir un rendement quantique externe (EQE) de 5%, contre 2,2% pour un dispositif OLED utilisant les mêmes matériaux organiques [55]. Cependant, la gamme en tension de fonctionnement ( $V_g$  et  $V_d$ ) de ce transistor est bien supérieure aux OLEDs et se situe entre 0 et 100 V.

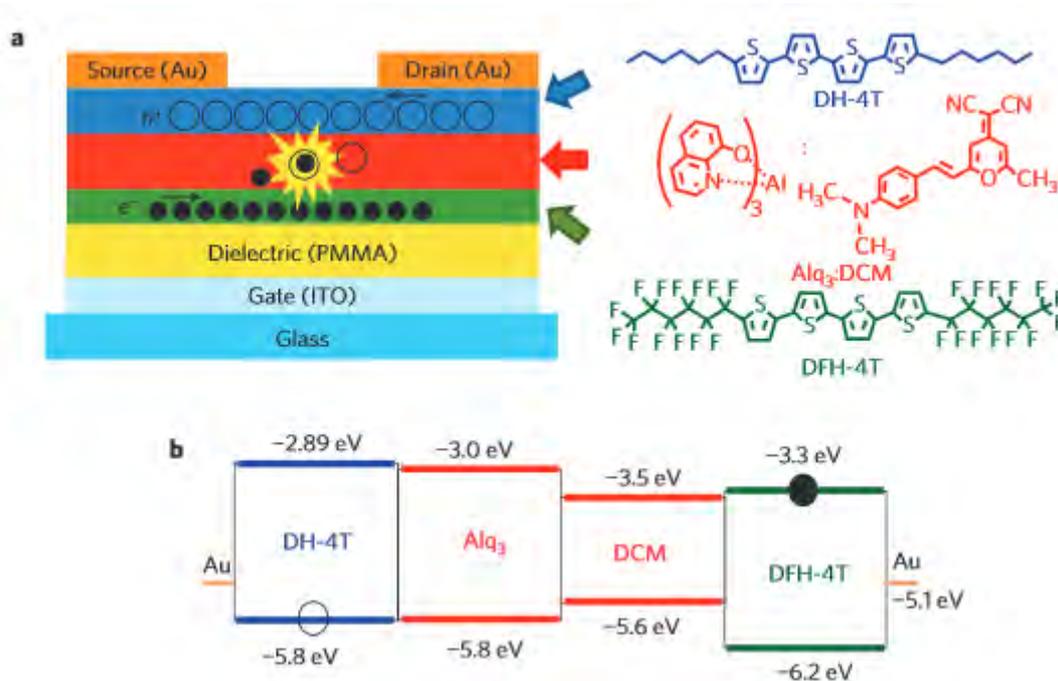


FIGURE 1.28 – a) Représentation schématique d'un transistor organique émetteur de lumière tricouche avec les structures chimiques des semi-conducteurs organiques. Les courants d'électrons et de trous ainsi que la zone d'émission de lumière sont indiqués. b) Diagramme d'énergie de la structure tricouche comportant la HOMO et la LUMO de chaque semi-conducteur et le niveau de Fermi de l'or. Les cercles pleins et vides correspondent respectivement aux électrons et aux trous. [55]

Très récemment, Soldano *et al.* ont réussi à réduire les tensions d'alimentation d'un OLET avec une structure tricouche de semi-conducteurs organiques de 100 à 20 V [56]. Pour cela, ils ont utilisé un matériau ferroélectrique à grande permittivité relative comme diélectrique de grille. Cette publication, de fort intérêt pour ce projet, sera détaillée dans la partie 2.2.3.2 page 57, dédiée aux diélectriques organiques.

### 1.3.3.3 Transport ambipolaire dans les semi-conducteurs organiques

Pour tous les OLETs ambipolaires décrits précédemment, deux semi-conducteurs organiques étaient nécessaires pour conduire les électrons et les trous. Mais est-il possible d'avoir un transport ambipolaire dans un seul semi-conducteur organique ? La première condition est d'avoir un matériau qui conduit à la fois les deux porteurs de charge. Des études théoriques ont démontré que la quasi-totalité des petites molécules et des polymères conjugués ont intrinsèquement la capacité de conduire aussi bien les électrons que les trous [57] [58]. En revanche, on remarque d'un point de vue expérimental, tant pour les transistors que pour les diodes électroluminescentes, que les semi-conducteurs organiques ont tendance à conduire préférentiellement un seul type de porteur, en raison d'impuretés (chimiques et physiques) présentes dans le matériau. Celles-ci agissent, suivant le matériau semi-conducteur, comme des pièges à trous ou à électrons. De plus, il est connu que les électrons sont plus facilement piégés dans ce type de matériau. Anthopoulos *et al.* ont montré que les semi-conducteurs avec une affinité électronique  $< 4$  eV sont instables et réagissent avec l'eau et l'oxygène [59], nécessitant une étude sous atmosphère inerte.

Un autre facteur à prendre en compte est le diélectrique de grille, qui a tendance à piéger les électrons. C'est le cas par exemple du  $\text{SiO}_2$  ou de certains isolants polaires. Cette partie sera approfondie en détails dans le chapitre 2.

Enfin, il faut pouvoir injecter les deux types de charge dans le canal conducteur. Les électrodes en or sont très utilisées pour injecter les trous car il s'agit d'un métal stable, et son niveau de Fermi est bien aligné avec le niveau HOMO de la plupart des matériaux organiques. En raison de leur large bande interdite, l'injection d'électrons avec des électrodes en or est difficile à cause d'une barrière de potentiel  $> 2$  eV. L'utilisation de semi-conducteurs organiques avec une affinité électronique  $> 4$  eV permet de réduire la barrière de potentiel, et donc d'injecter des électrons. Le calcium, le magnésium et l'aluminium restent plus favorables à une injection d'électrons mais sont sensibles aux conditions ambiantes.

### 1.3.3.4 OLET ambipolaire monocouche

Dans un OLET ambipolaire comportant un seul matériau semi-conducteur, les électrons et les trous sont respectivement injectés par les électrodes drain et source, et se recombinent à l'intérieur du canal conducteur. La position de la zone de recombinaison, visible sur la Figure 1.29, varie en fonction des tensions de grille et de drain. Dans le régime ambipolaire, et pour une longueur de canal suffisante, toutes les charges injectées se recombinent. L'efficacité d'électroluminescence de ce type de transistor dépend alors de l'efficacité de photoluminescence du

semi-conducteur organique, et de la capacité d'extraction des photons.

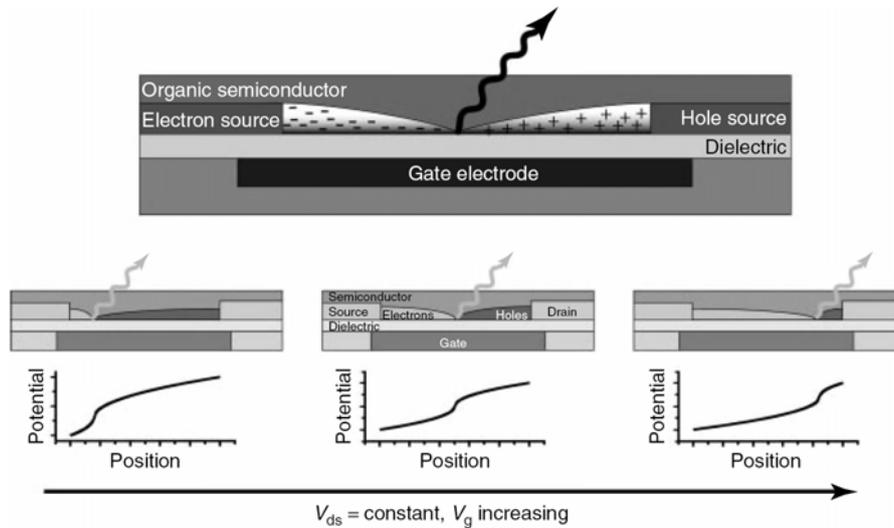


FIGURE 1.29 – Représentation schématique d'un transistor organique émetteur de lumière comportant un seul semi-conducteur organique. La répartition des charges et la zone de recombinaison sont représentées en fonction de la tension de grille. [7]

Un des tous premiers OLETs ambipolaires comportant un seul matériau organique a été réalisé par Swensen *et al.*, en utilisant des électrodes asymétriques d'aluminium et de calcium [60]. Cette approche, déjà validée pour les OLETs unipolaires, permet d'injecter les électrons plus efficacement. Un dérivé de poly(phénylène-vivylène) avec une large bande interdite émet dans le domaine du visible. La zone d'émission est mince et peut être déplacée en changeant les tensions d'alimentation. La même approche a été utilisée par Zaumseil *et al.* l'année suivante avec des électrodes en or et en calcium [61]. D'autres recherches, avec des films de pentacène [62] et des cristaux de rubrène [63], ont été menées avec succès.

L'injection des électrons dans ce type de transistor est le point clé à améliorer pour augmenter les performances du composant. Pour cela, Zaumseil *et al.* proposent en 2006 [64], un OLET avec une structure top-gate bottom-contact (Figure 1.30.a). Le but étant de diminuer la résistance des contacts afin d'améliorer l'injection. Ils utilisent des électrodes en or et un polymère conjugué (F8BT) qui a l'avantage d'avoir une bande interdite située au milieu du niveau de Fermi de l'or (Figure 1.30.b). Les électrons et les trous ont donc la même barrière de potentiel à franchir. Néanmoins, cette dernière reste élevée (1,3 eV) et les courbes de sortie révèlent des contacts non ohmiques pour les deux types de charges. Les mobilités reportées sont faibles ( $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) et le transistor émet une lumière verte. A basse tension, la zone d'émission apparaît proche de la source et se décale vers le drain en augmentant la tension de grille (Figure 1.30.c).

Gwinner *et al.* ont optimisé cette structure et reportent des performances jusqu'ici inégalées pour un OLET [65]. Le rendement quantique externe atteint 8,2% et la luminance est de 0,89 lm/W. La limite théorique d'un EQE de 0,8% pour ce type de transistor, publiés par Zaumseil *et al.*, a donc été largement dépassée [66]. Ce progrès vient de l'amélioration de la qualité de

l'interface métal/semi-conducteur, en raison de l'utilisation d'oxyde de zinc pour la réalisation des électrodes drain-source, permettant d'améliorer l'injection d'électrons. De plus, l'électrode de grille, réalisée en argent, permet d'avoir un effet de microcavité, réduisant la perte de photons. L'ajout d'une demi-sphère en verre améliore l'extraction des photons et le rendement quantique externe augmente jusqu'à 12,4 %, avec une efficacité lumineuse de 42,87 cd/A et une luminance de 1,37 lm/W. Il s'agit d'une alternative intéressante aux OLEDs même si pour l'instant les tensions de fonctionnement reste très élevées.

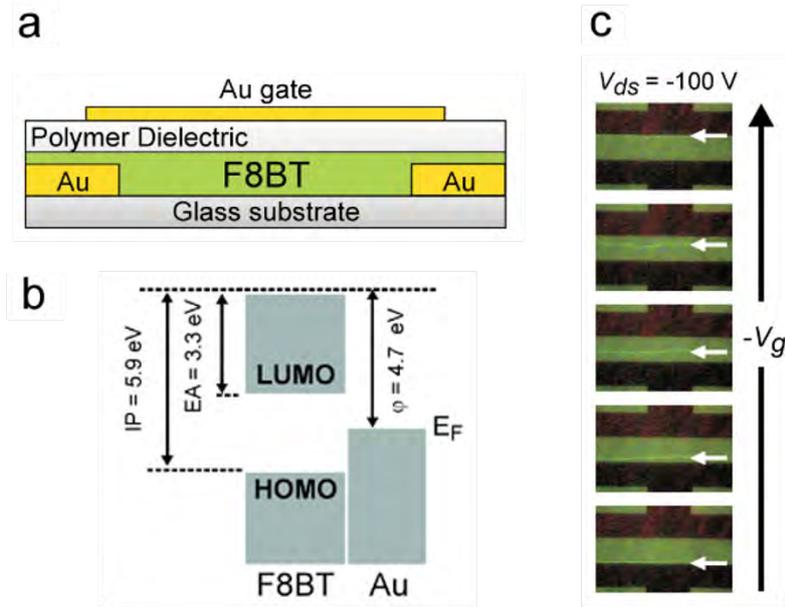


FIGURE 1.30 – a) Schéma de la structure du transistor organique émetteur de lumière, b) diagramme des niveaux d'énergie du F8BT avec la position de la HOMO et de la LUMO et du niveau de Fermi de l'or. IP = Potentiel d'ionisation, EA = Affinité électronique et  $\varphi$  = Travail de sortie. c) Images de la position de la zone d'émission de lumière en fonction de la tension de grille pour  $V_{ds} = -100$  V. [64]

## 1.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons rappelé la théorie concernant les semi-conducteurs organiques avec la description de la conductivité dans ces matériaux et des modèles de transport de charges existants. Après une courte introduction sur l'histoire des transistors organiques, nous nous sommes intéressés au principe de fonctionnement et aux caractéristiques électriques de ces composants. Toujours dans cette section, nous avons détaillé les principaux paramètres à extraire pour obtenir les performances des transistors. Enfin, un état de l'art a été fait sur les transistors organiques émetteurs de lumière. Ces derniers ont connu une importante croissance, en raison d'une forte activité de recherche. Deux structures de semi-conducteurs s'opposent dans ces dispositifs, monocouche et multicouches. La première est prometteuse depuis la découverte du transport ambipolaire dans des polymères conjugués, permettant de réduire les étapes de fa-

brication par rapport à une structure multicouches. De plus, les performances électriques entre les deux structures sont comparables. La seconde a rapidement permis d'obtenir d'excellentes performances électriques, concurrençant une OLED réalisée avec les mêmes matériaux, mais pour des tensions de fonctionnement très élevées. Cependant, la diminution très récente des tensions, de 100 à 20 V, est encourageante pour une future utilisation dans les circuits intégrés. La théorie concernant les diélectriques sera présentée dans le chapitre suivant, accompagné d'un état de l'art de leur utilisation dans les transistors organiques.

# Chapitre 2

## Théorie et état de l'art des diélectriques de grille

Le projet de thèse se concentre sur l'étude du diélectrique de grille des transistors organiques. Le chapitre ci-dessous est donc dédié à cette couche isolante. La première partie est consacrée à la théorie des diélectriques avec la présentation des mécanismes de polarisation dans ces matériaux et de la propriété de ferroélectricité. La deuxième partie met l'accent sur l'importance de la couche isolante dans les transistors organiques. Un état de l'art concernant les grandes catégories de diélectriques existantes est aussi proposé.

### 2.1 Théorie des diélectriques

#### 2.1.1 Définition

Les isolants, aussi appelés diélectriques, sont des matériaux ayant la caractéristique principale de ne pas laisser passer un courant lorsqu'ils sont soumis à une tension continue. Contrairement aux matériaux conducteurs, ils ont une résistivité très élevée, de  $10^8$  à  $10^{17}$   $\Omega.m$ , c'est à dire que leur résistance en courant continu est théoriquement infiniment grande. Il existe des isolants naturels comme le verre ou le caoutchouc et des isolants synthétiques comme les matières plastiques. Dans ce travail, la deuxième catégorie est étudiée et plus particulièrement les polymères plastiques. L'utilisation courante d'un isolant est d'assurer une séparation électrique entre des conducteurs portés à des potentiels différents, et de remplir la fonction de diélectrique d'un condensateur. Ce dernier est un composant électronique composé de deux électrodes conductrices, séparées par un isolant, ayant pour propriété de stocker des charges électriques. Dans le cas des transistors, la géométrie de la couche isolante est équivalente à celle d'un condensateur plan. La Figure 2.1.a représente un condensateur plan à vide. Sa capacité est :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (2.1)$$

où,  $\epsilon_0 = 8,85.10^{-12}$  F/m est la permittivité absolue du vide,  $S$  est la surface des armatures et  $e$  est l'épaisseur entre les deux armatures.

Si le condensateur est rempli par un diélectrique (Figure 2.1.b), sa capacité devient :

$$C = \epsilon_r C_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (2.2)$$

où,  $\epsilon_r$  est la permittivité relative définie par :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (2.3)$$

La permittivité relative est égale à 1 pour le vide et l'air et elle est supérieure à 1 pour les autres isolants. D'un point de vue physique, la permittivité relative d'un diélectrique représente l'intensité des mécanismes de polarisation dans le matériau.

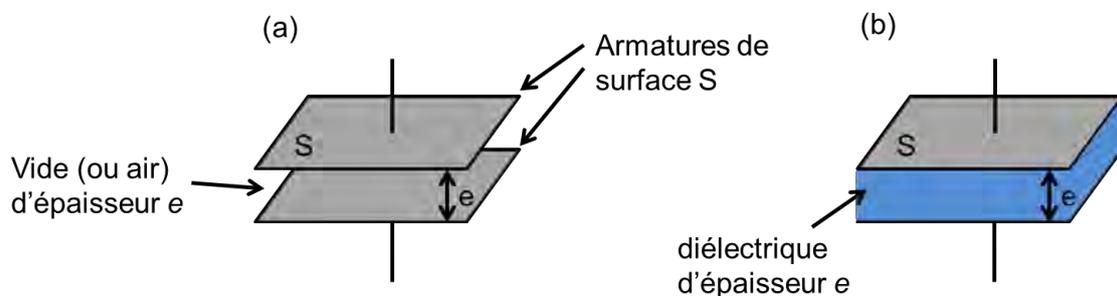


FIGURE 2.1 – Schéma d'un condensateur plan (a) à vide et (b) rempli par un diélectrique.

### 2.1.2 Description de la polarisation dans les diélectriques

Au chapitre précédent, les phénomènes physiques entraînant la conductivité électrique dans les matériaux  $\pi$ -conjugués ont été étudiés. Dans les diélectriques, très peu de charges libres permettent la circulation d'un courant électrique. Néanmoins, ces matériaux ne sont pas inertes électriquement. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les charges vibrent et peuvent se déplacer localement entraînant un courant de déplacement : il y a alors apparition d'une polarisation. Ce mécanisme de déformation de la répartition des charges électriques est à différencier du mécanisme de conduction. Durant la polarisation, les charges ne peuvent jamais quitter la molécule, alors que la conduction est le déplacement des charges sur de longues distances. De plus, dans les matériaux diélectriques, lorsque l'effet du champ électrique externe disparaît, les charges reviennent à leur position initiale, ce qui n'est pas le cas dans un processus de conduction. Il existe aussi un phénomène de conduction dans les matériaux isolants, principalement assuré par les impuretés présentes dans le matériau comme l'eau, pouvant fortement impacter les propriétés de l'isolant. Une étude de l'effet de l'humidité sur des diélectriques est menée dans la partie 4.2.1, page 102.

La polarisation est proportionnelle au champ électrique dans le cas d'un diélectrique isotrope<sup>1</sup> ou, quand l'intensité du champ électrique appliqué est faible. Le diélectrique est dit linéaire et la polarisation suit la relation :

$$P = \chi\epsilon_0 E \quad (2.4)$$

où,  $\chi$  est la susceptibilité électrique,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $E$  est le champ électrique.

Dans le cas d'un champ électrique plus intense, la polarisation ne peut plus être approximée par la relation 2.4 et n'est plus proportionnelle au champ électrique. La relation entre la polarisation et le champ électrique est plus complexe dans le cas des diélectriques non linéaires et ferroélectriques (Figure 2.2).

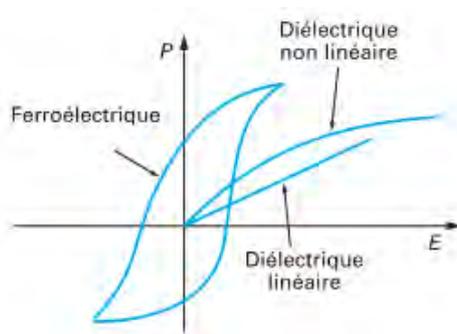


FIGURE 2.2 – Représentation de la variation de la polarisation en fonction du champ électrique pour des diélectriques linéaires, non linéaires et ferroélectriques. [67]

### 2.1.3 Polarité des liaisons chimiques

La polarité est une caractéristique importante des matériaux isolants puisqu'elle influe sur ses propriétés physiques et chimiques. Elle décrit la répartition des charges positives et négatives dans une liaison chimique. La polarité vient de la différence d'électronégativité entre les éléments chimiques de la liaison. L'électronégativité représente la capacité d'un atome à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique. Une échelle concernant cette caractéristique d'attraction a été créée par Linus Pauling. Les valeurs d'électronégativité des atomes les plus courants dans les matériaux organiques sont les suivantes : 2,2 pour l'hydrogène, 2,5 pour le carbone, 3 pour l'azote, 3,5 pour l'oxygène et 4 pour le fluor, l'élément le plus électronégatif. Si la différence d'électronégativité est nulle, le barycentre des charges positives coïncide avec celui des charges négatives et la liaison covalente est dite apolaire, cas des molécules diatomiques homonucléaires telles que  $H_2$ ,  $N_2$  ou  $Cl_2$ , et des molécules arrangées de façon symétrique. La molécule de trifluorure de bore possède 3 liaisons polaires bore-fluor mais ces liaisons sont arrangées de façon symétrique, faisant coïncider les barycentres des charges négatives et positives. Il en résulte un moment dipolaire nul et la molécule  $BF_3$  est apolaire.

1. Un diélectrique est dit isotrope si ces propriétés physiques ne varient pas en fonction de la direction d'observation. Les liquides et les solides amorphes sont souvent isotropes.

Dans le cas d'une liaison ou d'une molécule polaire, la répartition des charges ne se fait plus de façon équitable, en raison de la présence d'une différence d'électronégativité ou d'une dissymétrie structurale. L'atome le plus électronégatif possède une charge partielle négative ( $q^-$ ), alors que le moins électronégatif possède une charge partielle positive ( $q^+$ ). Il en résulte la formation d'un dipôle électrostatique. La molécule de chlorure d'hydrogène HCl, représentée sur la Figure 2.3, en est un exemple. Les liaisons polaires possèdent donc un moment dipolaire permanent, défini par :

$$\vec{\mu} = q \vec{d} \quad (2.5)$$

où,  $d$  est la distance séparant deux charges ponctuelles  $q^+$  et  $q^-$ . Le moment dipolaire est exprimé en coulombs mètres (C.m), et par facilité, il est généralement exprimé en debyes (D) avec comme facteur de conversion :  $1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ .

Il s'agit d'une grandeur vectorielle caractérisant la polarisation d'une liaison lorsque les atomes A et B de la liaison ont une différence d'électronégativité. Pour une molécule, le moment dipolaire permanent est la somme vectorielle des moments dipolaires permanents des liaisons de la molécule.

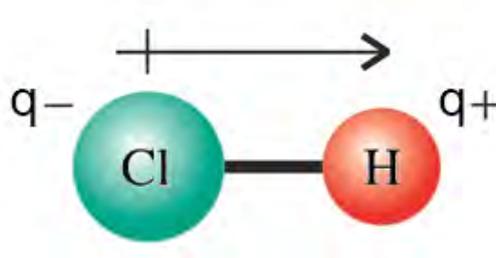


FIGURE 2.3 – Représentation de la molécule polaire HCl. Les charges partielles  $q^-$  et  $q^+$  sont indiquées pour chaque atome. Le moment dipolaire  $\vec{\mu}$  est indiqué par une flèche, dirigé par convention de l'extrémité négative vers l'extrémité positive du dipôle.

Ce mécanisme de polarité s'applique aussi dans les polymères utilisés comme diélectrique dans les transistors organiques. Le polyéthylène est apolaire (Figure 2.4.a) du fait de sa symétrie structurale. Si un atome d'hydrogène du polyéthylène est remplacé par un atome de fluor, la symétrie est détruite et le polymère devient polaire. Il s'agit du poly(fluoréthylène), représenté sur la Figure 2.4.b. Le poly(tétrafluoréthylène) possède des liaisons polaires C-F mais est apolaire car la symétrie est rétablie (Figure 2.4.c).

#### 2.1.4 Les types de polarisation

Nous avons vu précédemment, que la polarisation est le phénomène physique prédominant dans les matériaux diélectriques, lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique. Il en existe quatre types : électronique, atomique, d'orientation et interfaciale. La polarisation électronique est due au déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau sous l'action d'un champ électrique, donnant un dipôle induit (Figure 2.5.a). Cette polarisation s'observe jusqu'à des

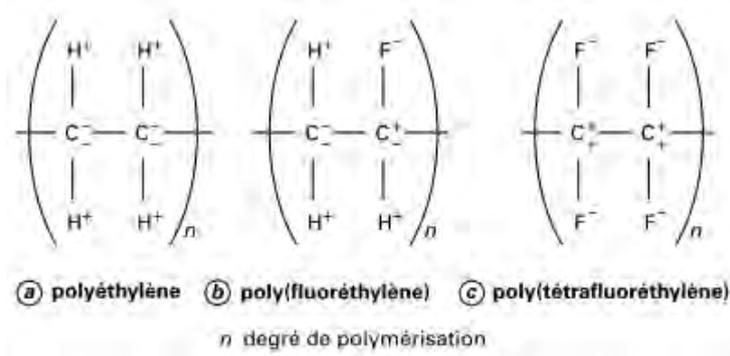


FIGURE 2.4 – Structure chimique du a) polyéthylène b) poly(fluoréthylène) et c) poly(tétrafluoréthylène). [68]

fréquences très élevées ( $10^{15}$  Hz) et peut se produire pendant une brève durée (de l'ordre de  $10^{-15}$  s). La polarisation atomique, quant à elle, correspond au déplacement d'atomes au sein d'une molécule (Figure 2.5.b). Les masses des atomes étant  $10^3$  à  $10^4$  plus élevées que celles des électrons, la polarisation cesse à des fréquences plus faibles (fréquence de coupure vers  $10^{12}$  Hz). La polarisation atomique s'ajoute à la polarisation électronique et fait augmenter la valeur de la permittivité relative du matériau. Ces deux polarisations ont beaucoup en commun puisqu'il s'agit de déplacements dans la direction du champ électrique. Ce sont des polarisations par déformation et non pas par rotation.

La polarisation d'orientation (ou de Debye) est spécifique aux diélectriques polaires ayant une dissymétrie structurale et donc un moment dipolaire permanent. Les dipôles du matériau s'orientent en fonction de la direction du champ électrique (Figure 2.5.c). Cette polarisation met plus de temps à s'établir (ou à disparaître) que les polarisations précédentes. En effet, le mouvement d'une molécule est plus long que celui d'un atome ou d'un électron, la polarisation d'orientation cesse donc au delà de  $10^5$  Hz. Dans le cas d'un champ électrique constant, la polarisation d'orientation n'atteint pas immédiatement sa valeur maximale et décroît, après coupure du champ, au bout d'un temps  $t$ . Elle suit la relation :

$$P = P_0 e^{-t/\tau} \quad (2.6)$$

où,  $\tau$  est le temps de relaxation et  $P_0$  est la polarisation induite par le champ électrique.

En absence de champ, les dipôles sont arrangés de manière aléatoire, de telle façon que la polarisation globale du matériau est quasiment nulle. La polarisation d'orientation est liée à l'agitation thermique des molécules et par conséquent influencée par la température.

La polarisation interfaciale apparaît dans les matériaux hétérogènes, cas du polyéthylène comprenant des phases cristallines et amorphes. Il y a donc apparition d'interfaces à l'intérieur du matériau. L'application d'un champ électrique fait apparaître une accumulation de charges à l'interface de ces deux phases (Figure 2.5.d). Cette polarisation se manifeste pour de basses fréquences ( $10^{-1}$  à  $10^2$  Hz).

L'influence de chaque polarisation sur les propriétés du diélectrique est représentée sur

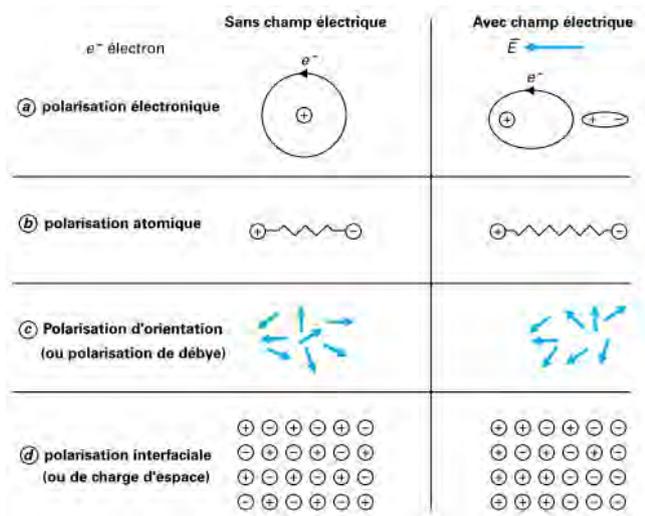


FIGURE 2.5 – Représentation des polarisations a) électronique b) atomique c) d'orientation et d) interfaciale. [68]

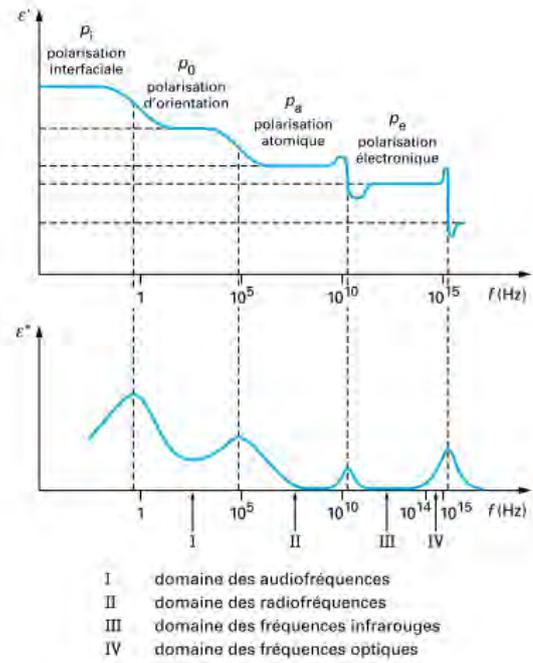


FIGURE 2.6 – Contribution des polarisations sur la permittivité relative  $\epsilon'$  et l'indice de pertes  $\epsilon''$ . [68]

la Figure 2.6. Chacune d'elles contribue à augmenter la valeur de la permittivité relative du matériau. Cependant, elles induisent des pertes par relaxation à leur fréquence de coupure, se traduisant par un pic sur la courbe d'indice de pertes. Physiquement, ces pertes diélectriques correspondent à des pertes par effet Joule suite à des frottements.

Les diélectriques apolaires sont de manière générale de bons isolants avec très peu de pertes. Leur permittivité relative est faible (<3) mais est peu dépendante de la fréquence et de la température. En revanche, dans les matériaux polaires, l'intensité des mécanismes de polarisation étant plus importante, leur permittivité relative est plus élevée (de 3 à 50), s'accompagnant par d'importantes pertes diélectriques. De plus, la constante diélectrique de ces matériaux varie en fonction de la fréquence et de la température, cas des matériaux ferroélectriques, présentés en détails dans la partie ci-dessous.

### 2.1.5 Ferroélectricité

Certains diélectriques polaires, ayant un fort moment dipolaire, possèdent la propriété d'avoir une polarisation électrique spontanée (ou rémanente) en l'absence de champ électrique. Ce phénomène physique est nommé ferroélectricité, par analogie avec le ferromagnétisme pour les matériaux ayant une aimantation permanente. La polarisation peut être inversée en appliquant un champ électrique supérieur à une valeur seuil, appelé champ coercitif  $E_c$ . Les matériaux ferroélectriques se caractérisent par leur cycle d'hystérésis, traduisant la réponse non linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Un cycle typique est représenté

sur la Figure 2.7.a et la polarisation suit la formule 2.7.

$$P(E) = P_r + \chi\epsilon_0 E \quad (2.7)$$

où,  $P_r$  est la polarisation rémanente,  $\chi$  est la susceptibilité électrique du diélectrique,  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide et  $E$  le champ appliqué.

Pour être plus précis, ces matériaux comportent des dipôles permanents associés à chaque monomère [69]. La polarisation apparaît donc spontanément à l'échelle microscopique et se forment alors des domaines ferroélectriques, définissant les régions du matériau possédant une polarisation homogène (Figure 2.7.b). Cependant, ces régions polarisées ont une orientation aléatoire les unes par rapport aux autres, de telle façon que leur somme rend le matériau non polarisé. L'application d'un champ électrique supérieur à  $E_c$  est nécessaire pour obtenir une polarisation à l'échelle macroscopique, et les dipôles s'orientent suivant la valeur du champ. Ceci est résumé sur la Figure 2.7.a.

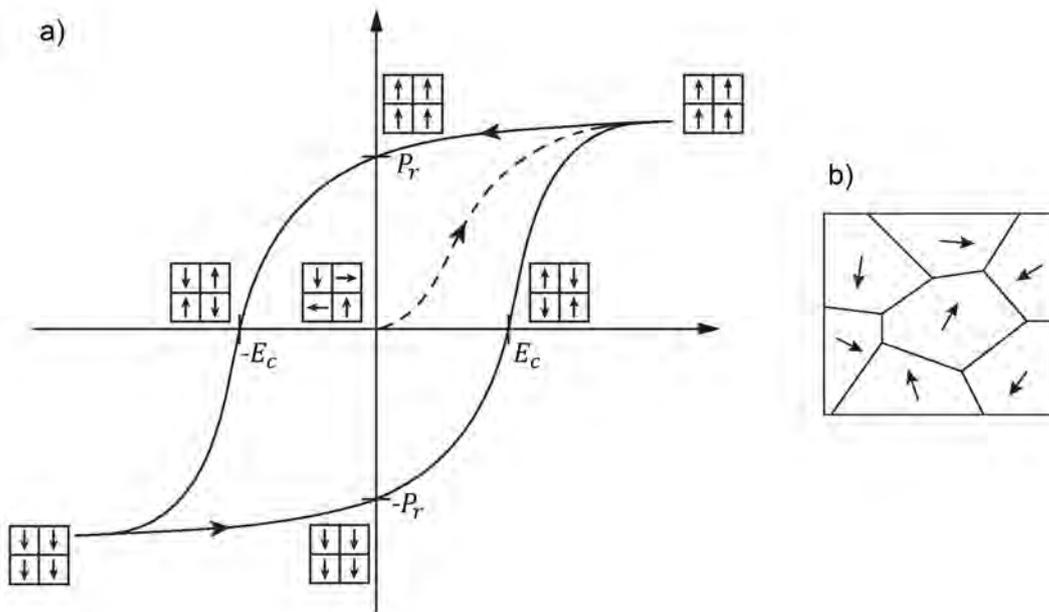


FIGURE 2.7 – a) Cycle d'hystérésis montrant l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour une température  $T < T_c$ . Le tracé en pointillés correspond à la première polarisation. La polarisation des domaines ferroélectriques est indiquée pour les valeurs clés du cycle d'hystérésis.  $P_r$  : polarisation rémanente lorsque le champ électrique est nul ;  $E_c$  : champ coercitif correspondant au champ électrique nécessaire au renversement de la polarisation b) Représentation de la polarisation de plusieurs domaines ferroélectriques.

Ces diélectriques sont également pyroélectriques, c'est à dire que leurs propriétés électriques dépendent très fortement de la température. Au delà, d'une température  $T_c$ , appelée température de Curie, la polarisation spontanée du matériau disparaît et le matériau passe d'une phase, dite ferroélectrique, à une phase paraélectrique. Cette transition de phase est due à un changement de la structure cristalline du matériau, qui devient non polaire. La polarisation rémanente

s'annule de manière discontinue (transition du premier ordre) ou continue (transition du second ordre). Cette transition de phase reste néanmoins réversible. Ces matériaux ont un vaste champ d'applications, allant de transducteurs électroacoustiques (haut-parleurs, écouteurs) à une implémentation en couches minces dans les mémoires et les transistors organiques. Il existe des matériaux ferroélectriques inorganiques et organiques. Dans ce rapport, il est question de détailler la deuxième catégorie, et plus particulièrement le polyfluorure de vinylidène (PVDF) ainsi que ses dérivés, puisque ces derniers sont utilisés en tant que diélectrique de grille dans nos transistors.

Le PVDF est un polymère thermoplastique semi-cristallin ayant une structure chimique relativement simple  $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_n$ , où  $n$  est typiquement supérieur à 10 000. La présence des deux atomes de fluor ainsi que la dissymétrie structurale de la molécule, fait que le PVDF possède un fort moment dipolaire  $\mu=2\text{D}$  [70]. Le taux de cristallinité du PVDF est de l'ordre de 50 à 55% et il apparaît que ses propriétés ferroélectriques dépendent fortement de sa structure cristalline. De nombreuses recherches ont révélé que la structure du PVDF présente quatre phases distinctes :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  [71][72]. La phase  $\alpha$  du PVDF, représentée sur la Figure 2.8.a, correspond à un enchaînement de type TGTG (enchaînements trans-gauche), indiquant que les groupements fluorés sont situés de part et d'autre par rapport à la chaîne carbonée. Cette phase est la plus stable, le PVDF cristallise donc naturellement dans cette forme [73]. Il s'agit d'une phase apolaire puisque les moments dipolaires s'annulent à l'intérieur d'une maille cristalline. Cette phase ne possède donc pas de propriété ferroélectrique. La phase  $\beta$ , quant à elle, prend une configuration de type TTTT, également appelée "all-trans", avec cette fois les groupements fluorés situés du même côté de la chaîne carbonée (Figure 2.8.b). Dans cette forme, la chaîne carbonée adopte une configuration en "zig-zag" planaire et les moments dipolaires associés à chaque monomère s'ajoutent. Ainsi, les moments dipolaires, orientés dans une direction définie, créent une polarisation qui est à l'origine des propriétés ferroélectriques de la phase  $\beta$  dans le PVDF. Cette phase est obtenue par étirement à une température de l'ordre de 100 °C. Les deux autres phases,  $\gamma$  et  $\delta$ , présentent aussi des propriétés ferroélectriques mais le moment dipolaire associé à chacun des monomères est plus faible que dans la phase  $\beta$ . Ces phases ont donc été moins étudiées et ne seront pas présentées ici.

Le dérivé le plus connu du PVDF est le poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène) (P(VDF-TrFE)). Il est obtenu par introduction de groupements trifluoroéthylène (TrFE) dans les chaînes du PVDF. Sa formule chimique est représentée sur la Figure 2.9. Le copolymère est défini par son pourcentage molaire de TrFE ; pour un taux de 30% par exemple, il sera désigné par P(VDF-TrFE) 70/30. Lors de cette copolymérisation, l'introduction de monomères TrFE entraîne des défauts d'enchaînement dans la chaîne du PVDF, favorisant l'obtention d'une macromolécule de conformation "all trans" [74]. Le P(VDF-TrFE) cristallise naturellement en phase  $\beta$  et possède des propriétés ferroélectriques. Cependant, ces dernières varient en fonction du pourcentage d'unités TrFE. Lorsque le taux dépasse 50%, les propriétés ferroélectriques n'apparaissent plus nettement. En effet, l'augmentation de monomères TrFE engendre du désordre dans la chaîne, avec l'apparition de nouvelles phases cristallines. De plus, le moment dipolaire total du po-

lymère diminue et le matériau devient moins polaire. L'utilisation du P(VDF-TrFE) dans les transistors organiques est présentée en détails dans le chapitre 4.

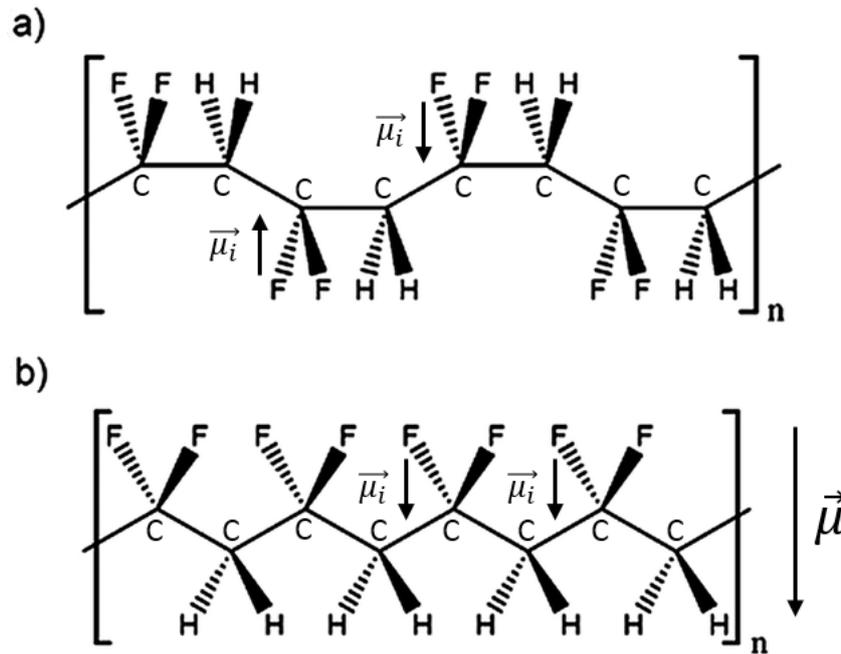


FIGURE 2.8 – a) Structure de la phase a)  $\alpha$  et b)  $\beta$  du PVDF.  $\vec{\mu}_i$  est le moment dipolaire d'une liaison C-F et  $\vec{\mu}$  est la somme des moment dipolaires  $\vec{\mu}_i$  de la macromolécule. [75]

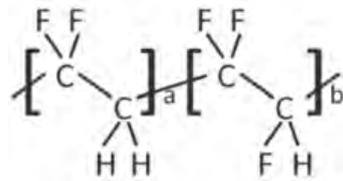


FIGURE 2.9 – a) Formule chimique du P(VDF-TrFE) arrangé de manière aléatoire. Les monomères a et b correspondent respectivement à la partie VDF et TrFE du polymère. [76]

## 2.2 Etat de l'art des diélectriques de grille

### 2.2.1 Introduction

Depuis plus de 20 ans, l'intérêt de la communauté scientifique pour les transistors organiques a permis leur intégration dans un vaste champ d'applications, des capteurs chimiques et biologiques aux transistors de commande dans les écrans plats et dans les circuits intégrés. Les recherches menées se sont axées sur l'amélioration de leurs performances, notamment via la structure du composant et la géométrie du canal conducteur. De manière générale, la longueur et la largeur de canal varient de quelques nanomètres à quelques centimètres, influençant la valeur du courant de conduction et la fréquence d'opération. Quatre architectures de composants ont été principalement étudiées (voir Figure 1.23), chacune d'elles ayant un impact sur les

performances électriques du transistor [32]. L'étude de nouveaux semi-conducteurs organiques a rapidement permis de concurrencer les transistors en silicium amorphe. Par la suite, les recherches ont été étendues aux matériaux utilisés pour réaliser les contacts source et drain et le substrat. Cependant, compte tenu de la faible mobilité intrinsèque des semi-conducteurs organiques ( $<1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ), les tensions de fonctionnement des transistors sont généralement élevées. La communauté scientifique s'est alors concentrée sur le diélectrique de grille pour réduire ces tensions. L'importance de ce matériau dans les OFETs est détaillée ci-dessous

### 2.2.2 Importance du diélectrique dans les OFETs

Il est connu que la tension nécessaire pour créer le canal conducteur du transistor est largement dominée par la valeur de la capacité de l'isolant utilisé. En effet, comme expliqué dans la partie 2.1.1, l'isolant dans un transistor est considéré comme un condensateur plan. S'il s'agit d'air ou de vide, les charges induites dans le semi-conducteur en fonction de la tension de grille suivent la relation :

$$Q = CV = \left(\frac{\epsilon_0 S}{e}\right)V \quad (2.8)$$

où,  $Q$  représente les charges induites, exprimées en Coulombs,  $\epsilon_0$  est la permittivité absolue du vide ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ),  $S$  est la surface,  $e$  est la distance entre l'électrode de grille et le semi-conducteur, et  $V$  est la tension appliquée à la grille.

Lorsqu'un diélectrique est utilisé, les charges induites pour une tension précise sont définies par :

$$Q = CV = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{e}\right)V \quad (2.9)$$

où,  $\epsilon_r$  est la permittivité relative de l'isolant.

Un diélectrique avec une capacité élevée est obligatoire pour compenser la réduction de la tension tout en gardant un nombre de charges induites dans le semi-conducteur équivalent. Deux voies sont possibles pour augmenter la capacité de l'isolant, soit en réduisant son épaisseur  $e$ , soit en augmentant sa permittivité relative  $\epsilon_r$ . Prenons la cas du  $\text{SiO}_2$  avec  $\epsilon_r=3,9$ . Pour une épaisseur donnée, le nombre de charges induites sera 3,9 fois plus important en comparaison avec le vide pour une tension fixée. Qui plus est, le composant fonctionnera à une tension 3,9 fois moins importante avec le  $\text{SiO}_2$ .

Lorsque l'épaisseur de la couche isolante est réduite, la probabilité d'avoir des défauts augmente, en raison de la proximité des différentes couches, faisant apparaître des chemins de conduction via un transport par Hopping, augmentant le courant de fuite [77]. De plus, le claquage du diélectrique devient un problème important puisque celui-ci dépend du champ électrique appliqué, qui dans un transistor, peut être approximé par la tension de grille appliquée divisé par l'épaisseur de la couche [78]. Pour de très faibles épaisseurs de diélectrique, le champ électrique sera important et par conséquent le claquage se produira à de faibles tensions.

Les diélectriques à forte permittivité relative, aussi appelés high-k, permettent d'avoir une capacité plus importante sans réduire l'épaisseur de la couche. Néanmoins, il s'agit de matériaux polaires connus pour leurs faibles propriétés isolantes du fait de leurs importantes pertes diélectriques. De plus, certains d'entre eux, comme les matériaux ferroélectriques ne sont pas stables et induisent des phénomènes d'hystérésis. Il paraît évident qu'un compromis doit être trouvé entre la permittivité relative et l'épaisseur, afin d'obtenir le diélectrique optimal.

Dans un transistor organique standard, l'isolant se situe entre l'électrode de grille et le semi-conducteur organique, deux interfaces ont donc un fort impact sur les propriétés électriques du dispositif (Figure 2.10). Au niveau de l'interface avec la grille, l'électrode doit être entièrement recouverte par le diélectrique afin d'éviter les courants de fuite. La seconde interface, entre le diélectrique et le semi-conducteur, est le lieu où le courant de conduction est formé, la qualité de celle-ci est donc déterminante. Dans le cas des transistors en configuration bottom-gate (Figure 2.10), le matériau semi-conducteur est déposé sur le diélectrique. Les propriétés physico-chimiques de ce dernier déterminent la croissance et l'orientation moléculaire de la couche semi-conductrice, tant pour les petites molécules que pour les polymères ordonnés, et par conséquent la qualité de l'interface semi-conducteur/isolant.

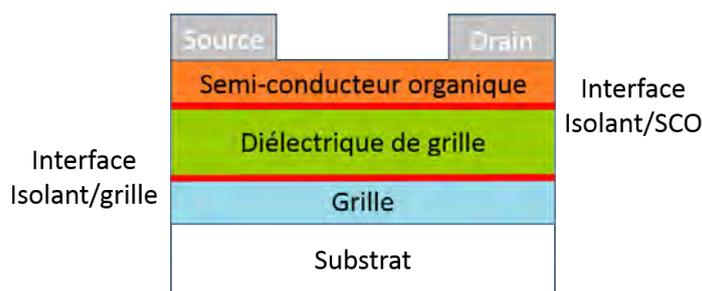


FIGURE 2.10 – Représentation schématique d'un OFET bottom-gate en faisant apparaître les interfaces grille/isolant et diélectrique/semi-conducteur organique

Le premier paramètre à prendre en compte est la rugosité de la couche isolante. Steudel *et al.* ont déposé du pentacène sur des couches de  $\text{SiO}_2$  ayant des rugosités de surface allant de 1,7 à 92 Å [79]. Ils reportent une forte variation de la morphologie du pentacène, avec une augmentation de la taille des grains en fonction de la diminution de la rugosité de la couche diélectrique (Figure 2.11). Cet arrangement moléculaire a un fort impact sur les performances électriques des transistors, puisque la mobilité est quasiment multipliée par un facteur 100 entre une rugosité de 92 Å et de 1.7 Å (Figure 2.12). La corrélation de la rugosité de la couche isolante avec la mobilité a également été proposée par Chua *et al.*, pour des matériaux polymères solubles [80]. La mobilité reste constante pour de faibles valeurs de rugosité et une nette diminution apparaît lorsque la rugosité dépasse une valeur seuil.

Le second paramètre concerne la composition chimique du diélectrique qui peut avoir un effet dramatique sur le transport de charges. En effet, durant plus d'une dizaine d'années, les OFETs utilisant des polymères avec une affinité électronique autour de 2,5 - 3,5 eV, comme le P3HT, ne conduisaient que très peu les électrons. Alors que, dans les OLEDs, ces matériaux

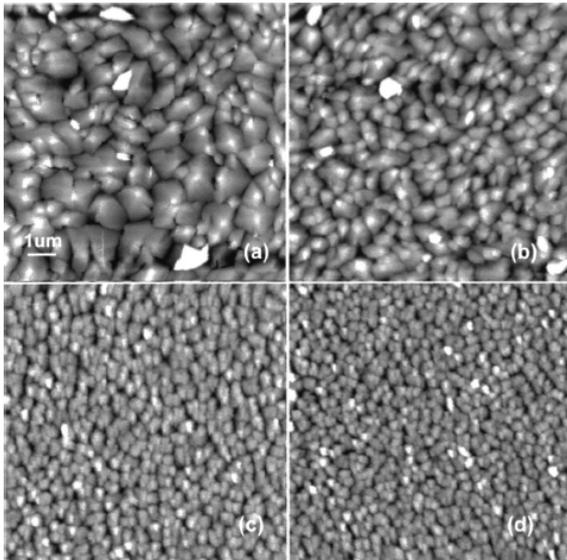


FIGURE 2.11 – Morphologie du pentacène déposé sur du  $\text{SiO}_2$  avec différentes rugosités : (a) 1,7 Å, (b) 7,6 Å, (c) 54 Å et (d) 92 Å. [79]

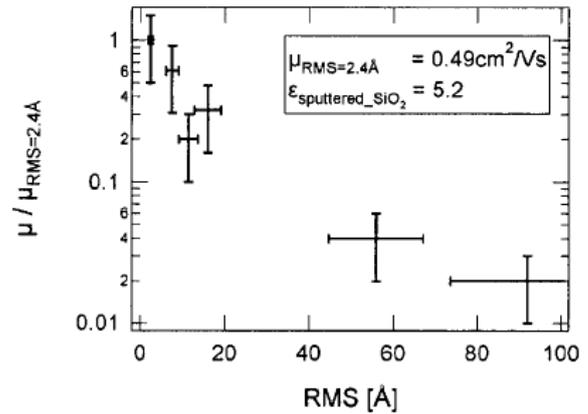


FIGURE 2.12 – Mobilité en fonction de la rugosité de la couche isolante de dioxyde de silicium. L'échelle des ordonnées est normalisée par rapport à la mobilité de la surface de  $\text{SiO}_2$  la moins rugueuse. [79]

organiques transportaient des électrons. Une des études la plus importante concernant le transport d'électrons dans les semi-conducteurs organiques, a été présentée par Chua *et al.* en 2005 [80]. Il a été démontré qu'en utilisant des diélectriques ne contenant pas de groupes chimiques piégeant les électrons, tels que les groupes hydroxyles, silanoles et carbonyles, la majeure partie des polymères conjugués ont la capacité de conduire des électrons. Les mobilités des trous et des électrons sont alors comparables lorsque le semi-conducteur est en contact avec un diélectrique ne contenant pas de pièges à électrons. De plus, certains polymères révèlent un transport ambipolaire dans une configuration appropriée. Les polymères comme le polyéthylène, le parylène et le benzocyclobutène, sont une alternative intéressante, puisque n'ayant pas une surface piégeant les électrons. Avant la compréhension de ce phénomène physique, il était admis que la mobilité des électrons était 10 à 100 fois moins importante que celle des trous dans les OFETs. A l'heure actuelle, la conduction des charges ne dépend pas exclusivement des propriétés intrinsèques du matériau semi-conducteur, mais également de la structure du transistor et de la qualité du diélectrique utilisé.

Enfin, le procédé de dépôt de la couche isolante doit être compatible avec le protocole globale de fabrication du composant. Ce paramètre est primordial pour les applications sensibles sur substrat flexible. Dans le cas particulier de transistors, dans lesquels le diélectrique et le semi-conducteur sont déposés par voie liquide, il est crucial d'éviter la dissolution de la couche inférieure durant le dépôt. Ce phénomène peut amener à une intermixture des deux matériaux et ainsi dégrader la qualité de l'interface diélectrique/semi-conducteur. La meilleure approche consiste à choisir des solvants orthogonaux pour le dépôt dans une structure multicouches [81].

### 2.2.3 Les catégories de diélectrique

Les diélectriques peuvent être classés en quatre catégories : inorganique, organique, monocouches auto-assemblées et hybride. Cette dernière contient toutes les possibilités de structures ne pouvant être classées dans les autres groupes de diélectrique. La Figure 2.13 résume les différents isolants. L'état de l'art de chacun d'entre eux est présenté ci-dessous.

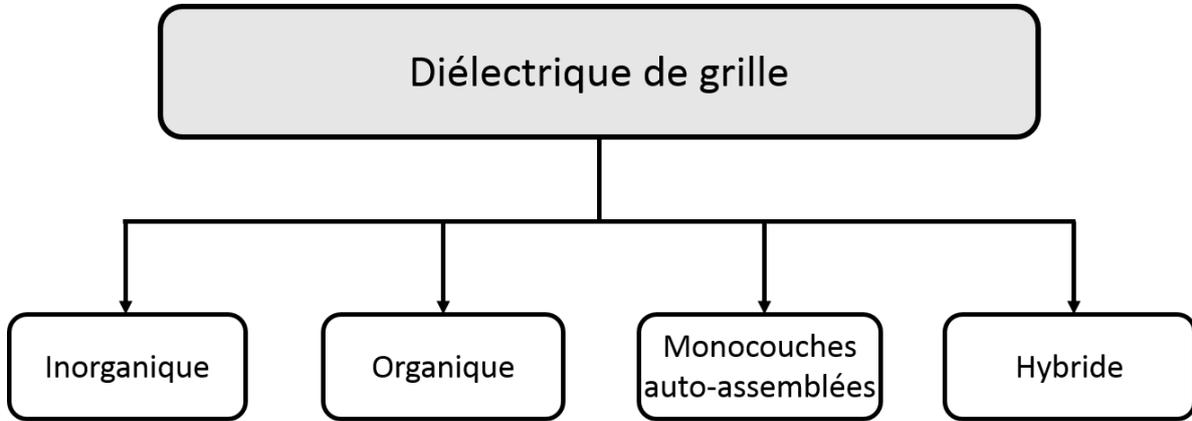


FIGURE 2.13 – Schéma représentant la classification des diélectriques de grille.

#### 2.2.3.1 Inorganique

A la fin des années 80, les premières recherches sur les OFETs se sont appuyées sur l'expérience acquise par la communauté scientifique en technologie silicium, alors abondamment utilisée pour les FETs en silicium amorphe. Par conséquent, pendant des années, le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et le silicium ont été massivement utilisés, respectivement comme diélectrique et électrode de grille. La disponibilité des plaquettes de silicium, combinée avec la technique d'oxydation thermique pour l'obtention de  $\text{SiO}_2$  ont permis d'évaluer les nouveaux matériaux organiques [16] [82]. Au fil des ans, les mobilités obtenues dans les transistors à base de semi-conducteur organique ont permis de concurrencer les transistors inorganiques en silicium amorphe. Cependant, ces transistors utilisent des substrats rigides et coûteux et le  $\text{SiO}_2$  est déposé à très haute température ( $> 600^\circ\text{C}$ ), étape non compatible avec l'électronique organique. Klauk *et al.* ont utilisé un processus de pulvérisation par faisceau d'ions afin de déposer le dioxyde de silicium à basse température ( $80^\circ\text{C}$ ) sur des substrats de verre [83]. Cette technique de dépôt sera ensuite réutilisée sur substrats flexibles par Sheraw *et al.*, afin de réaliser des matrices actives pour des écrans [84]. Le  $\text{SiO}_2$  reste majoritairement utilisé pour des transistors de type p, car la présence de groupes silanols  $\text{SiOH}$  à sa surface piègent les électrons et compromettent le développement de transistors de type n. Des traitements de surface permettent de régler ce problème et sont détaillés dans la partie 2.2.3.4. Huitema *et al.* réalisent un écran à matrices actives composé de 4096 pixels, en utilisant des transistors de type p avec un diélectrique en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), sur substrat rigide [85]. La tension appliquée à la grille est soit égale à  $-27\text{ V}$  pour commander un pixel, soit égale à  $27\text{ V}$  pour être dans un état OFF.

Ils reportent un ratio  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $4 \times 10^4$  et une mobilité de  $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . La Figure 2.14 donne le rendu d'une image en couleur sur cet écran.



FIGURE 2.14 – Image d'un écran 64 x 64 à matrice active composé de 4096 transistors organiques pour allumer chaque pixel. [85]

Crone *et al.* réalisent, avec ce même diélectrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), des inverseurs CMOS organiques, ainsi que de nombreux composants logiques tels que des bascules et des décodeurs 3-bits [34]. Il s'agit d'une grande avancée puisqu'à terme, l'utilisation de matériaux organiques, permettra de réduire les coûts de fabrication de ces composants. Dans le but de réduire les tensions d'alimentation et donc la consommation des dispositifs, d'autres oxydes inorganiques, avec une permittivité relative supérieure à celle du dioxyde de silicium, ont été étudiés par la communauté. En 1999, Dimitrakapoulos *et al.* utilisent du BZT ( $\epsilon_r=17,3$ ) comme diélectrique de grille, et réalisent des transistors de type p fonctionnant à des tensions inférieures à 5 V [86]. Ils reportent une mobilité de  $0,38 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  obtenue pour une tension de grille de 4 V. A l'époque, il s'agissait de la plus grande valeur de mobilité pour des transistors organiques sur substrat plastique (polycarbonate). Wang *et al.* réalisent un transistor de type p, comportant un diélectrique en oxyde de titane,  $\text{TiO}_2$  ( $\epsilon_r=41$ ), et reportent un régime de saturation aux alentours de 2 V [87]. Cependant, la mobilité est faible ( $1,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) et le courant de fuite est important. Wang *et al.* ajoutent une couche de  $\text{SiO}_2$ , ayant pour effet de diminuer les courants de fuite d'un facteur 100 et d'améliorer le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^2$  à  $6 \times 10^4$ .

En 2004, une étude est faite par Stassen *et al.*, concernant l'influence de la permittivité relative sur la mobilité de cristaux de rubrène dans les OFETs [88]. Plusieurs diélectriques inorganiques sont utilisés,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  ainsi que des polymères comme le parylène. La mobilité du rubrène décroît fortement lorsque la permittivité de l'isolant augmente. Les valeurs sont indiquées sur la Figure 2.15. L'encadré sur la Figure, tracé en échelle log-log, met en exergue une dépendance linéaire de la mobilité avec la permittivité relative, et suit une relation  $\mu = 1/\epsilon$ . La plupart des matériaux high-k cités précédemment ont l'inconvénient principal d'être déposés par des méthodes coûteuses comme la pulvérisation cathodique. De plus, la qualité des films n'est pas toujours optimale avec l'apparition de courant de fuite. Cependant, avec les progrès obtenus sur le dépôt d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), son utilisation dans l'électronique flexible est prometteuse. Majewski *et al.* ont déposé de l'alumine par anodisation de l'aluminium [89], conduisant à l'obtention d'un film sans trous (responsables de courants de fuite) et à une

capacité par unité de surface élevée ( $60 \text{ nF/cm}^2$ ).

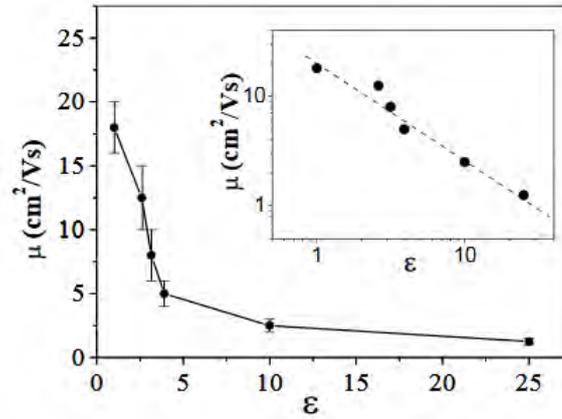


FIGURE 2.15 – Mobilité à effet de champ d'un cristal de rubrène en fonction de la permittivité relative des diélectriques utilisés. L'encadré correspond au graphique en échelle log-log pour laquelle une dépendance linéaire est obtenue. [88]

### 2.2.3.2 Organique

Les diélectriques organiques représentent une alternative intéressante aux matériaux inorganiques, utilisés dans les premiers transistors. La possibilité de les déposer par spin-coating, spray-coating ou par impression jet d'encre, les placent au premier plan pour le développement d'applications low-cost. De plus, la plupart des polymères organiques possèdent des propriétés isolantes du fait de leur grande bande d'énergie interdite. La méthode de dépôt la plus commune est de dissoudre un polymère via un solvant approprié. La solution obtenue est ensuite déposée puis le film est recuit afin d'évaporer le solvant. L'avantage principal est la possibilité d'effectuer un dépôt à température ambiante.

Dès les années 90, Horowitz *et al.* réalisent des transistors organiques avec du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et du cyanoéthylpullulane (CYEP) [23]. Ils comparent les résultats obtenus avec du  $\text{SiO}_2$ . La mobilité est multipliée par 2 et par 50, respectivement avec le PMMA et le CYEP, par rapport à un transistor intégrant du  $\text{SiO}_2$ . Cependant, le CYEP est un diélectrique high-k, induisant des phénomènes d'hystérésis. Le PMMA, un diélectrique low-k avec une permittivité relative d'environ 3, apparaît plus approprié malgré une faible mobilité de  $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Kato *et al.* utilisent du polyimide comme couche isolante et reportent des transistors organiques ayant une mobilité de  $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^6$  [90]. Ces performances sont obtenues grâce à la faible rugosité du diélectrique (0,2 nm de moyenne), favorisant le transport des charges à l'interface avec le pentacène. D'autres polymères, comme le polyphénole de vinyle (PVP) et le polyacétate de vinyle (PVA), ont également été étudiés. Klauk *et al.* reportent en 2002, une excellente mobilité de  $3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  avec un transistor composé de PVP [20]. En 2005, Singh *et al.* étudient l'impact du diélectrique sur le transport de charges dans le pentacène [91]. Un transport ambipolaire est obtenu lorsque le diélectrique utilisé est du PVA, représenté sur la Figure 2.16.b. Ce diélectrique affecte la croissance du pentacène, avec

l'obtention de grains de plus petite taille par rapport au diélectrique PVP, permettant d'obtenir un transport de trous et d'électrons dans le pentacène, respectivement avec des mobilités de  $0,4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et  $0,05 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

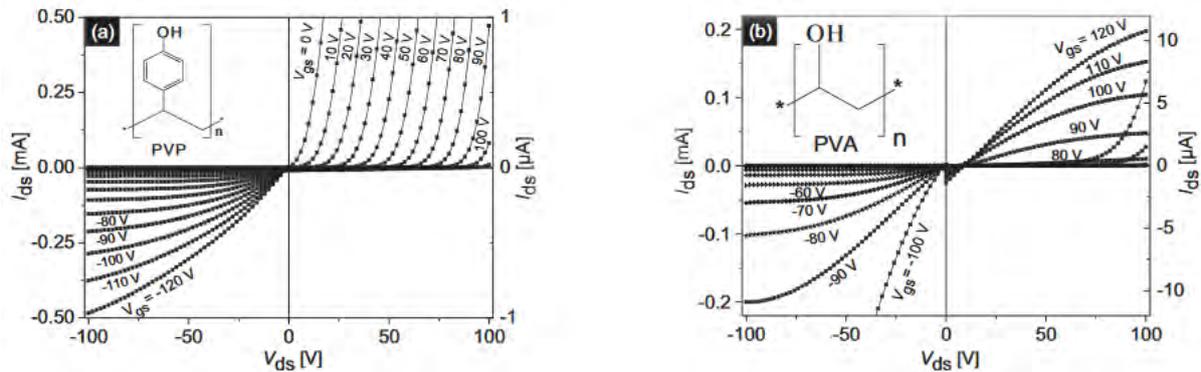


FIGURE 2.16 – a) Caractéristiques de sortie d'un OFET fonctionnant en mode unipolaire de type p, avec une couche de PVP comme diélectrique de grille. b) Caractéristiques de sortie d'un OFET ambipolaire avec un diélectrique de grille en PVA. Les échelles à gauche et à droite représentent respectivement un fonctionnement de type p et de type n. Les formules chimiques des deux isolants sont insérées sur les courbes. Le pentacène est le semi-conducteur utilisé dans les deux cas. [91]

L'avantage de cette catégorie d'isolant est la possibilité d'avoir un transport efficace d'électrons dans les transistors organiques. En effet, la plupart des polymères ne possèdent pas de groupes chimiques capables de piéger les électrons, à l'inverse des oxydes inorganiques non traités. Les applications nécessitant un transport d'électrons sont les circuits logiques comme les inverseurs ainsi que les transistors organiques émetteurs de lumière. Rogers *et al.* réalisent des inverseurs de taille micrométrique sur substrat flexible en utilisant du polyimide comme diélectrique de grille [92]. Concernant les OLETs, il a été mentionné dans la partie 1.3, qu'un transport ambipolaire est nécessaire pour avoir une émission de lumière.

Néanmoins, la plupart des transistors décrits fonctionnent à des tensions élevées, puisque le diélectrique utilisé possède une faible permittivité relative. La communauté scientifique s'est aussi concentrée sur l'utilisation de polymères high-k, afin de diminuer les tensions d'alimentation. Par exemple, Kim *et al.* ont utilisé du CR-V (cyanoethylated poly(vinyl alcohol)) comme diélectrique de grille dont la permittivité relative est de 12,6 [93]. Il en résulte des transistors organiques fonctionnant en dessous de 3 V. Ils reportent une grande capacité par unité de surface de  $92,9 \text{ nF}/\text{cm}^2$  à 20 Hz, une mobilité de  $0,62 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et une pente sous le seuil de 185 mV/décade. De plus grandes valeurs de permittivité sont obtenues avec les matériaux ferroélectriques comme le P(VDF-TrFE), mais l'hystérésis intrinsèque de ces matériaux les rendent plus appropriés pour une utilisation dans les mémoires [94]. Cette hystérésis peut cependant être réduite en dopant le P(VDF-TrFE) avec du chlorofluoroéthylène (CFE). La partie CFE de la molécule agit comme un défaut, et stoppe la formation de domaines ferroélectriques à forte polarisation. Wu *et al.* se sont servis de ce matériau à forte constante diélectrique (50), pour réaliser des transistors organiques de type p fonctionnant entre 5 et 10 V.

Cet isolant a très récemment été implémenté par Soldano *et al.* dans un OLET comportant trois couches de semi-conducteurs organiques [56]. Sa structure est représentée sur la Figure 2.17. Ils reportent d'excellentes performances électriques et une émission de lumière rouge avec un pic d'émission à 626 nm. Les mobilités de trous et d'électrons sont respectivement de 0,42 et de  $7,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Les tensions de seuil sont aux alentours de 10 V en valeur absolue et le rendement quantique externe (EQE) oscille entre 3 et 4%. De plus, une comparaison est effectuée avec un OLET comportant du PMMA. Les mobilités de trous et d'électrons ainsi que le EQE sont très proches. Cependant, les tensions d'alimentation sont 5 fois plus élevées pour une même épaisseur de diélectrique de 450 nm, en raison de la différence de constante diélectrique entre le PMMA et le P(VDF-TrFE-CFE). Cette structure tricouche de semi-conducteurs organiques reste encore difficilement applicable industriellement. Néanmoins, la diminution des tensions d'alimentation permet une future exploitation des OLETs dans la technologie de l'affichage. De plus, le matériau high-k P(VDF-TrFE-CFE) est très prometteur tant pour les OFETs que pour les OLETs.

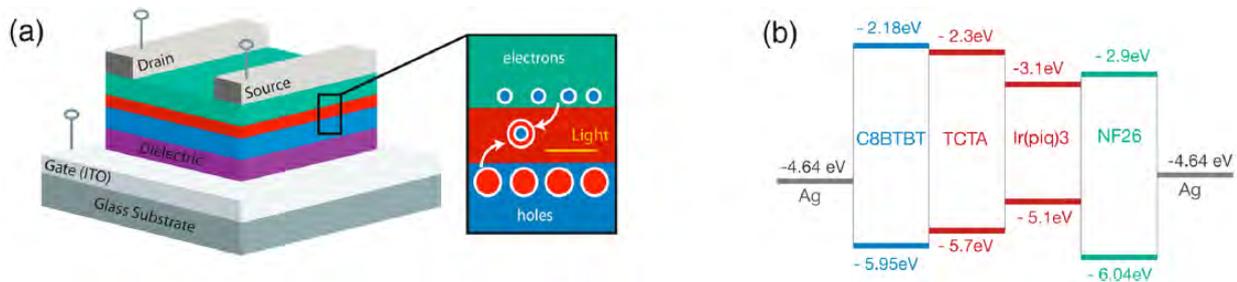


FIGURE 2.17 – a) Représentation schématique d'un OLET avec un zoom sur la recombinaison des charges et l'émission de lumière, b) diagramme des niveaux d'énergie des semi-conducteurs organiques et des électrodes source et drain. La couche diélectrique est du P(VDF-TrFE-CFE) ou du PMMA suivant la configuration. La structure tricouche comporte un matériau émetteur de lumière (en rouge) compris entre un matériau transporteur d'électrons (en vert) et de trous (en bleu). [56]

Une approche alternative consiste à utiliser des polymères électrolytes qui, de part leur nature ionique, permettent d'obtenir de très grande valeur de capacité. Les électrolytes sont des conducteurs d'ions, tandis qu'ils ont des caractéristiques isolantes pour les électrons et les trous. Par exemple, lorsqu'une tension positive et négative est appliquée à la grille, les cations et les anions mobiles se déplacent respectivement vers la grille et l'interface diélectrique/semi-conducteur, formant pour chaque interface deux couches électriques avec les ions et les charges, créant ainsi des capacités nanométriques d'environ 1 nm d'épaisseur (Figure 2.18). Une grande valeur de capacité avec une grande concentration de charges est induite dans le semi-conducteur. Panzer *et al.* ont obtenu une capacité par unité de surface de  $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  en utilisant de l'oxyde de polyéthylène, permettant un fonctionnement du transistor en dessous de 2 V [95]. La conductivité des ions étant faible (de l'ordre de  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ), la vitesse de polarisation du diélectrique est limitée, et par conséquent le transistor ne fonctionne pas au delà de quelques hertz. Une autre classe d'électrolytes, connue sous le nom de gel ionique, permet un fonction-

nement des transistors jusqu'à 10 kHz [96]. Cette amélioration s'explique par une meilleure mobilité des espèces ioniques dans le gel. Cho *et al.* démontrent, que les gels ioniques peuvent être imprimés sur substrats plastiques en utilisant une technique commerciale d'impression par aérosol [97], et sont donc prometteurs pour les applications transistors.

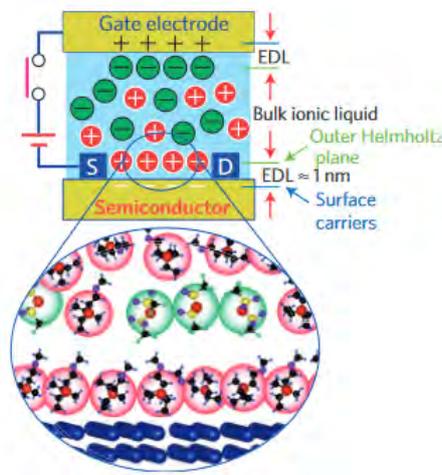


FIGURE 2.18 – Représentation schématique d'une couche d'accumulation d'ions proche de l'interface avec le semi-conducteur. Les cations (cercle rouge) et les anions (cercle vert) peuvent être accumulés électrostatiquement près du semi-conducteur en appliquant respectivement une tension de grille positive et négative. Une vue zoomée de l'interface entre le semi-conducteur et le liquide ionique est montrée sous la structure. En appliquant une tension positive, les cations proche du semi-conducteur forme une capacité nanométrique. [98]

Le fait d'utiliser un isolant high-k permet de réduire drastiquement les tensions d'alimentation, ce type d'isolant doit à priori être utilisé. Cependant, en 2003, Veres *et al.* ont montré que la mobilité dans les polymères conducteurs est plus importante lorsque ces derniers sont en contact avec un diélectrique low-k [99]. Les isolants high-k contiennent des groupes polaires orientés aléatoirement, proche de l'interface avec le semi-conducteur (Figure 2.19.a), augmentant le désordre énergétique à l'interface et diminuant la mobilité. La Figure 2.19.b indique la dépendance en température de la mobilité du PTAA avec plusieurs diélectriques de grille. Les diélectriques à forte permittivité relative sont également sensibles aux impuretés ioniques, pouvant se déplacer sous l'influence de la tension de grille et ainsi causer des instabilités. Naber *et al.*, ont aussi étudié plusieurs diélectriques de grille, pouvant être déposés sur le polymère conducteur F8BT en configuration top-gate, avec des valeurs de constante diélectrique inférieures à celle du PMMA (3,6) [100]. Les meilleures performances, en terme de mobilité ambipolaire et de stabilité en courant-tension, sont obtenues avec le polycyclohexyléthylène (PCHE), un diélectrique low-k ( $\epsilon_r=2,3$ ) [101].

Il est intéressant de constater, que les OLETs affichant les meilleurs rendements quantiques externes, tant pour une structure monocouche que multicouches de semi-conducteur [65] [55], ont été réalisés avec une couche de PMMA comme diélectrique de grille. Néanmoins, énormément d'efforts ont été faits par la communauté scientifique, dans l'intégration de matériaux high-k dans les transistors organiques. Depuis peu, l'OLET comportant du P(VDF-TrFE-CFE),

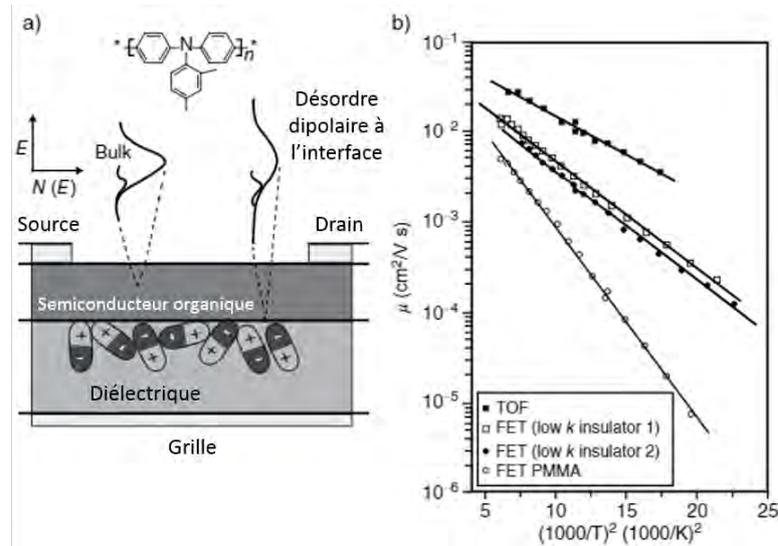


FIGURE 2.19 – a) Diagramme schématique de l'effet des groupes polaires sur le désordre énergétique à l'interface diélectrique/semi-conducteur, b) graphique de la dépendance en température de la mobilité des porteurs de charge dans le canal conducteur et temps de vol du PTAA. Concernant la première mobilité, les données du PMMA et de deux autres diélectriques ayant une plus faible permittivité relative sont montrées. [99]

décrit précédemment, est meilleur d'un point de vue des performances électriques globales, avec un fonctionnement à de faibles tensions d'alimentation. Une autre alternative est de combiner un diélectrique high-k avec un isolant low-k. Cette solution sera détaillée dans la partie 2.2.3.4, consacrée aux diélectriques hybrides.

Un des avantages indéniables des polymères isolants est la possibilité de réaliser des transistors entièrement organique. Drury *et al.* développent, en 1998, des transistors composés intégralement de couches polymères, dans le but de réduire le coût de fabrication des circuits logiques [102]. Ils utilisent un substrat en polyimide, un diélectrique en PVP, un semi-conducteur en polythiénylènevinylène (PTV), et des contacts en polyaniline dopé. Dans ce type de transistor, l'intermixité des polymères peut compromettre l'intégrité des couches. En effet, chaque polymère est mélangé dans un solvant, et ne doit pas dissoudre la couche inférieure. Drury *et al.* utilisent alors des solvants orthogonaux, en choisissant de mélanger le semi-conducteur dans du dichlorométhane ne dissolvant pas les contacts en polyaniline. Ces transistors permettent de réaliser un générateur 15-bit programmable.

En 2000, Sirringhaus *et al.* réalisent les premiers transistors tout organique par impression jet d'encre [81]. Une nouvelle méthode de fabrication est ainsi montrée afin de diminuer les coûts de production des circuits électroniques composés de transistors. Le procédé est de déposer des gouttelettes d'encre contenant le produit désiré à l'aide d'une buse. A l'époque, cette méthode n'était pas utilisée pour les transistors, car la résolution de la technique de dépôt était de l'ordre de 20 à 50  $\mu\text{m}$ , taille insuffisante pour réaliser de faibles longueurs de canal sans créer de courts-circuits. Il est requis une longueur de canal de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$  pour avoir un courant de drain et une fréquence de fonctionnement importante. Pour lever ce verrou technologique, le substrat est

rendu hydrophile par plasma  $O_2$ , dans les régions où les électrodes drain/source seront formées. La longueur de canal, quant à elle, est protégée par une résine et reste donc hydrophobe. Les transistors obtenus ont de très bonnes performances électriques avec une mobilité de  $0,02 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^5$ , et une faible longueur de canal de  $5 \mu\text{m}$ .

Depuis, la méthode de dépôt par impression jet d'encre a nettement évolué, et permet de fabriquer des transistors à bas coûts. Feng *et al.* reportent des transistors sur substrats flexibles, fonctionnant à très basse tension (en dessous de  $3 \text{ V}$ ), avec un dépôt à atmosphère ambiante sans environnement salle blanche [103]. Ils obtiennent d'excellentes performances électriques avec une mobilité de  $0,26 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $3 \times 10^5$ , une pente sous le seuil de  $155 \text{ mV/décade}$  et un courant de fuite très faible de  $10^{-10} \text{ A}$ . Le diélectrique PVP est un matériau low-k connu pour ces propriétés isolantes. La capacité par unité de surface mesurée est de  $37 \text{ nF/cm}^2$  pour une épaisseur de  $103 \text{ nm}$ . La structure du transistor est représentée sur la Figure 2.20.a. Une encre en argent est utilisée pour former les 3 électrodes, grille, drain et source. Le semi-conducteur organique (TIPS-pentacène) est mélangé à du polystyrène pour diminuer la densité de pièges à l'interface avec le diélectrique [104]. Ce compromis permet de garder un diélectrique low-k favorable au transport de charges et une épaisseur de diélectrique suffisante, pour éviter les courants de fuite. L'échantillon final comportant une encapsulation en CYTOP est représenté sur la Figure 2.20.b.

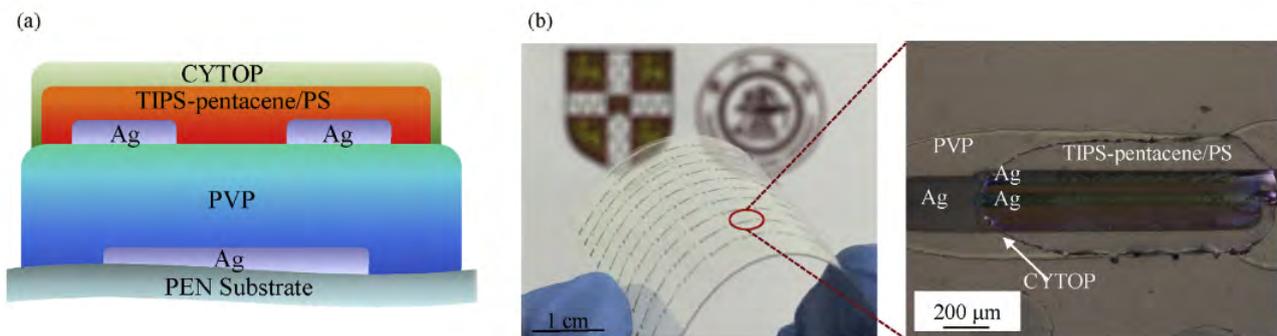


FIGURE 2.20 – a) Représentation schématique du transistor bottom-gate bottom-contact. b) Photographie de plusieurs transistors sur substrat flexible, entièrement réalisés par impression jet d'encre, et zoom d'un seul transistor. [103]

### 2.2.3.3 Monocouches auto-assemblées

Un des problèmes les plus critiques rencontrés avec les transistors organiques est un fonctionnement à des tensions élevées (supérieures à  $20 \text{ V}$ ), en raison d'une faible valeur de la capacité du diélectrique. En effet, la plupart du temps, il est préférable d'utiliser un matériau low-k qui doit avoir une épaisseur supérieure à  $100 \text{ nm}$ , pour éviter les courants de fuite. Une approche prometteuse est de réduire cette épaisseur à quelques nanomètres, en utilisant des monocouches auto-assemblées<sup>2</sup> (SAMs), correspondant approximativement à la longueur de la

2. Une monocouche auto-assemblée est un assemblage compact de molécules ou d'atomes en 2 dimensions.

molécule.

Le groupe de Vuillaume *et al.* ont été les pionniers dans ce domaine dans les années 90. Ils ont étudié le mécanisme d'effet tunnel des charges à travers un diélectrique SAMs (n-alkyltrichlorosilane), déposé sur une plaquette de silicium [105]. Ils ont observé dans des structures capacitives que le courant de fuite est fortement réduit lorsque l'arrangement des monocouches organiques est dense avec des molécules très ordonnées, malgré une épaisseur d'environ 2 nanomètres. Par la suite, des OFETs ont été réalisés avec des diélectriques SAMs et une couche active en  $\alpha$ -sexithiophène [106]. Vuillaume *et al.* reportent des transistors avec une longueur de canal de 30 nm, une première dans ce domaine. De plus, les dispositifs fonctionnent à des tensions de 2 V avec une mobilité de  $3,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^4$  et une densité de courant de grille de  $10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ . Néanmoins, cette dernière est 100 fois plus importante par rapport à la structure capacitive, pour une tension appliquée d'un volt. La pénétration du semi-conducteur organique dans les monocouches a pour effet de réduire l'épaisseur de la couche isolante, et peut créer des chemins de conduction.

En 2004, Halik *et al.* améliorent la qualité de ce type de transistors, la densité de courant de fuite est réduite à  $10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$  pour une tension de grille de 1 V [107]. Des mesures par AFM et STM ont démontré que la monocouche auto assemblée ne contenait pas de défauts propices à la création de chemins de conduction. De plus, le diélectrique est très peu rugueux sur une large surface, avec une capacité par unité de surface proche de  $0,9 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$  pour une épaisseur de 2,5 nm. Ainsi, les performances reportées sont excellentes avec une mobilité de trous de  $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^6$  et une pente sous le seuil de 100 mV/décade. Les matériaux utilisés et la structure du transistor sont représentés sur la Figure 2.21. Ces transistors ont également été utilisés pour fabriquer des inverseurs sur substrats rigides et flexibles [108].

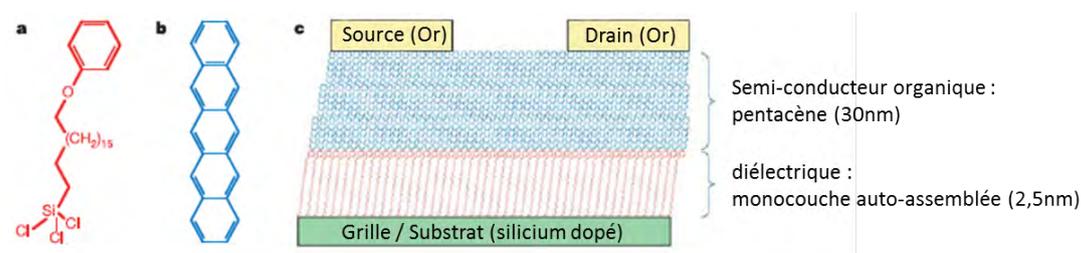


FIGURE 2.21 – Structure chimique a) du matériau utilisé comme monocouche auto-assemblée (18-phénoxyoctadécyl)trichlorosilane et b) du pentacène, c) représentation schématique du transistor de type p. [107]

#### 2.2.3.4 Hybride

Les structures hybrides de diélectriques sont extrêmement intéressantes puisqu'elles permettent d'avoir les avantages de plusieurs catégories d'isolants. Il a été expliqué dans la partie 2.2.3.1, que la surface du dioxyde de silicium contient des défauts Si-OH ainsi que de l'eau, induisant des phénomènes d'hystérésis et de piégeage de charges à l'interface avec le semi-conducteur. L'utilisation de  $\text{SiO}_2$  ainsi que d'autres oxydes inorganiques comme couche isolante réduisent

la mobilité des porteurs de charge dans le canal conducteur. Dès lors, la communauté scientifique a employé des traitements pour changer la surface du diélectrique. Les molécules les plus utilisées sont le hexaméthylidisilazane (HMDS) [38] et le octadécyltrichlorosilane (OTS) [109] qui, lors de leur utilisation, forment une monocouche auto-assemblée au dessus de l'oxyde inorganique. Une augmentation de la mobilité a été reportée dans le pentacène, le naphthalène et le sexithiophène, lors de l'utilisation d'un traitement OTS [109]. Dans le cas du pentacène, une mobilité de  $2,1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  a été obtenue. Les interactions avec la surface sont nettement réduites en raison d'une diminution de l'énergie de surface. Le diélectrique hydrophobe a pour effet d'augmenter la taille des grains du semi-conducteur. Cependant, d'autres études montrent une diminution de la taille des grains du pentacène avec ce même traitement OTS [110]. De plus, la communauté scientifique n'est pas en total accord sur la corrélation entre la taille des grains et la mobilité du semi-conducteur.

Kobayashi *et al.* proposent un moyen de contrôler la densité de charges à la surface du diélectrique en utilisant des SAMs. Les monocouches auto-assemblées à terminaisons fluorées accumulent les trous dans le canal conducteur et celles à terminaisons amines ( $\text{NH}_2$ ) accumulent les électrons [111]. Très récemment, Zschieschang *et al.* ont réalisé des transistors organiques sur substrat flexible, fonctionnant à des tensions inférieures à 1 V [112]. Ils utilisent un diélectrique hybride ( $\text{AlO}_x/\text{SAM}$ ), permettant d'avoir une capacité par unité de surface de  $700 \text{ nF}/\text{cm}^2$  pour une épaisseur de 5,7 nm. Ils reportent un grand rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $2 \times 10^5$  et une pente sous le seuil de 100 mV/décade. Zschieschang *et al.* réalisent également des inverseurs et des oscillateurs en anneau, fonctionnant respectivement à des tensions de 0,7 et 0,4 V, rendant les transistors organiques attractifs pour une utilisation dans l'électronique portable, nécessitant une faible consommation d'énergie.

Il est également possible de combiner un oxyde inorganique avec une couche polymère isolante, afin d'améliorer l'interface diélectrique/semi-conducteur. Todescato *et al.* proposent une étude complète des performances électriques avec comme diélectrique de base, le  $\text{SiO}_2$ . Le comparatif est fait entre le dioxyde de silicium traité par HMDS et OTS et le  $\text{SiO}_2$  sur lequel est déposé une couche polymère isolante de PVA, BCB ou PMMA [113]. La combinaison  $\text{SiO}_2/\text{PMMA}$  permet d'avoir les meilleures performances électriques. En effet, l'ajout de cette couche, empêche les groupes Si-OH de l'oxyde inorganique de piéger les charges. De plus, le PMMA annihile l'hystérésis et ne contient pas de groupes OH, nuisibles au transport de charges. Une étude équivalente a été proposée par Capelli *et al.*, concernant les transistors organiques émetteurs de lumière, ayant un semi-conducteur composé de petites molécules de DHCO4T [114]. Le transport de charges ambipolaire est le plus efficient avec une combinaison  $\text{SiO}_2/\text{PMMA}$ . Les mobilités reportées pour les trous et les électrons sont respectivement de  $3 \times 10^{-3}$  et de  $0,15 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Cette conclusion est également valable pour un OLET ambipolaire, ayant un polymère comme semi-conducteur organique, et non plus une petite molécule. Zaumseil *et al.* recouvrent le  $\text{SiO}_2$  avec une fine couche isolante de BCB [61]. Cette couche tampon organique améliore l'interface diélectrique/semi-conducteur et rend possible une conduction d'électrons. Majewski *et al.* utilisent aussi une combinaison d'oxyde inorganique et de polymère

afin de réaliser un transistor fonctionnant en dessous de 1 volt [115]. D'une part, le  $\text{TiO}_2$  permet d'augmenter la capacité du diélectrique en raison de sa forte permittivité (21) et, d'autre part, le polymère améliore l'interface diélectrique/semi-conducteur, en évitant un piégeage de charges connu dans les oxydes inorganiques. Il est reporté une grande capacité par unité de surface de  $228 \text{ nF/cm}^2$ , et une mobilité de  $0,8 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . De plus, le transistor ne présente pas d'hystérésis lors de la caractérisation électrique. Cependant, le courant de fuite est important provoquée par la faible épaisseur de la couche isolante (20 nm).

De nombreuses études ont été faites concernant les diélectriques bicouches organiques. Park *et al.* comparent plusieurs structures de diélectrique de grille : PVA, PVP et PVA/PVP, pour des OFETs en configuration bottom-gate/top-contact [116]. Ils reportent une meilleure mobilité des trous dans le pentacène lorsqu'il est en contact avec le PVP. En effet, la taille des grains est plus importante dans cette configuration par rapport à celle de l'interface PVA/pentacène. Le diélectrique bicouche permet de réduire le cycle d'hystérésis lors de la caractérisation électrique du transistor, et le courant à l'état OFF d'un facteur 10 par rapport au PVP pur. Naber *et al.* proposent de combiner le P(VDF-TrFE), un diélectrique high-k ayant une permittivité d'environ 14, avec un diélectrique low-k (PCHE), afin d'améliorer les performances électriques de transistors organiques émetteurs de lumière [100]. En effet, l'utilisation de matériaux à forte permittivité relative permet d'augmenter la capacité du diélectrique, et ainsi d'avoir une plus grande accumulation de charges dans le semi-conducteur. Le P(VDF-TrFE) est connu pour ses propriétés ferroélectriques, mais dans cette configuration bicouche avec le PCHE en contact avec le semi-conducteur, la polarisation ferroélectrique est inhibée [117]. Une excellente mobilité des trous et d'électrons de  $0,01 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  est ainsi reportée. Naber *et al.* indiquent également l'obtention de performances similaires en remplaçant le PCHE par le PMMA. Li *et al.* proposent des OFETs fonctionnant à basse tension (4 V) sur substrat flexible, avec du P(VDF-TrFE-CFE) comme diélectrique de grille [118]. Il s'agit d'un dérivé du P(VDF-TrFE), possédant une permittivité relative élevée, supérieure à 50. Li *et al.* reportent une très grande capacité par unité de surface de  $375 \text{ nF/cm}^2$ , pour une épaisseur d'environ 160 nm, une mobilité de  $0,1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^3$ . Le courant de fuite, provoqué par la nature semi-cristalline du P(VDF-TrFE-CFE), est réduit en ajoutant une fine couche de PMMA ou de PS, améliorant les propriétés isolantes du diélectrique et réduisant la rugosité de surface. La mobilité est multipliée par 5 et le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  atteint  $6 \times 10^6$  avec la structure P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA. Des résultats similaires ont été présentés par Tang *et al.*, en combinant le P(VDF-TrFE-CFE) avec du CYTOP, un diélectrique low-k [119]. Ce dernier agit comme couche tampon, réduisant l'hystérésis et améliorant l'interface diélectrique/semi-conducteur. Une mobilité de  $1,4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  est ainsi mesurée avec un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  supérieur à  $10^6$ .

Une approche alternative de structure hybride, exploitée par la communauté scientifique, est de mélanger plusieurs matériaux. Chen *et al.* ont intégré des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  à grande constante diélectrique dans une couche isolante de PVP [120]. De part leur taille nanométrique, les nanoparticules peuvent être mises en solution avec un polymère dans un solvant, et ainsi être déposées par des techniques low-cost. Pour une concentration de 7 % de  $\text{TiO}_2$ , la permittivité

relative passe de 3,9 à 5,4, et le courant de drain est multiplié par deux pour une tension de grille identique. Par contre, la présence de nanoparticules augmente le courant de fuite, ayant pour conséquence de réduire le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  d'un facteur 10. De plus, les performances sont limitées par la solubilité des particules de  $TiO_2$  dans la solution, en effet des agglomérats sont formés pour de haute concentration. En 2008, Lee *et al.* étudient la concentration optimale de nanoparticules de  $TiO_2$  dans une matrice de polyimide [121]. Pour une concentration en volume inférieure à 2 %, ils obtiennent une distribution homogène des nanoparticules dans la couche polymère. La rugosité du film et le courant de fuite sont ainsi plus faibles. Les auteurs reportent également une plus grande mobilité avec ce mélange par rapport à un diélectrique en polyimide seul (0,181 et 0,119  $cm^2/V.s$  respectivement), pour des rapports  $I_{ON}/I_{OFF}$  similaire d'environ  $10^5$ . D'autres mélanges, comme le  $BaTiO_3$  avec le PVA [122] ou l' $Al_2O_3$  avec le PVP [123], ont été réalisés avec succès.

Baeg *et al.* ont, quant à eux, mélangé deux polymères isolants afin d'améliorer le transport de charges dans des transistors organiques top-gate [124]. Pour cela, ils ont fait des solutions, mixant du P(VDF-TrFE) avec du PMMA, pour plusieurs concentrations : 90/10%, 70/30% et 50/50%. Lors du mélange, la formation de domaines ferroélectriques est supprimée, réduisant l'hystérésis dans les dispositifs transistors. Les caractéristiques électriques des transistors de type p s'améliorent en fonction de la concentration de P(VDF-TrFE), alors que les propriétés des composants de type n sont légèrement dégradées. Ce phénomène est expliqué par la présence de dipôles fluorés (provenant du P(VDF-TrFE)) à l'interface diélectrique/semi-conducteur, favorisant une accumulation de trous plutôt que d'électrons. Cette effet du fluor est similaire à celui reporté par Kobayashi *et al.* pour des SAMs à terminaisons fluorées [111]. Les performances électriques sont maximisées pour un ratio de concentration de P(VDF-TrFE)/PMMA de 70/30%. Des mobilités des trous et d'électrons supérieures à 0,1  $cm^2/V.s$  et des tensions de seuil inférieures à 5 V sont reportées.

## 2.3 Conclusion du chapitre

La théorie concernant les diélectriques a tout d'abord été présentée, en mettant l'accent sur la polarisation et ses mécanismes, intervenant dans les matériaux isolants. Par ailleurs, nous avons détaillé le principe de ferroélectricité associé aux matériaux ferroélectriques de la famille des fluoropolymères, étudiés dans ce projet.

La deuxième partie s'est d'abord focalisée sur l'importance des propriétés de la couche isolante pour l'amélioration des performances électriques des transistors organiques. La rugosité, la composition chimique ainsi que le procédé de dépôt du matériau déterminent la qualité de l'interface diélectrique/semi-conducteur, et par conséquent les performances électriques du composant. Ensuite, un état de l'art a été dressé sur les différentes catégories de diélectriques employés dans les transistors.

Les isolants inorganiques, très utilisés dans les premiers OFETs, ont permis d'évaluer les nouveaux matériaux semi-conducteur. Les tensions de fonctionnement ont été réduites à 5 V

dans les transistors de type p, tout en gardant une mobilité des charges conséquente. Cependant, la plupart des isolants inorganiques sont déposés avec des techniques non compatibles avec l'électronique organique. De plus, les oxydes utilisés ont tendance à piéger les électrons, dégradant le transport des charges dans les transistors de type n. Les monocouches auto-assemblées ont réglé ce problème car elles modifient la composition chimique de surface des oxydes inorganiques. Ces monocouches sont également utilisées seules afin de réaliser des diélectriques ultra fins, augmentant la valeur de la capacité, et permettant un fonctionnement des transistors en dessous de 2 V. Il est ainsi possible avec ce type d'isolant de réaliser des composants basse consommation sur substrat flexible.

Les diélectriques organiques sont les plus répandus dans les OFETs en raison du large choix de polymères et de la possibilité de les déposer avec des techniques low-cost. Des transistors entièrement organiques ont ainsi été réalisés par impression jet d'encre sur substrat flexible. Les matériaux "low-k" sont préférentiellement utilisés puisque leur composition chimique favorise le transport de charges dans le canal conducteur. Les polymères "high-k", quant à eux, sont souvent associés pour former des diélectriques hybrides qui permettent de tirer avantage de leur grande permittivité relative pour réduire les tensions d'alimentation.

Cet état de l'art est déterminant puisqu'il conditionne le choix de nos matériaux. Ces derniers sont présentés dans le chapitre suivant, consacré à la réalisation de nos transistors organiques. Une partie est également dédiée aux techniques de caractérisation utilisées lors de ce projet.



# Chapitre 3

## Réalisation des transistors organiques et présentation des techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord, les techniques de caractérisation structurale et physico-chimique des couches minces, utilisées pour analyser les diélectriques de grille et le semi-conducteur organique.

Une seconde partie est dédiée au procédé mis en place pour la réalisation de nos transistors organiques à effet de champ. L'accent sera porté sur chacune des couches le constituant en détaillant le choix des matériaux, le protocole expérimental et les techniques de dépôt associées. Les dispositifs réalisés lors de ce projet ont tous une structure bottom-gate top-contact, les raisons de ce choix ont été évoquées dans la partie [1.2.6](#) page [31](#).

Les matériaux, et plus particulièrement ceux de la couche isolante, ont été choisis en considérant l'état de l'art dressé au chapitre précédent. Parmi ces diélectriques, nous avons utilisé un matériau de référence afin que les premiers transistors réalisés au sein du laboratoire servent d'étalon. Ainsi les performances des transistors à base de différents diélectriques de grille seront comparés à ce matériau. Quant aux électrodes source et drain, plusieurs motifs sont réalisés afin de faire varier la longueur et la largeur de canal des transistors.

Le banc de mesures électriques mis en place pour caractériser nos composants, est détaillée à la fin de chapitre.

### 3.1 Les techniques de caractérisation de couches minces

La caractérisation des couches minces est une étape primordiale pour optimiser les transistors. Nous avons utilisé des techniques de caractérisation morphologiques et physico-chimiques afin de déduire respectivement, l'épaisseur, la rugosité et la morphologie de surface des couches organiques, et le degré d'hydrophilie des substrats. Ces techniques sont présentées ci-dessous.

### 3.1.1 Profilomètre mécanique

Le profilomètre mécanique est un appareil permettant de mesurer la rugosité et l'épaisseur d'un film. Il comprend un stylet constitué d'un diamant conique, possédant un rayon de courbure compris entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  qui entre en contact avec la surface. Le principe est de balayer horizontalement cette dernière afin d'enregistrer les variations du relief de l'échantillon. L'appareil utilisé est un TENCOR P2 SPEC (Figure 3.1). Pour la mesure d'épaisseur des dépôts, une marche est effectuée entre le substrat et la surface de la couche à l'aide d'une punaise ne rayant pas le verre. Un exemple de mesure de marche est montrée sur la Figure 3.1.

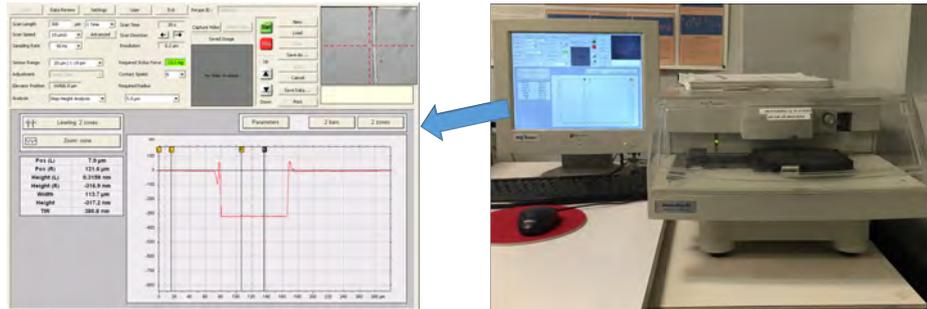


FIGURE 3.1 – Profilomètre mécanique TENCOR P2 (à droite) et vue du logiciel avec la mesure d'une marche (à gauche).

### 3.1.2 La microscopie à force atomique (AFM)

Il s'agit d'une technique de caractérisation permettant d'étudier la surface des matériaux qu'ils soient conducteurs ou isolants. L'AFM est basée sur la mesure des forces d'attractions et de répulsions entre une pointe et la surface d'un matériau. La Figure 3.2 schématise le principe général de l'AFM [125].

Une pointe très fine fixée sur un micro-levier (aussi appelé cantilever) est approchée de la surface d'un échantillon à une distance de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Un faisceau laser est ensuite focalisé sur la tête de la pointe, se réfléchit sur celle-ci et, est détecté par un quadrant de photodiode. Lorsque le laser n'est pas au centre du quadrant, il apparaît une différence de potentiel, permettant de mesurer les variations de déflexion et de torsion du levier. Un asservissement en déflexion est effectué correspondant à un asservissement en hauteur de la pointe afin que cette dernière reste à une distance constante de la surface. Le balayage de la surface est assuré par un système piézoélectrique situé dans le cantilever, permettant un déplacement de celui-ci dans toutes les directions de l'espace.

La résolution d'un microscope atomique dépend du rayon de courbure de l'extrémité de la pointe qui peut atteindre quelques nanomètres. La résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètre tandis que la résolution verticale est de l'ordre du dixième de nanomètre.

Il est possible d'utiliser plusieurs modes dans cette technique de caractérisation. Le premier développé est le mode contact. La pointe appuie sur la surface et les forces répulsives dévient le levier. Dans ce mode, la pointe et la surface subissent des déformations qui perturbent la

qualité de l'image. Pour éviter la dégradation des surfaces souples (polymères par exemple), des modes oscillants ont été développés. Dans le mode contact intermittent (ou tapping), le levier est excité au voisinage de sa fréquence de résonance (quelques centaines de kHz) avec une faible amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude diminue car la fréquence de résonance change. L'asservissement se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du cantilever. Nous utilisons ce mode pour caractériser nos couches organiques afin d'obtenir leur rugosité et leur morphologie de surface, permettant l'optimisation de la qualité de l'interface isolant/semi-conducteur.

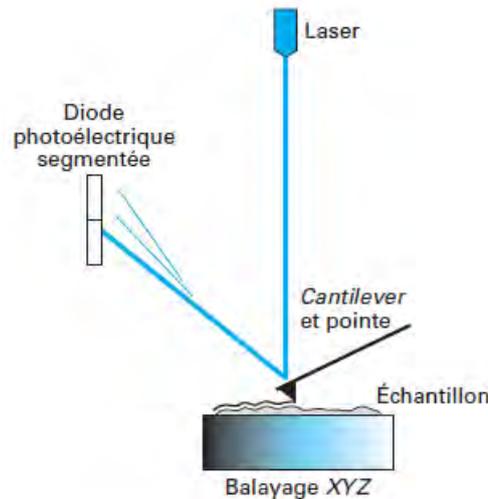


FIGURE 3.2 – Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique. [125]

### 3.1.3 Mesure d'angle de contact (Digidrop)

La mesure des angles de contact repose sur le principe de la mouillabilité. Cette dernière caractérise la facilité avec laquelle une goutte s'étale sur une surface. L'angle de contact d'une goutte liquide déposée sur un substrat solide, en équilibre avec une phase vapeur, est fixé par la loi de Young-Dupré :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.1)$$

avec  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{LV}$  désignent respectivement la tension superficielle des interfaces solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur.

Cette loi s'applique uniquement dans une situation de mouillage partiel, le paramètre d'étalement est négatif, une goutte peut alors se former (Fig. 3.3). La surface sera hydrophile pour  $\cos \theta < 0$  ou hydrophobe pour  $\cos \theta > 0$ . Néanmoins, lorsque cette valeur n'est plus comprise entre -1 et 1, la loi ne s'applique plus, le mouillage du liquide sur le solide est total. Le paramètre d'étalement devient alors positif et l'angle de contact devient nul. Cette caractérisation est utilisée pour étudier le degré d'hydrophilie ou d'hydrophobie de la surface d'un substrat afin

d'en optimiser les dépôts. Ce type d'étude nous a permis de choisir le nettoyage du substrat le plus efficace.

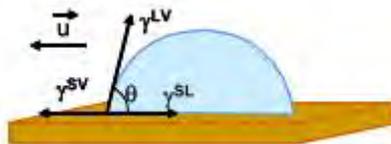


FIGURE 3.3 – Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide,  $\vec{u}$  vecteur unitaire

## 3.2 Mise au point des dispositifs OFETs

La réalisation des transistors organiques a été effectuée exclusivement au sein du laboratoire LAPLACE. Le motif, le choix des matériaux et le protocole expérimental de chaque couche sont détaillés ci-dessous, dans l'ordre suivant :

- le substrat et l'électrode de grille,
- le diélectrique de grille,
- le semi-conducteur organique,
- les électrodes source et drain.

### 3.2.1 Le substrat et l'électrode de grille

Les substrats utilisés sont composés de verre recouverts d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Cette dernière forme l'électrode grille du transistor. Ce couple de matériaux, très répandu dans les applications organiques (OFETs, OLETs et OLEDs), a été choisi pour sa transparence aux longueurs d'onde du visible (transmission  $> 85\%$ ) et pour la bonne conductivité de l'ITO. Durant le projet, nous avons eu la possibilité d'obtenir les substrats verre/ITO de deux façons.

La première consiste à déposer la couche ITO au sein du laboratoire grâce à la technique de pulvérisation cathodique. Le but est de bombarder une cible solide d'ITO avec des ions afin d'en décrocher des particules qui vont se recondenser sur le substrat de verre. Un masque peut être utilisé afin de former le motif désiré. L'avantage de cette méthode est d'avoir une flexibilité concernant les motifs et l'épaisseur de l'ITO déposée sur le verre. De plus, elle permet d'obtenir des couches d'ITO de très bonne qualité avec une résistivité d'environ  $30 \Omega/\text{sq}$ . Le principal inconvénient est le fait de réaliser seulement huit échantillons par cycle de dépôt.

La deuxième possibilité est d'acheter les substrats verre/ITO chez un fournisseur. L'avantage est de pouvoir commander un grand nombre de substrats avec un motif prédéfini. En revanche, le choix de l'épaisseur et de la résistivité de l'ITO est limité au catalogue du commerçant. De plus, le motif choisi doit également respecter les contraintes de fabrication du fournisseur.

La méthode retenue est la seconde. La raison principale est d'enlever une étape au procédé de fabrication des dispositifs, pour d'une part, réduire les risques de dysfonctionnement des

composants, et d'autre part, avoir une couche d'ITO identique sur chaque substrat. Les substrats ont une surface de  $24 \times 36 \text{ mm}^2$  et une épaisseur de verre de 1,1 mm. La couche d'ITO a une résistivité annoncée de  $15 \Omega/\text{sq}$  et une épaisseur de 100 nm. Cette résistivité a été vérifiée par des mesures 4 pointes. Les valeurs obtenues oscillent entre 12 et  $20 \Omega/\text{sq}$  selon les substrats.

Deux motifs d'ITO ont été utilisés. Le premier, représenté sur la Figure 3.4.a, a été acheté par l'équipe avant le début de ces travaux. La bande centrale est la zone de fonctionnement des transistors et les plots de chaque côté sont utiles pour la prise des contacts source et drain lors de la caractérisation électrique. Ce motif a été utilisé pour la fabrication des premiers transistors organiques. Certains ne fonctionnant pas en raison de court-circuits liés à la grande surface d'ITO, une deuxième version du motif (Figure 3.4.b) a été choisie. La largeur de la bande centrale est plus petite afin de réduire le nombre de dysfonctionnement des dispositifs. Ce dernier motif est utilisé par la suite pour tous les transistors présentés dans le chapitre 4.

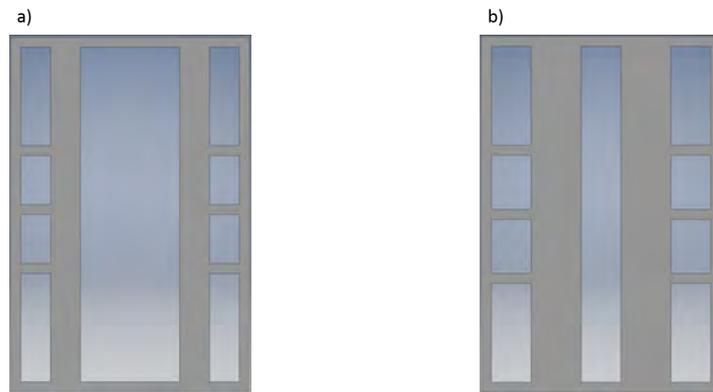


FIGURE 3.4 – Masques en inox de  $300 \mu\text{m}$  d'épaisseur pour réaliser la couche d'ITO du transistor avec une largeur de la bande centrale de a) 10 mm et de b) 4 mm. Les parties non grisées correspondent aux zones de l'ITO sur le verre.

### 3.2.1.1 Le nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats verre/ITO est une étape clé dans la fabrication de composants électroniques, la qualité de ces derniers en dépend. Lorsque l'on souhaite déposer de l'ITO sur du verre par pulvérisation cathodique ou lorsque l'on reçoit des substrats verre/ITO de la part d'un fournisseur, la surface est contaminée. Sans nettoyage, le dépôt du diélectrique de grille est inhomogène car l'adhésion est altérée à certains endroits. Pour assurer un bon état de surface, plusieurs nettoyages sont possibles :

- les bains successifs de solvants par ultrasons,
- les nettoyages avec une solution acide ou basique,
- les traitements de surface par plasma.

Le nettoyage avec des bains successifs de solvants par ultrasons est la technique la plus utilisée à l'heure actuelle. Elle consiste à immerger les échantillons dans plusieurs solutions contenant des solvants et de mélanger par ultrasons. L'acétone, l'éthanol et l'isopropanol sont les plus courants avec un bain de 10 mn pour chacun d'eux.

Le nettoyage avec une solution acide (acide nitrique/acide chlorhydrique/eau) ou basique (ammoniaque/peroxyde d'hydrogène/eau) est parfois utilisé pour remplacer le nettoyage précédent.

Le traitement de surface par plasma est une technique de nettoyage consistant à ioniser un gaz dans une chambre sous vide. La surface de l'échantillon est ensuite bombardée par ce plasma afin de décrocher les hydrocarbures. Par contre, il est nécessaire de faire un nettoyage préliminaire pour enlever les poussières et autres contaminants inorganiques. Ce nettoyage ne remplace donc pas les précédents. A l'heure actuelle, le traitement par UV-ozone se démarque par sa facilité d'utilisation. Le principe est de produire un rayonnement UV, à l'aide d'une lampe à mercure, dans une chambre contenant de l'oxygène. Ce dernier absorbe les rayons UV pour former de l'ozone ( $O_3$ ), un gaz oxydatif. La combinaison d'UV et d'ozone permet d'enlever les contaminants organiques de la surface en les convertissant en substances volatiles (eau, dioxyde de carbone, azote). Ce traitement, bien que facultatif, est de plus en plus utilisé dans la littérature pour sa faculté de changer les propriétés de surface de l'ITO.

Dans le cadre d'une fabrication de transistors top-gate avec une couche de pentacène, Lee *et al.* ont rapporté une augmentation du travail de sortie de l'ITO de 0,4 eV et de 1 eV respectivement pour le traitement UV ozone et le traitement par plasma  $O_2$ . La tension de seuil et le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  des transistors ont été améliorés, en raison d'une meilleure injection de trous dans la couche de pentacène [126]. Huang *et al.* ont étudié l'influence de différents plasmas sur l'anode d'ITO et sur les performances d'une OLED comportant une couche de NPB. Le traitement par plasma a permis de réduire la tension d'allumage de 7 à 5,6 puis 4,1 V respectivement en utilisant les gaz  $O_2$  et  $CF_4$  [127]. Plus récemment, Park *et al.* ont effectué, durant le dépôt d'ITO par pulvérisation cathodique, un traitement thermique (recuit) et un traitement par plasma  $O_2$ . Ces derniers entraînent une réduction de la rugosité et de la résistance de surface ainsi que la quasi disparition des structures en pics classique de l'ITO. L'impact est aussi visible sur une OLED verte avec une diminution du courant de fuite et une meilleure luminance [128].

Le nettoyage de nos substrats est effectué en salle blanche afin d'éviter les contaminations avec les poussières de l'environnement, très critiques dans la microélectronique. Il s'agit d'une salle propre entre la classe ISO 3 et ISO 4 ne contenant que 3000 particules de 100 nm ou moins par mètre cube. Le protocole de nettoyage choisi est différent des trois présentés précédemment. Les substrats verre/ITO sont d'abord rincés avec de l'acétone pour enlever les contaminants organiques. Ils sont ensuite plongés pendant 15 minutes, dans un bain de détergent dégraissant et d'eau déionisée chauffé à 50 ° C. Chaque substrat est ensuite nettoyé manuellement par frottement avec du détergent afin d'enlever les contaminants de surface. Les plaques de verre/ITO sont rincées avec de l'eau déionisée et l'accroche entre l'eau et le substrat est vérifiée. Le but est d'avoir une mouillabilité uniforme de l'eau sur tout le substrat, indiquant une énergie de surface identique (sans potentiel contaminant), préférable pour le futur dépôt du diélectrique de grille. Tous les substrats sont rincés dans un bac à cascade comportant une eau déionisée ultrapure, ayant une conductivité de 0,2  $\mu S/cm$ . Enfin, les plaques sont séchées à l'azote.

Le nettoyage par bains successifs de solvants par ultrasons n'a pas été choisi car il a été vérifié au sein de l'équipe, qu'il n'a pas d'effet positif sur la mouillabilité de la surface d'ITO. Quel que soit les étapes préliminaires de nettoyage, le dernier rinçage avec de l'eau déionisée conditionne le caractère hydrophile du substrat. En effet, des mesures d'angle de contact ont été effectuées avec de l'eau déionisée, la valeur reste constante aux alentours de  $25^\circ$  entre la goutte et le substrat.

Le traitement par UV-ozone n'a pas été intégré au protocole final puisqu'il n'a pas d'influence sur la morphologie et la rugosité de surface des diélectriques, vérifié par microscopie à force atomique. De plus, les performances électriques obtenues après la caractérisation électrique des transistors sont similaires avec ou sans traitement UV-ozone de l'ITO. En effet, l'impact du changement de l'état de surface et des propriétés de l'ITO est réduit en raison du contact de ce dernier avec un matériau isolant.

### 3.2.2 Le diélectrique de grille

Dans ce travail, trois diélectriques de grille ont été choisis : le PMMA, le P(VDF-TrFE) et le P(VDF-TrFE-CFE). Leur structure chimique est indiquée sur la Figure 3.5. Tous trois sont des matériaux organiques de la classe des polymères dont l'avantage est leur comptabilité avec l'électronique organique et la possibilité de les déposer par voie liquide. Dans notre cas, la couche isolante est déposée sur le substrat par enduction centrifuge. Cette technique de dépôt est expliquée dans la section suivante. Le protocole expérimental sera détaillé ensuite.

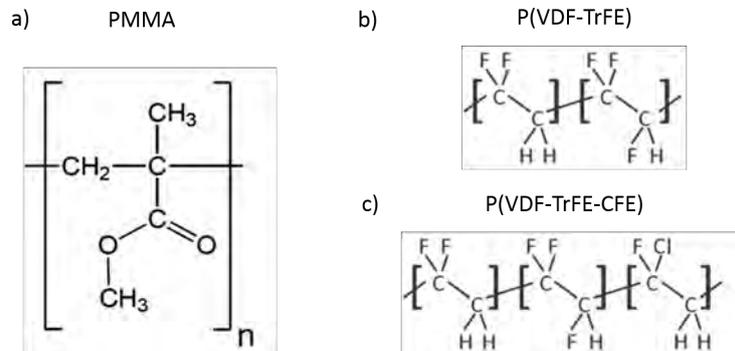


FIGURE 3.5 – Structure chimique du a) PMMA, b) P(VDF-TrFE) et c) P(VDF-TrFE-CFE).

Le premier polymère (PMMA) de chez Sigma-Aldrich a une masse molaire moyenne de 350000, permettant d'obtenir facilement des épaisseurs de film supérieures à 100 nm. Il est très utilisé dans la littérature comme couche isolante dans les OFETs [129] et les OLETs [55][65]. En effet, ce matériau est très peu polaire avec une faible permittivité relative d'environ 3. De plus, après son dépôt en couche mince, il présente une faible rugosité de surface. L'ensemble de ces paramètres permet d'avoir une excellente interface avec le semi-conducteur organique, qu'il soit conducteur de trous ou d'électrons. Cependant, la faible constante diélectrique induit des tensions d'alimentation élevées. Le PMMA a été choisi comme référence dans notre étude car les propriétés de ce polymère sont connues.

Le P(VDF-TrFE) et le P(VDF-TrFE-CFE) ont été achetés sous forme de poudre chez Piezotech avec respectivement une concentration molaire de 70/30 et de 63/29,7/7,3. Ce sont des matériaux ferroélectriques très polarisés, même sans application de champ électrique et qui, après dépôt, présentent une rugosité de surface élevée (supérieure à 7 nm) [130]. Par contre, leur permittivité relative est très grande, respectivement 10 et 50. Le P(VDF-TrFE-CFE) a également l'avantage d'avoir un cycle d'hystérésis fortement réduit par rapport au P(VDF-TrFE) en raison de l'ajout de monomères CFE dans le polymère. Par ailleurs, seules quelques publications évoquent l'utilisation du P(VDF-TrFE-CFE) dans les applications OFETs [131][118] et une seule dans les OLETs dont les travaux sont très récents [56]. L'intérêt de l'utilisation de ces deux matériaux est de réduire les tensions d'alimentation des OFETs.

### 3.2.2.1 L'enduction centrifuge

L'enduction centrifuge, ou plus communément "spincoating", est une technique de dépôt de films minces par voie humide. Cette dernière est généralement utilisée pour déposer les matériaux à grande masse moléculaire comme les polymères. Les petites molécules ainsi que les nanoparticules peuvent également être déposées par cette méthode. Le principe consiste à mettre en solution le matériau souhaité par dissolution. La concentration de celle-ci ainsi que sa viscosité permet de contrôler l'épaisseur du film. Le substrat est d'abord recouvert avec un excès de solution (Fig 3.6.a). Le substrat et la solution sont ensuite mis en rotation à grande vitesse, permettant l'étalement de la solution (Fig 3.6.b) et l'obtention d'un film mince (Fig 3.6.c). Quasi systématiquement, un recuit du film est nécessaire, d'une part, pour évaporer totalement le solvant (Fig 3.6.d) et d'autre part, pour contrôler la cristallisation des molécules.

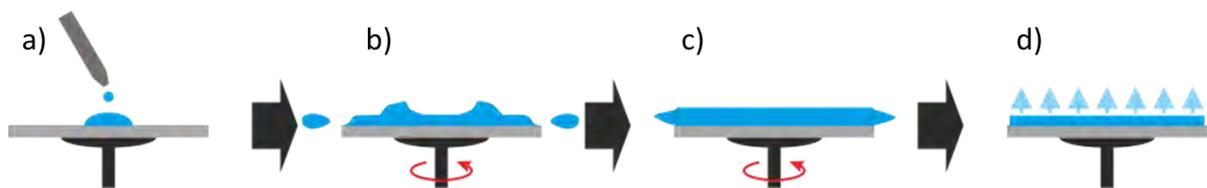


FIGURE 3.6 – Etapes pour obtenir une couche mince par spincoating. *Wikipedia*

L'avantage de cette technique est l'obtention de couches homogènes tout en contrôlant leur épaisseur, pouvant varier de quelques nanomètres à la dizaine de micromètres. De plus, les films peuvent être déposés sur différents types de substrats (verre, silicium, matières plastiques). Cette technique n'est en revanche pas adaptée pour de grandes surfaces, la technologie d'impression jet d'encre lui est priorisée.

### 3.2.2.2 Le protocole de dépôt

La procédure expérimentale débute par la pesée du matériau sur une microbalance, ayant une précision au centième de milligramme. Le polymère est placé dans une fiole brune ne laissant pas passer les rayonnements UV, connus pour dégrader le PMMA. Les matériaux ferroélectriques étant très sensibles à l'humidité, ils sont placés pendant 30 minutes dans une étuve

à 100 ° C avant l'étape de pesée. Ensuite, un solvant est ajouté dans la fiole pour dissoudre le polymère. Le solvant influe sur la vitesse de dissolution du matériau, sur la viscosité de la solution et par conséquent sur l'épaisseur finale de la couche. Le PMMA a l'avantage d'être soluble dans une grande majorité de solvants. Le choix s'est porté sur l'acétate de butyle, un solvant non toxique utilisé par la communauté scientifique [64][65][132] respectant les restrictions de la salle blanche du laboratoire. Concernant les matériaux ferroélectriques, le butanone (ou méthyléthylcétone) a été choisi pour son fort pouvoir de dissolution. Sa pression de vapeur saturante dépasse les limites de sécurité de la salle blanche mais a été accepté puisqu'il est peu toxique. Le volume de solvant utilisé permet de choisir la concentration de la solution. En général, cette dernière est de quelques dizaines de milligrammes par millilitre. La fiole contenant la solution et un agitateur magnétique est placée dans un cristalliseur rempli d'eau posé sur une plaque chauffante. La rotation de l'agitateur magnétique est réglée pour mélanger efficacement le polymère avec le solvant. Le bain d'eau permet d'avoir une température uniforme dans toute la fiole : chauffée à 60 ° C pour le PMMA et à 40 ° C pour les matériaux ferroélectriques pendant 2 heures.

Lors du dépôt en salle blanche, une seringue sans silicone est utilisée pour éviter toute contamination avec la solution. Un filtre en verre borosilicaté de 1  $\mu\text{m}$  est ajouté à la seringue afin de filtrer les particules provenant de la solution. En effet, en l'absence de filtre, de nombreuses poussières se retrouvent sur le film, pouvant créer des court-circuits.

Concernant les paramètres de la tournette, le PMMA est déposé avec une accélération de 2000 tr/min/s et une vitesse de 2000 tr/min pendant 30 secondes. Quant aux matériaux ferroélectriques, ils sont déposés à une vitesse de 3000 tr/min pendant 30 secondes pour une accélération de 2000 tr/min/s. Il est à noter que la vitesse de rotation et la concentration de la solution ont un fort impact sur l'épaisseur finale de la couche. Cette dernière diminue lorsque la vitesse de rotation augmente. En revanche, plus la concentration de la solution est importante, plus le film sera épais. Des résultats d'épaisseurs de films de PMMA en fonction de la concentration de la solution sont présentés sur la Figure 3.7. L'épaisseur varie de manière non linéaire en fonction de la concentration, également démontré par Walsh *et al.* pour des films de PMMA déposés avec du toluène [133].

Le durée de rotation de 30 secondes est très utilisée pour des dépôts par "spincoating", permettant d'avoir une épaisseur homogène sur tout le substrat. En effet, avec un temps très court (quelques secondes) ou trop long (quelques minutes), des différences d'épaisseurs apparaissent sur l'échantillon. La Figure 3.8 schématise l'impact du temps de rotation sur la forme du film.

Après le dépôt, les échantillons sont recuits sur une plaque chauffante. La procédure de recuit est décomposée en paliers dans le but d'éviter des phénomènes de cristallisations aléatoires pendant la phase de refroidissement, néfaste pour la morphologie et la rugosité du film car les matériaux organiques sont sensibles aux changements brusques de température. Les échantillons sont d'abord posés sur la plaque à une température initiale de 50 ° C, la consigne est ensuite augmentée à 81 ° C et 130 ° C respectivement pour les matériaux ferroélectriques et le PMMA. Le recuit dure 15 minutes afin d'évaporer respectivement le butanone et l'acétate de butyle.

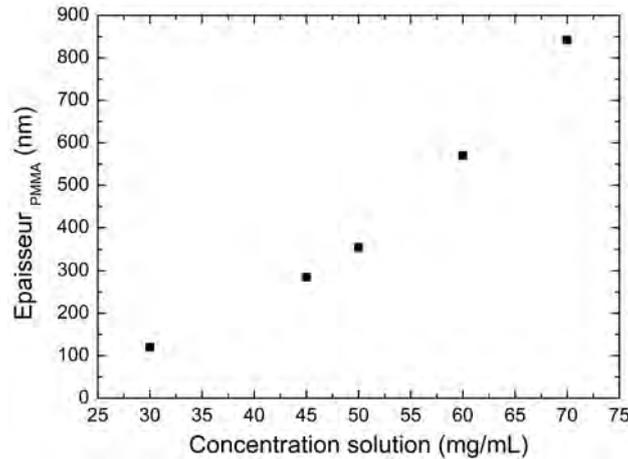


FIGURE 3.7 – Épaisseur des films de PMMA déposés à 2000 tr/min en fonction de la concentration du matériau en solution avec de l'acétate de butyle.

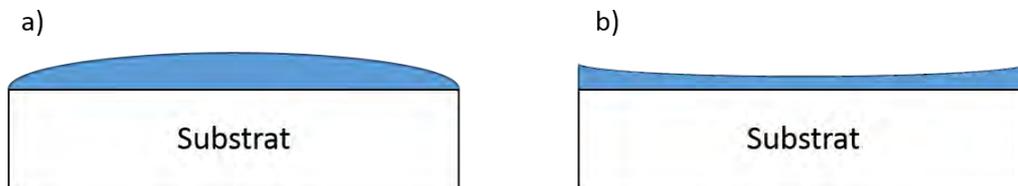


FIGURE 3.8 – Représentation schématique de la forme d'un film déposé par spincoating avec un temps trop a) court et b) long.

Une seconde phase de recuit est appliquée pour le P(VDF-TrFE) et le P(VDF-TrFE-CFE), en effectuant un palier de 15 mn à 118 ° C, pour réduire la rugosité de surface [134]. La consigne de température est abaissée à 50 ° C pour refroidir très lentement le matériau évitant de provoquer un choc thermique et par conséquent un changement de morphologie du film. Des structures hybrides ont également été réalisées avec les trois diélectriques de grille en déposant le premier matériau puis le second. Chacun d'eux est recuit suivant ses paramètres respectifs.

La dernière étape du protocole consiste à enlever le diélectrique de grille situé sur les plots d'ITO avec de l'acétone. Ces parties d'ITO placées de chaque côté de la bande centrale formeront les contact drain et source du transistor. Cette étape est cruciale pour éviter tout problème lors de la caractérisation électrique des transistors organiques.

### 3.2.3 Le semi-conducteur organique

Après le dépôt du diélectrique de grille, les échantillons sont placés dans une boîte à gants. Celle-ci est sous atmosphère inerte (azote) avec un taux d'oxygène et d'humidité inférieur à 1 ppm<sup>1</sup>. Cette atmosphère contrôlée est nécessaire puisque la plupart des matériaux organiques conducteurs se dégradent en présence d'O<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O en devenant résistif. Dès lors, toutes les étapes de fabrication des transistors organiques sont effectuées en boîte à gants. La Figure 3.9 montre la boîte à gants contenant le bâti d'évaporation et la Figure 3.10, l'écran de contrôle de

1. Un partie par million (ppm) est une fraction valant un millionième.

la pression, de l'oxygène et de l'humidité.



FIGURE 3.9 – Photographie de la boîte à gants contenant le bâti d'évaporation.



FIGURE 3.10 – Ecran de contrôle de l'oxygène, de l'humidité et de la pression à l'intérieur de la boîte à gants.

Concernant le matériau semi-conducteur des transistors, le choix s'est dans un premier temps porté sur une petite molécule plutôt qu'un polymère conducteur. La plupart de ces derniers sont solubles dans des solvants toxiques et ne peuvent donc pas être déposés dans la salle blanche du laboratoire. De plus, ils sont généralement employés dans une configuration top-gate [64][65]. Quant aux petites molécules, elles sont majoritairement utilisées dans une structure bottom-gate [55][135], sélectionnée dans ce projet. Dans un second temps, nous avons choisi d'utiliser une petite molécule transportant préférentiellement les électrons puisque d'une part, les transistors de type n ont été moins étudiés par la communauté scientifique, et d'autre part, en raison d'une contrainte de fabrication des électrodes drain et source, expliquée dans la partie 3.2.4. La petite molécule N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>) dont la structure chimique est représentée sur la Figure 3.11, a été retenue puisqu'utilisée avec succès dans des OFETs [135][136] et des OLETs [51][54]. De plus, la mobilité des électrons reportée dans la littérature peut atteindre 1 cm<sup>2</sup>/V.s [137]. Le PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> est déposé en couche mince par évaporation sous vide, dont le principe de fonctionnement est détaillé ci-dessous.

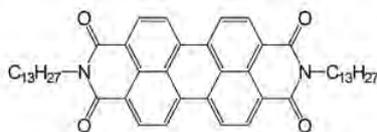


FIGURE 3.11 – Structure chimique de la petite molécule PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>.

### 3.2.3.1 L'évaporation sous vide

Cette méthode est principalement utilisée pour le dépôt de petites molécules organiques. L'intérieur de notre bâti de sublimation est représenté sur la Figure 3.12. Le système est placé

dans une enceinte hermétique afin de créer un vide. Deux cellules dites de Knudsen sont situées en bas du bâti (Fig. 3.12.a). Chacune d'elles comporte un creuset contenant le matériau à évaporer, pouvant être sous forme de poudre ou de cristaux. Un filament de tungstène, résistant à de très hautes températures, entoure le creuset qui est chauffé quand un courant le traverse. Lorsque le creuset atteint la température de sublimation du matériau, la petite molécule s'évapore et se recondense à l'état solide sur les échantillons. Le vide dans l'enceinte est nécessaire afin que les molécules se déplacent sur de longues distances sans entrer en collision avec d'autres particules. Deux pompes connectées au système permettent d'atteindre un vide primaire puis secondaire afin d'atteindre une pression de  $10^{-6}$  mbar. Les microbalances à quartz (Fig. 3.12.c) placées au-dessus des cellules permettent d'enregistrer les conditions du dépôt : la vitesse et la quantité de matériau déposé c'est-à-dire l'épaisseur du film. Des caches protecteurs (Fig. 3.12.b) sont actionnés pour couper le flux selon l'épaisseur de film souhaitée. Le porte-échantillons (Fig. 3.12.d) est situé en haut de l'enceinte et possède ses propres caches protecteurs. Dans notre cas, il contient six coupelles contenant chacune un substrat (Fig. 3.12). Le porte-échantillons est en rotation et décrit un système planétaire pendant l'évaporation, permettant un dépôt homogène et limitant l'effet d'ombrage.



FIGURE 3.12 – Système d'évaporation sous vide des matériaux organiques (à gauche). a) cellules, b) caches protecteurs, c) microbalances à quartz, d) porte-échantillons avec cache protecteur. Porte-échantillons en vue de dessus (à droite).

Le contrôle de la vitesse du dépôt conduit à des films dont l'organisation moléculaire est très ordonnée. La morphologie dépend de l'épaisseur du film et de la vitesse du dépôt. Pour un contrôle optimal, il faut connaître les caractéristiques intrinsèques du matériau, à savoir sa densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) et son impédance acoustique ( $\times 10^5 \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), étant respectivement de 1,14 et de 8,8 pour le PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ . S'ajoute à cela, un paramètre lié au placement des éléments (source, quartz et substrat) dans le bâti d'évaporation, le tooling factor (TF). Le TF est un

coefficient, permettant de corriger l'épaisseur de dépôt lue par la microbalance à quartz ( $T_{ind}$ ) en la comparant à celle mesurée expérimentalement sur l'échantillon ( $T_m$ ). Il a pour formule :

$$TF = \frac{T_m}{T_{ind}} \quad (3.2)$$

et prend pour valeur :

- TF=1, la microbalance à quartz et l'échantillon reçoivent la même quantité de matériau,
- TF>1, l'échantillon reçoit plus de matériau que la microbalance,
- TF<1, l'échantillon reçoit moins de matériau que la microbalance.

Pour déterminer les TFs des matériaux organiques et métalliques, un dépôt sur un substrat de verre est réalisé avec un TF égal à 1. L'épaisseur déposée sur le substrat est mesurée à l'aide d'un profilomètre puis comparée à celle reçue par la microbalance à quartz. Si les deux épaisseurs diffèrent, le TF est calculé avec la formule 3.2. Un deuxième dépôt est effectué avec la nouvelle valeur du TF afin de la valider, indiquant un dépôt d'épaisseur identique entre le quartz et les substrats. Une baie de commande représentée sur la Figure 3.13 permet de contrôler tous les paramètres du bâti durant la procédure d'évaporation. Tous les paramètres des matériaux sont rentrés dans un contrôleur de vitesse et d'épaisseur (FTM7).



FIGURE 3.13 – Panneau de contrôle avec les différents éléments de mesure.

### 3.2.3.2 Le protocole expérimental

La procédure débute par la mise à la pression atmosphérique du bâti de sublimation. Le creuset est rempli d'une quantité de PTCDI- $C_{13}H_{27}$  suffisante pour une dizaine d'évaporations en moyenne. Un masque en inox avec un motif prédéfini suivi de l'échantillon avec la face recevant le dépôt vers le bas sont placés dans la coupelle du porte-échantillons. Une plaque avec un ressort est ensuite utilisée pour réduire l'espace entre les deux et limiter ainsi l'effet d'ombrage. Deux motifs ont été utilisés pour le masque organique. Le premier, représenté sur la Figure 3.14.a comporte une zone de dépôt large de 12 mm, coïncidant avec la première version du substrat verre/ITO (Fig. 3.4.a). Ce masque a été remplacé par une deuxième version (Fig.

3.14.b) dont l'ouverture est plus étroite (3 mm), permettant en combinaison avec la deuxième version du substrat verre/ITO (Fig. 3.4.b), de réduire la surface de la zone de fonctionnement du transistor et par conséquent le nombre de dysfonctionnement de dispositifs par court-circuits. La bande centrale de la couche semi-conducteur est d'un millimètre moins large que celle de l'ITO en raison de la présence d'un jeu de 500  $\mu\text{m}$  dans la coupelle contenant le masque et l'échantillon. Le matériau organique est ainsi toujours aligné avec l'ITO.

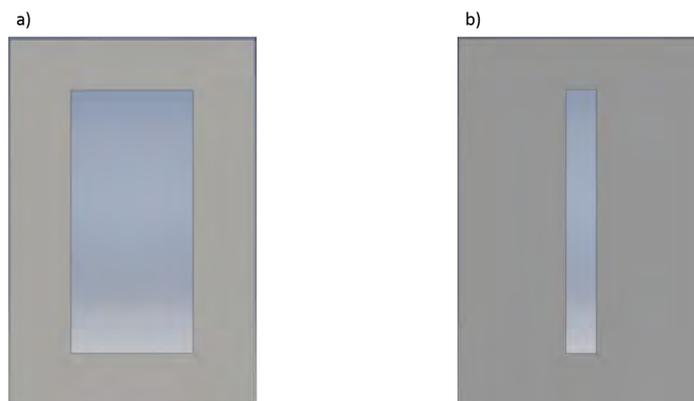


FIGURE 3.14 – Masques en inox de 300  $\mu\text{m}$  avec une largeur d'ouverture de a) 12 mm et de b) 3 mm pour réaliser la couche de semi-conducteur du transistor.

Lorsque le creuset et les échantillons sont placés dans l'évaporateur, le pompage est lancé pour atteindre  $10^{-6}$  mbar après 30 mn. Une consigne de température de 260 °C, légèrement supérieure à la température de sublimation du PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  pour un vide de  $10^{-6}$  mbar, est indiquée au contrôleur de température. Une fois la température atteinte et la vitesse de dépôt stable, le porte-échantillons est mis en rotation et les caches protecteurs sont ouverts pour effectuer le dépôt. L'épaisseur à déposer est fixée à 30 nm pour tous les transistors. Dès que le film est déposé, les caches sont refermés et le temps de dépôt est noté pour en déduire la vitesse de dépôt. Cette dernière a une influence sur les performances des transistors, elle est discutée dans la partie 4.1.2 page 94. Enfin, la consigne de température est ramenée à 20 °C et le bâti est remis à pression atmosphérique pour sortir les échantillons.

### 3.2.4 Les électrodes drain et source

Les électrodes drain et source d'un transistor top-contact sont la plupart du temps réalisées avec des métaux. L'or est le matériau idéal pour l'injection de trous dans le semi-conducteur organique. En effet, son travail de sortie de 5,1 eV est proche du niveau HOMO de la plupart des matériaux organiques (situé entre 5 et 6 eV). De plus, il reste parfaitement stable à l'air. Pour favoriser l'injection d'électrons, l'aluminium, le magnésium et le calcium sont utilisés. Ces métaux ont un faible travail de sortie correspondant au niveau LUMO des matériaux organiques (2 - 3 eV). Cependant, ils sont sensibles aux conditions ambiantes et ont tendance à s'oxyder très rapidement. Notre bâti de sublimation contient un canon à électron capable de déposer la plupart des métaux. Cette méthode de dépôt est décrite dans la section suivante.

Des dépôts d'or et d'aluminium ont été effectués avec succès. Cependant, lors du dépôt, des rayonnements sont générés, dégradant les couches organiques et réduisant fortement les performances des composants. Les deux cellules de Knudsen utilisées pour les matériaux organiques atteignent au maximum  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , température insuffisante pour évaporer les métaux. Le choix du matériau des électrodes source et drain s'est alors porté sur le calcium dont la température de sublimation est d'environ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour un vide de  $10^{-6}$  mbar. De plus, il a l'avantage d'injecter très efficacement les électrons en raison d'un travail de sortie de 2,9 eV conduisant à un contact ohmique avec le film de PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ . Le diagramme d'énergie comportant les bandes HOMO et LUMO du PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  et le travail de sortie du calcium est représenté sur la Figure 3.15. Par ailleurs, le travail en boîte à gants évite l'oxydation du calcium.

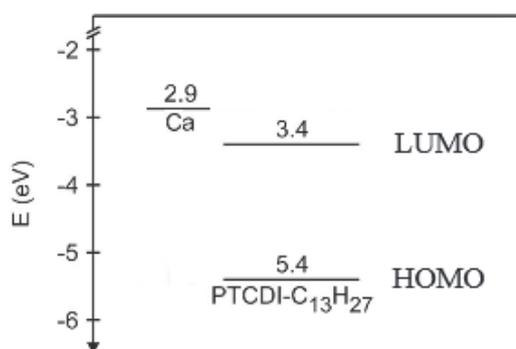


FIGURE 3.15 – Diagramme d'énergie contenant la bande HOMO et LUMO du PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  et le travail de sortie du calcium.

### 3.2.4.1 Le canon à électrons

Le canon à électrons, représenté sur la Figure 3.16, situé dans l'enceinte de l'évaporateur, permet de déposer des matériaux métalliques. Le bloc contient un filament de tungstène pouvant être chauffé à très haute température en appliquant un courant, permettant aux électrons de dépasser la barrière de potentiel métal-vide afin de se disperser. Sous l'application d'un champ électrique (différence de potentiel de quelques kilovolt), les électrons vont se concentrés en un faisceau et suivre une trajectoire rectiligne. Dans le cas d'un canon à électron, un aimant permanent est placé sous le creuset, permettant au faisceau d'avoir une trajectoire circulaire. Les électrons percutent le métal à déposer se trouvant dans un creuset en cuivre et procède ainsi à son évaporation. Une microbalance à quartz est reliée à un contrôleur afin de mesurer la vitesse et l'épaisseur du dépôt. Un cache protecteur est également présent et le dépôt s'effectue sous vide.

### 3.2.4.2 Le protocole expérimental

Les électrodes source et drain sont déposées en suivant la même procédure que le PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  présentée dans la section 3.2.3.2 page 81. En revanche, la consigne de température est fixée à  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour un vide de  $10^{-6}$  mbar. Les électrodes ont une épaisseur de 100 nm et

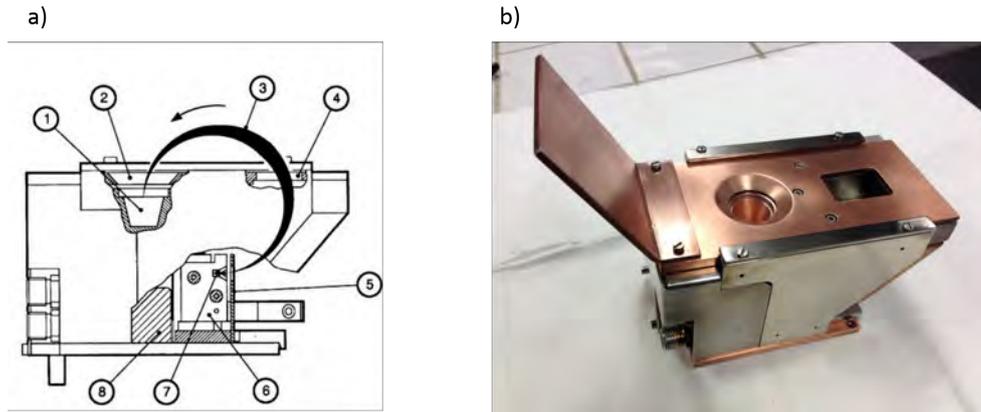


FIGURE 3.16 – a) Schéma du canon à électrons avec les différents éléments : ① : creuset, ② : ouverture dans plaque métallique, ③ : faisceau d'électrons, ④ : ouverture dans plaque métallique, ⑤ : anode, ⑥ : ensemble de l'émetteur, ⑦ : filament, ⑧ : aimant permanent. b) Photographie du canon à électrons.

sont déposées à 0,1 nm/s. Concernant les paramètres du calcium, sa densité et son impédance acoustique sont respectivement égales à  $1,55 \text{ g.cm}^{-3}$  et à  $2.6 \times 10^5 \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Les différentes versions des masques utilisés sont schématisées sur la Figure 3.17.

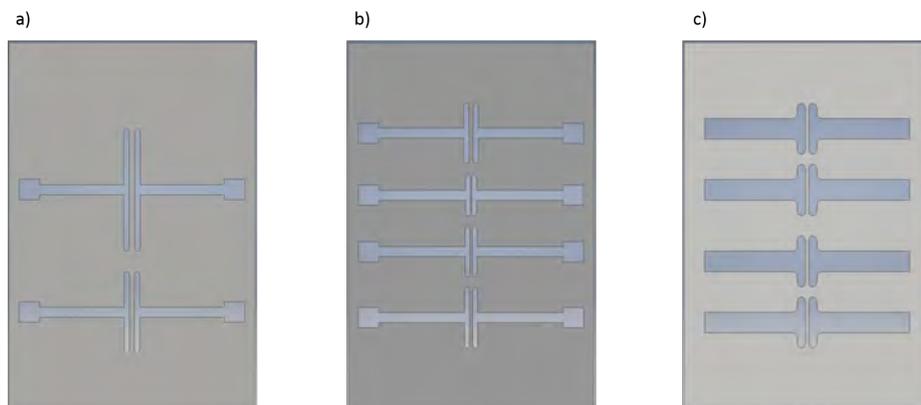


FIGURE 3.17 – Masques en inox de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour réaliser les électrodes source et drain du transistor avec une a) longueur de canal de 500 et 600  $\mu\text{m}$ , b) longueur variant de 100 à 400  $\mu\text{m}$ , c) longueur de canal fixe.

Chacun d'eux comporte une série de deux électrodes identiques, séparés par une distance représentant la longueur de canal du transistor. Sur les premières versions des masques (Fig. 3.17.a et 3.17.b), la longueur (L) et la largeur (W) de canal sont variables afin de connaître la longueur minimale réalisable par évaporation sans provoquer de court-circuit en raison d'effets d'ombrage. De plus, cela permet de caractériser l'influence du rapport  $W/L$  sur les performances électriques des transistors. Cependant, les OFETs d'un même substrat n'auront pas les mêmes performances. La dernière version du masque métallique (Fig. 3.17.c) corrige ce point et comporte 4 séries d'électrodes, ayant une longueur et une largeur de canal fixe. Quatre masques ont été déclinés, avec une longueur de 100, 200, 300 et 500  $\mu\text{m}$ , la largeur reste fixe à 5 mm. Le but est de valider la reproductibilité des performances sur un même substrat comportant

4 transistors identiques. Concernant ce dernier motif, les angles droits ont été supprimés pour limiter les effets de pointe aux extrémités et éviter ainsi un renforcement local du champ.

### 3.2.5 Résumé des étapes de fabrication

La Figure 3.18 montre un échantillon comportant quatre transistors organiques bottom-gate top-contact, après chaque étape de fabrication, réalisé avec les dernières versions des masques du substrat, du semi-conducteur organique et des électrodes source/drain. Ces masques ont été utilisés pour l'ensemble des transistors présentés dans le chapitre 4.

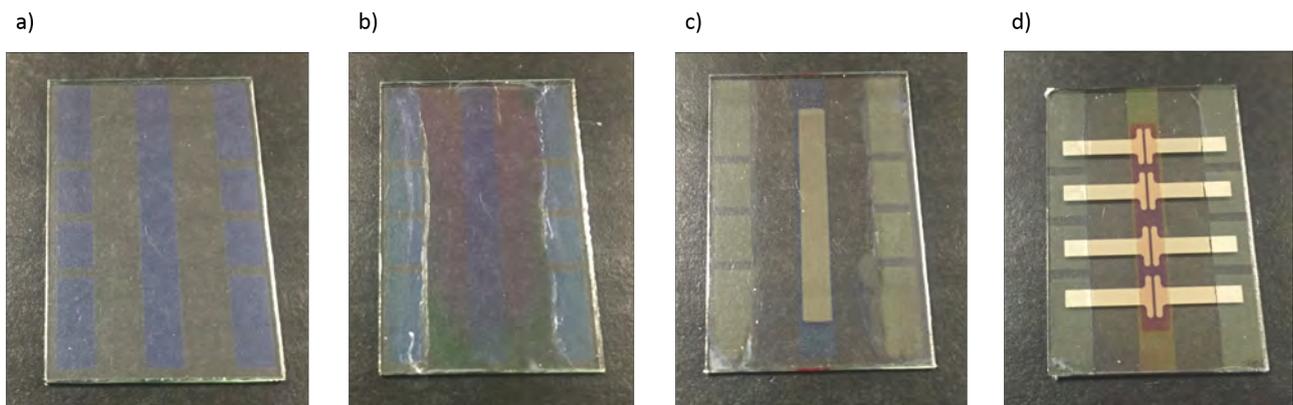


FIGURE 3.18 – État d'un échantillon, comportant quatre transistors organiques bottom-gate top-contact, après chaque étape de fabrication. a) Substrat verre/ITO, b) échantillon après le dépôt du diélectrique de grille, c) échantillon après le dépôt du semi-conducteur organique et d) échantillon final après le dépôt des électrodes source/drain.

## 3.3 Caractérisations électriques des transistors

Durant cette thèse, un banc de test électriques a été mis en place, spécialement dédié à l'étude des transistors. Nous avons transformé une boîte à gants "humide", spécialisée dans les dépôts par spincoating, en une boîte à gants "sèche" (Fig. 3.19) afin de caractériser les dispositifs sous atmosphère contrôlée (taux d'eau et d'oxygène inférieurs à 1 ppm). Une station, comprenant des pointes (Fig. 3.20.a) reliées à des micropositionneurs (Fig. 3.20.b) sont utilisées pour prendre les contacts avec les électrodes du transistor. Une caméra (Fig. 3.20.c) placée au dessus de la station facilite l'appui des pointes sur les zones du transistor. Les câbles coaxiaux des micropositionneurs sont reliés, par des passages étanches, aux appareils de mesure, laissant ces derniers en dehors de la boîte à gants.

Les mesures électriques des transistors sont effectuées avec un analyseur Keysight B2902A (Fig. 3.21), piloté avec un logiciel constructeur par connexion USB. Cet analyseur a été choisi car il comporte deux voies permettant d'obtenir simultanément les courants de drain et de grille des transistors afin de tracer les caractéristiques de sortie  $I_{ds} f(V_{ds})$  et de transfert  $I_{ds} f(V_{gs})$ . Les principaux paramètres des composants, présentés dans la partie 1.2.5, sont extraits de ces

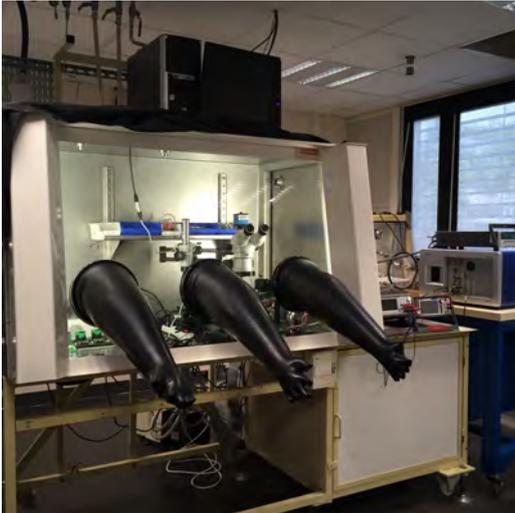


FIGURE 3.19 – Photographie de la boîte à gants de caractérisation.



FIGURE 3.20 – Photographie de la station sous pointes. a) pointes, b) micro-positionneurs et c) caméra.

courbes, définissant leurs performances électriques. L'analyseur peut également appliquer une tension allant jusqu'à 200 V, nécessaire pour étudier les premiers transistors non optimisés en tension. La résolution minimale de mesure de courant est de 100 fA, pratique dans l'application OFET, dont le courant de drain peut être très faible (quelques nanoampères). Le pas de mesure est de 0,5 V et le temps entre chaque mesure est de 500 ms. Les tensions appliquées, variant pour chaque structure de diélectrique utilisée, ces dernières ne sont pas indiquées dans cette section mais dans le chapitre 4 sur les courbes de sortie et de transfert.



FIGURE 3.21 – Photographie de l'analyseur Keysight B2902A.



FIGURE 3.22 – Photographie du spectromètre d'impédance Solartron Modulab.

Toutes les mesures sont faites en balayage aller-retour pour vérifier l'hystérésis présente au sein des dispositifs. Ce phénomène, courant dans les OFETs, a déjà été reporté par des équipes de recherche [138][139]. Il se produit lors de la variation de la tension de drain ou de grille. Pour la première tension, le phénomène est moins prononcé, voire négligeable [140]. En revanche, la tension de grille est responsable de l'accumulation des porteurs de charge proche

de l'interface diélectrique/semi-conducteur provoquant un effet d'hystérésis plus important, visible sur les caractéristiques de transfert. Cette hystérésis a été observée avec des diélectriques organiques et inorganiques ainsi que pour une large gamme de semi-conducteurs organiques. Elle a été attribuée à la présence de pièges au niveau du diélectrique de grille et de l'interface isolant/semi-conducteur organique [138] [141], amenant des décalages positifs ou négatifs de la tension de seuil suivant le signe de la tension de grille. Il devient alors difficile d'extraire les paramètres de mobilité et de tension de seuil pour ces transistors. Cette hystérésis est dite dynamique puisqu'apparaissant lors de la caractérisation électrique du transistor, posant de véritables problèmes pour les circuits intégrant des transistors. En effet, les circuits électroniques nécessitent une stabilité électrique pour avoir un fonctionnement optimal sur une longue durée. Les effets d'hystérésis affectent les états ON et OFF du transistor en décalant la tension de fonctionnement. Dans le cas des matériaux ferroélectriques utilisés dans ce projet, il existe une hystérésis dite permanente provenant des propriétés intrinsèques de ces matériaux, et affectant également les performances des dispositifs. Elle sera caractérisée et son effet sera étudié dans le chapitre 4.

La capacité des diélectriques est caractérisée par spectroscopie d'impédance avec un Solartron modulab (Fig. 3.22), également relié à la station sous pointes. Les mesures sont faites en balayage aller-retour à 1 kHz, la fréquence utilisée par le standard IEEE [25], sur des capacités. Ces dernières possèdent la même structure que les transistors sauf qu'il n'y a pas de couche de semi-conducteur.

### 3.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les techniques de caractérisation morphologiques et physico-chimiques des couches minces ont tout d'abord été présentées. Grâce à ces mesures physiques, nous serons à même de déterminer l'épaisseur, la rugosité et la morphologie des couches afin d'optimiser l'interface diélectrique/semi-conducteur et la mouillabilité des substrats afin d'améliorer le dépôt des couches isolantes.

Dans un second temps, une partie a été consacrée à la mise au point des transistors organiques en décrivant le protocole expérimental et les techniques de dépôt associées, pour chaque couche du composant. Le développement, la mise en place et la validation du protocole de fabrication des composants a été le fruit d'un long travail car il s'agit de la première thèse sur les transistors organiques dans le groupe. En parallèle de cet aspect, une partie du travail s'est focalisée sur la réparation, la maintenance et l'évolution du parc de machines comportant deux boîtes à gants et un bâti de sublimation de matériaux organiques. Notre contribution a consisté à obtenir et à garder constant des taux d'oxygène et d'humidité dans les boîtes à gants en dessous de 1 ppm. Une boîte à gants "humide" a été transformée en boîte à gants "sèche" afin de caractériser les transistors sous atmosphère inerte. Concernant le bâti de sublimation, une seconde source d'évaporation a été ajoutée et de nouveaux caches protecteurs ont été mis en place. Enfin, nous avons effectué de nombreuses maintenances des boîtes à gants, du bâti

d'évaporation, des pompes à vide et de tous les composants liés à ces machines.

Nous nous sommes ensuite basés sur l'état de l'art présenté dans les chapitres précédents pour valider le choix des matériaux en cohérence avec le parc de machines à notre disposition.

Le récapitulatif pour chaque couche est le suivant :

- substrat : verre
- électrode de grille : ITO
- diélectrique de grille : PMMA, P(VDF-TrFE) et P(VDF-TrFE-CFE)
- semi-conducteur organique : PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>
- électrodes drain et source : calcium

Les masques utilisés pour l'ensemble des transistors réalisés dans ce projet, définissant le motif du substrat, du semi-conducteur organique et des électrodes source et drain sont respectivement représentés sur les Figures 3.4.b, 3.14.b et 3.17.c. Des transistors réalisés avec ces masques sont présentés sur la Figure 3.18.

Enfin, nous avons présenté le banc de tests électriques des dispositifs en décrivant les appareils et le protocole de mesure. Le chapitre suivant est dédié à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce projet et à leur interprétation.

# Chapitre 4

## Caractérisations des transistors organiques et interprétations des résultats

Dans ce chapitre, les résultats de la caractérisation des OFETs et des structures capacitives sont présentés et discutés. Nous mettons l'accent sur l'influence de trois diélectriques de grille différents sur les performances électriques des transistors. Le but étant d'augmenter la capacité de la couche diélectrique en utilisant des matériaux ferroélectriques afin de réduire les tensions de fonctionnement des OFETs, tout en conservant de bonnes performances.

Dans un premier temps, les résultats concernant les transistors organiques de référence réalisés à base de PMMA sont présentés. Un comparatif avec la littérature est dressé pour situer les performances de nos composants. Ensuite, les transistors élaborés à base de P(VDF-TrFE) sont considérés. Nous nous intéressons également aux diélectriques hybrides combinant le PMMA avec le P(VDF-TrFE) et nous les comparons aux OFETs de référence. L'influence de chaque matériau du diélectrique hybride est discutée. Enfin, les premiers résultats concernant les OFETs réalisés à base de P(VDF-TrFE-CFE) sont présentés.

Pour rappel, tous les dispositifs ont une structure bottom-gate top-contact (Figure 4.1.a.). Chaque couche du composant a été réalisée avec les dernières versions des masques afin d'optimiser les résultats. Les performances des transistors sont extraites des caractérisations électriques en traçant les courbes de sortie et de transfert. Des structures capacitives (Figure 4.1.b), avec un motif d'électrodes source et drain identique aux OFETs, sont réalisées afin d'obtenir la valeur de la capacité des couches diélectriques.

### 4.1 OFETs réalisés à base de PMMA

La première étape de ce travail de thèse s'est focalisée sur la réalisation d'OFETs contenant une couche de PMMA. Ces dispositifs permettent de valider la mise en place du protocole de fabrication et servent de référence puisqu'il s'agit des premiers transistors réalisés au sein du laboratoire. Une étude a ensuite été menée sur les paramètres liés d'une part à la géométrie des OFETs, en changeant la longueur du canal conducteur, et d'autre part, à la fabrication

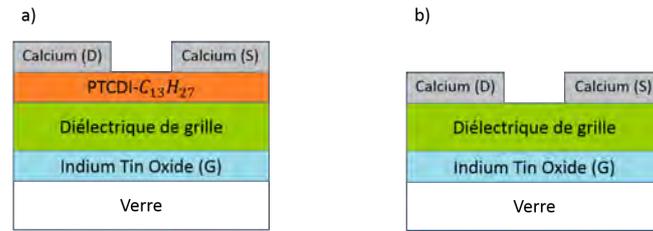


FIGURE 4.1 – Structure a) des OFETs et b) des capacités étudiés. La couche isolante est réalisée avec du PMMA, du P(VDF-TrFE), du P(VDF-TrFE-CFE) ou des diélectriques hybrides combinant le PMMA et les matériaux ferroélectriques.

des composants en faisant varier la vitesse de dépôt du semi-conducteur et l'épaisseur du diélectrique. Le but est d'étudier l'influence de ces paramètres sur les performances électriques des transistors. Nous avons choisi d'explorer en premier la longueur de canal car d'après les formules théoriques 1.2 et 1.3, décrites dans le chapitre 1, cette dernière impacte fortement la valeur du courant de drain des composants. Les résultats obtenus concernant chaque paramètre sont présentés et discutés point par point ci-après.

#### 4.1.1 Influence de la longueur du canal conducteur

Dans le cadre de cette étude, la largeur de canal mesure 5 mm et la longueur de canal varie entre 3 valeurs, 100, 200 et 500  $\mu\text{m}$ , donnant respectivement un rapport  $W/L$  égal à 50, 25 et 10. Afin de pouvoir comparer les performances, les transistors proviennent d'une même série de dépôts de PMMA, PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  et calcium. La différence vient uniquement des masques utilisés pour la réalisation des électrodes source et drain.

Les caractéristiques de sortie des trois OFETs, possédant une longueur de canal de 500, 200 et 100  $\mu\text{m}$ , sont respectivement représentées sur les Figures 4.2.a, 4.2.b et 4.2.c. Les trois dispositifs présentent un comportement transistor avec un régime linéaire et un régime de saturation. Dans le régime linéaire ( $V_d < 5 \text{ V}$ ), le courant de drain croît linéairement en fonction de la tension de drain, indiquant un contact ohmique entre les électrodes de calcium et le semi-conducteur organique, favorisant par conséquent l'injection d'électrons. Afin de mettre en exergue l'effet de la longueur de canal sur le courant de drain des transistors, nous avons tracé la caractéristique de sortie à une tension de grille fixe égale à 60 V (Figure 4.2.d). Le courant de drain augmente de 10 à 42  $\mu\text{A}$  lorsque la longueur de canal diminue de 500 à 100  $\mu\text{m}$ . En effet, la réduction de cette longueur induit une diminution de la résistance de canal et par conséquent augmente la densité de porteurs dans le canal conducteur. Par ailleurs, les courtes longueurs de canal, permettent de réduire les tensions d'alimentation des transistors, tout en gardant un courant de drain similaire. Dans notre cas, un courant  $I_d$  de 10  $\mu\text{A}$  est obtenu à  $V_g = 35 \text{ V}$  et  $V_d = 40 \text{ V}$ , et à  $V_g = 60 \text{ V}$  et  $V_d = 70 \text{ V}$ , respectivement pour les OFETs avec une longueur de canal de 100 et 500  $\mu\text{m}$ , impliquant une réduction des tensions  $V_g$  et  $V_d$  de plus de 30 %.

A partir des caractéristiques de sortie en régime linéaire ( $V_d = 5 \text{ V}$ ), il est intéressant de tracer la résistance totale des OFETs pour plusieurs longueurs de canal et à différentes tensions

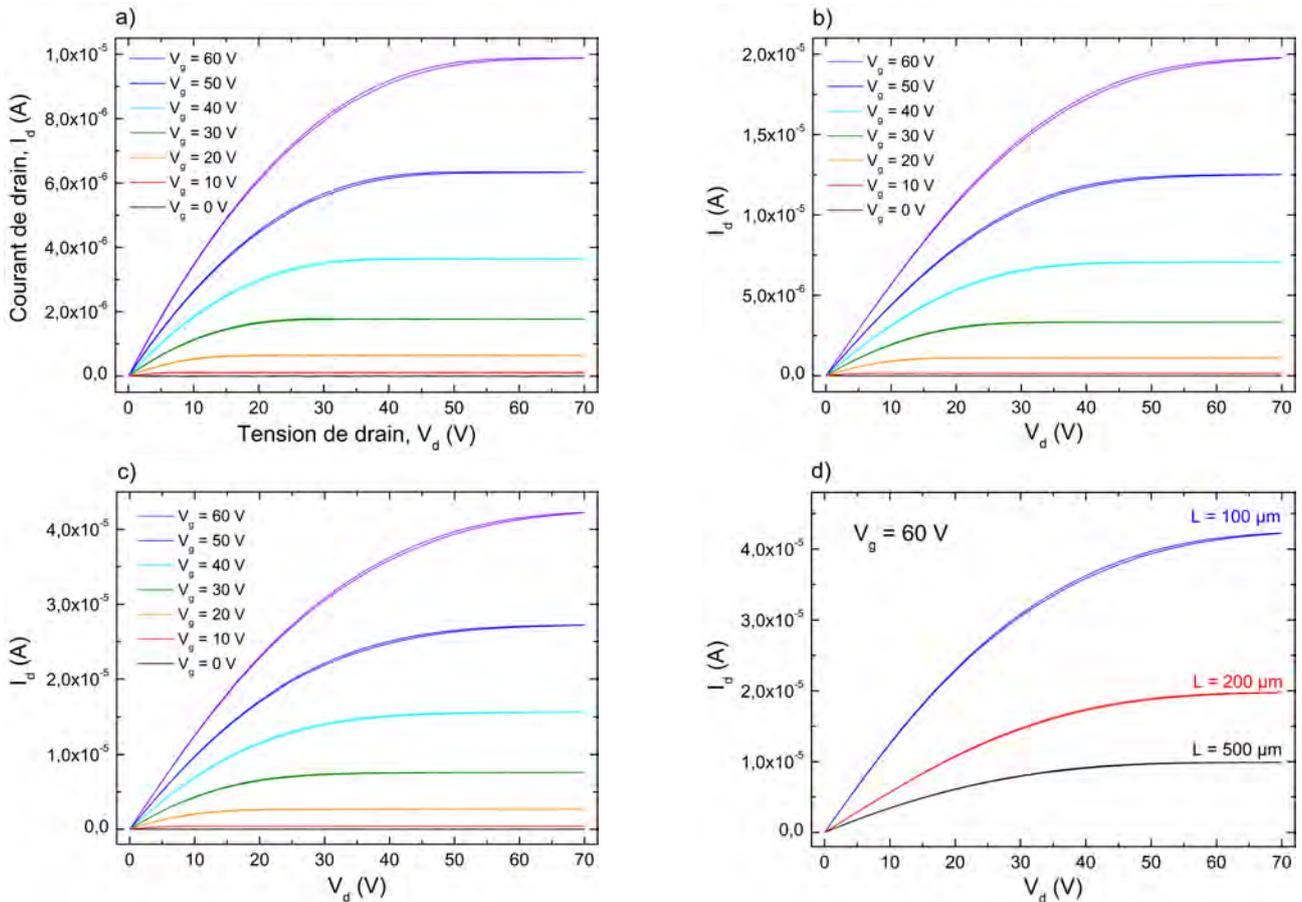


FIGURE 4.2 – Caractéristiques de sortie des OFETs avec une longueur de canal de a)  $500 \mu\text{m}$ , b)  $200 \mu\text{m}$  et c)  $100 \mu\text{m}$ . d) Caractéristiques de sortie à  $V_g = 60$  V pour les trois longueurs de canal.

de grille (Figure 4.3.a). En se basant sur la méthode de la ligne de transfert décrite dans la partie 1.2.5.4 page 29, la résistance des contacts est extraite à l'intersection entre la courbe de la résistance totale et l'axe des ordonnées, lorsque la longueur de canal devient nulle. A partir de l'équation 1.7, nous calculons ensuite la résistance de canal dans les OFETs ayant une longueur de canal de 100, 200 et  $500 \mu\text{m}$ . Le résultat de l'extraction de la résistance des contacts et des résistances de canal sont représentées sur la Figure 4.3.b.

Nous constatons que la résistance totale des OFETs décroît lorsque la longueur du canal conducteur est réduite en raison de la diminution de la résistance de canal, visible sur la Figure 4.3.b. Nous concluons également que pour une longueur de canal de  $100 \mu\text{m}$  ou moins, les performances électriques des transistors sont principalement limitées par la résistance des contacts plutôt que par la résistance de canal. Cette prédominance de la résistance des contacts lorsque la longueur du canal conducteur diminue a été observée par la communauté scientifique [142][30].

En parallèle, des structures capacitives ont été caractérisées électriquement et les données sont indiquées sur la Figure 4.4.a. Les valeurs obtenues sont de 540, 565 et  $580 \text{ pF}$  respectivement pour les motifs avec une longueur de canal de 500, 200 et  $100 \mu\text{m}$ . Cette légère variation de la capacité entre les 3 motifs vient d'une différence de la surface de leurs électrodes, qui est

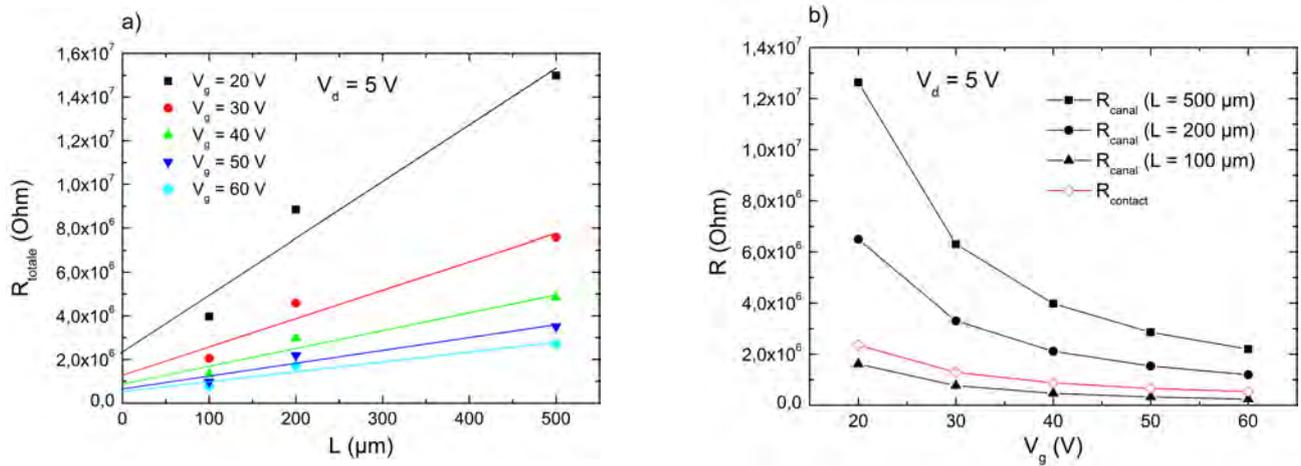


FIGURE 4.3 – a) Résistance totale des transistors en fonction de leur longueur de canal pour plusieurs tensions de grille ( $V_d = 5\text{ V}$ ), b) Résistance des contacts et de canal dans les OFETs avec des longueurs de canal de 100, 200 et 500  $\mu\text{m}$ , en fonction de la tension de grille ( $V_d = 5\text{ V}$ ).

de 11,74, 12,34 et 12,54  $\text{mm}^2$ . Ces dernières données permettent de calculer la capacité par unité de surface, nécessaire pour l’obtention de la mobilité des OFETs. L’épaisseur des couches, mesurée au profilomètre mécanique, est de 560 nm. A partir de la formule 2.2, on en déduit une permittivité relative de 3 à 1 kHz. Cette valeur est en accord avec la littérature [143].

Pour compléter l’étude, les caractéristiques de transfert, représentées sur la Figure 4.4.b, ont été mesurées pour les trois OFETs décrits précédemment afin d’extraire les paramètres de ces derniers, résumés dans le tableau 4.1. On remarque l’apparition d’une hystérésis dynamique pour le transistor avec une longueur de canal de 100  $\mu\text{m}$ . Ce phénomène n’apparaît pas lors de la caractérisation électrique des structures capacitives, indiquant un effet de piégeage-dépiégeage à l’interface diélectrique/semi-conducteur lors de la variation de la tension de grille. Cette hystérésis impacte les performances de cet OFET et décale les tensions de fonctionnement et de seuil vers des valeurs négatives.

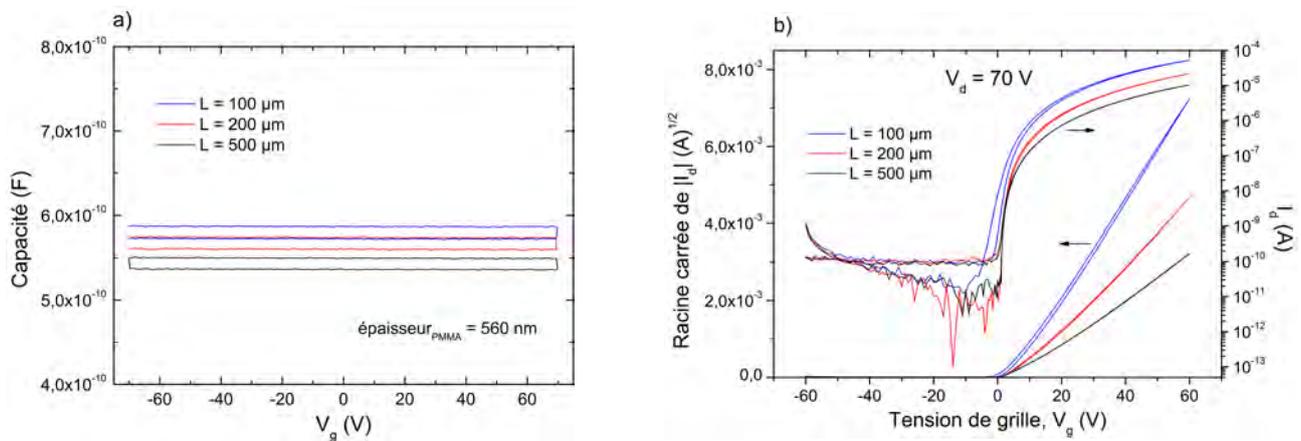


FIGURE 4.4 – a) Capacité en fonction de la tension de grille d’une couche de PMMA de 560 nm pour une longueur de canal de 500, 200 et 100  $\mu\text{m}$ . b) Caractéristiques de transfert des OFETs avec des longueurs de canal de 500, 200 et 100  $\mu\text{m}$ .

Concernant les performances des trois OFETs, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est amélioré lorsque la longueur de canal des transistors diminue en raison d'une augmentation du courant  $I_{ON}$ , alors que le courant  $I_{OFF}$  reste constant quelque soit le dispositif. Ce dernier courant est très faible (100 pA), indiquant l'efficacité des propriétés isolantes du PMMA. Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est proche de la valeur minimale ( $10^6$ ) pour une intégration dans des circuits électroniques.

La tension de seuil est de 9 V pour les OFETs, avec des longueurs de canal de 500 et 200  $\mu\text{m}$ , et varie entre 4 et 6 V, pour le dispositif avec une longueur de canal de 100  $\mu\text{m}$  en raison de l'effet d'hystérésis. Ce phénomène, associé à l'imprécision de la mesure de  $V_{th}$  sur la courbe de transfert, ne permet pas de conclure sur une réelle diminution de la tension de seuil en fonction de la longueur du canal conducteur. Pour les trois OFETs, les pentes sous le seuil mesurées sont proches, avec des valeurs de 1,38, 1,44 et 1,52 V/décade respectivement pour des longueurs de canal de 500, 200 et 100  $\mu\text{m}$ , indiquant une vitesse similaire de remplissage des défauts à l'interface diélectrique/semi-conducteur. En revanche, pour le dernier dispositif, la transition de l'état ON à l'état OFF a subi un décalage vers les tensions négatives, provenant du phénomène d'hystérésis.

La mobilité dans le régime de saturation a été tracée en fonction de la tension de grille sur la Figure 4.5 pour les OFETs avec des longueurs de canal de 500, 200 et 100  $\mu\text{m}$ . Pour des tensions de grille négatives, la mobilité est très faible puisque le canal conducteur est constitué d'une zone de déplétion exempte d'électrons. Lorsque  $V_g$  devient positive, le canal conducteur se forme et la mobilité des porteurs de charge croît en fonction de la tension de grille, ce qui est cohérent avec le modèle de transport par piégeage-dépiégeage multiple [9], décrit dans la section 1.1.8.3, page 22. On remarque une légère diminution de la mobilité pour de hautes tensions de grille dans le cas de l'OFET avec une longueur de canal de 100  $\mu\text{m}$ , attribuée aux résistances de contact, prédominantes dans ce transistor. De ce fait, les mobilités dans les trois OFETs sont du même ordre de grandeur, malgré la variation de la longueur de canal.

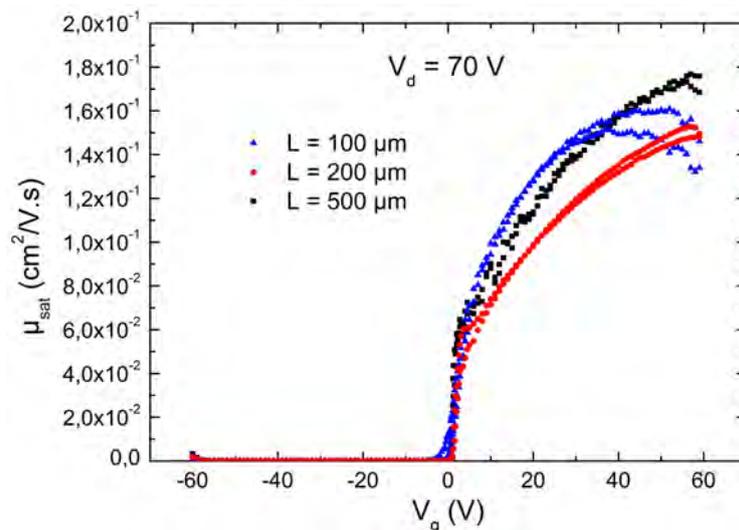


FIGURE 4.5 – Mobilité dans le régime de saturation ( $V_d = 70 \text{ V}$ ) en fonction de la tension de grille pour des OFETs avec des longueurs de canal de 500, 200 et 100  $\mu\text{m}$ .

Longueur du canal conducteur, L ( $\mu\text{m}$ )	Tension de seuil, $V_{th}$ (V)	$I_{ON}/I_{OFF}$ (sans unité)	Pente sous le seuil, S (V/decade)	Capacité par unité de surface, $C_i$ (nF/cm <sup>2</sup> )	Mobilité maximale dans le régime de saturation, $\mu_{sat,max}$ (cm <sup>2</sup> /V.s)
500	9	$1 \times 10^5$	1,38	4,63	0,175
200	9	$2 \times 10^5$	1,44	4,59	0,15
100	4 - 6	$4 \times 10^5$	1,52	4,63	0,16

TABLE 4.1 – Paramètres électriques des OFETs avec des longueurs de canal de 500, 200 et 100  $\mu\text{m}$ .

Au vu des résultats obtenus, nous avons par la suite choisi de réaliser les OFETs avec une longueur de canal de 200  $\mu\text{m}$ . Cette dernière offre le meilleur compromis entre stabilité électrique temporelle et performances.

Les données présentées précédemment viennent d'un OFET parmi les quatre présents sur un échantillon. Afin de vérifier l'uniformité de nos dépôts, les caractéristiques de sortie et de transfert de quatre OFETs, avec une longueur de canal de 200  $\mu\text{m}$  provenant d'un même échantillon, ont été tracées, respectivement sur les Figures 4.6.a et 4.6.b. Ces dernières sont similaires pour tous les transistors car la couche de PMMA déposée en salle blanche par spincoating est uniforme avec une différence d'épaisseur au niveau de la bande centrale d'ITO de l'ordre de 8 nm, équivalent à un écart de moins de 1,5 % avec l'épaisseur totale du film.

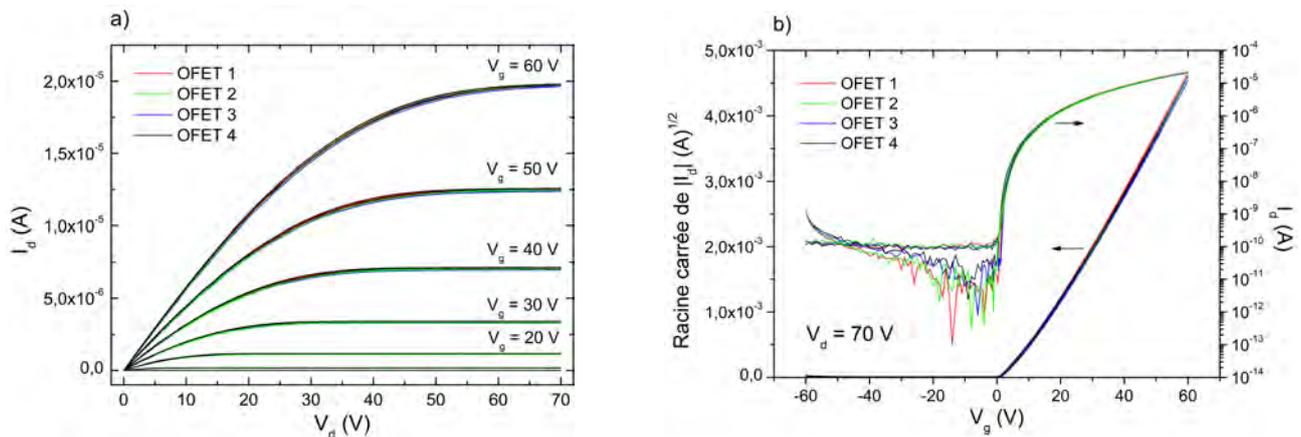


FIGURE 4.6 – Caractéristiques a) de sortie et b) de transfert des quatre OFETs d'un échantillon avec une longueur de canal de 200  $\mu\text{m}$ .

### 4.1.2 Influence de la vitesse de dépôt du semi-conducteur organique

Le deuxième paramètre étudié est la vitesse de dépôt du matériau semi-conducteur. Elle influe sur la croissance du semi-conducteur et par conséquent sur sa structure et sur la qualité de son interface avec le diélectrique. Pour analyser son effet sur les performances des transistors, nous avons choisi trois vitesses lente, rapide et très rapide, correspondant à des valeurs respectives de 0,27, 1,5 et 12  $\text{\AA}/\text{s}$ . Dans le but de comparer les résultats obtenus, les dépôts de

PMMA (560 nm) et de calcium sont identiques. L'épaisseur de la couche de PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> est de 30 nm.

Les caractéristiques de sortie des transistors réalisés avec les 3 vitesses de dépôt de PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> sont montrées sur les Figures 4.7.a, 4.7.b et 4.7.c. Les dispositifs présentent un comportement transistor avec l'apparition des régimes linéaires et saturés, et un contact ohmique entre le semi-conducteur et les électrodes source et drain, en raison de la variation linéaire de  $I_d$  à faibles tensions  $V_d$ . La Figure 4.7.d met l'accent sur la caractéristique de sortie des trois OFETs à  $V_g = 60$  V. Le courant de drain augmente de 7 à 28  $\mu$ A lorsque la vitesse de dépôt du semi-conducteur diminue de 12 à 0,27  $\text{\AA}/\text{s}$ .

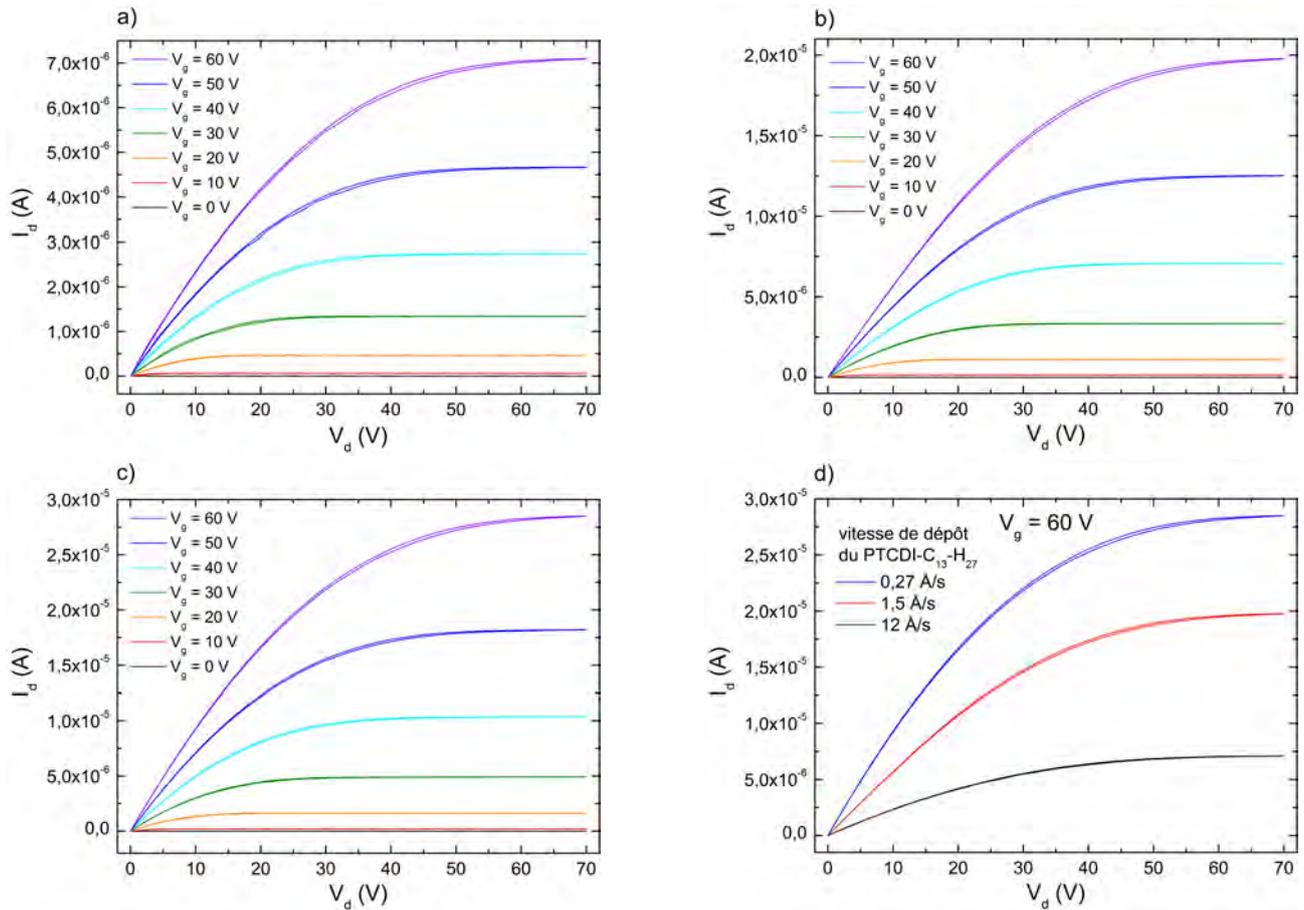


FIGURE 4.7 – Caractéristiques de sortie des OFETs avec une couche de PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> déposée à une vitesse de a) 12  $\text{\AA}/\text{s}$ , b) 1,5  $\text{\AA}/\text{s}$  et c) 0,27  $\text{\AA}/\text{s}$ . d) Caractéristiques de sortie à  $V_g = 60$  V pour les trois vitesses de dépôt. La longueur du canal conducteur est de 200  $\mu\text{m}$ .

Les caractéristiques de transfert des trois OFETs sont tracées sur la Figure 4.8.a. Les paramètres extraits de ces courbes sont résumés pour chaque vitesse dans le tableau 4.2. Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  augmente de  $7 \times 10^4$  à  $3 \times 10^5$  lorsque la vitesse de dépôt du PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> diminue de 12 à 0,27  $\text{\AA}/\text{s}$ , puisque seul le courant  $I_{ON}$  varie. Le courant  $I_{OFF}$  reste constant (100 pA) car la couche isolante est identique pour les 3 OFETs. La pente sous le seuil est nettement plus élevée (2,43 V/decade) lorsque le semi-conducteur est déposé très rapidement, par rapport aux résultats obtenus avec les deux autres vitesses, indiquant un piégeage des charges plus élevé. La variation la plus significative apparaît sur la mobilité des porteurs de charge, tracée en fonction

de la tension de grille, sur la Figure 4.8.b. La mobilité est multipliée par 4 (de 0,05 à 0,22  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) lorsque la vitesse de dépôt du semi-conducteur diminue de 12 à 0,27  $\text{\AA}/\text{s}$ .

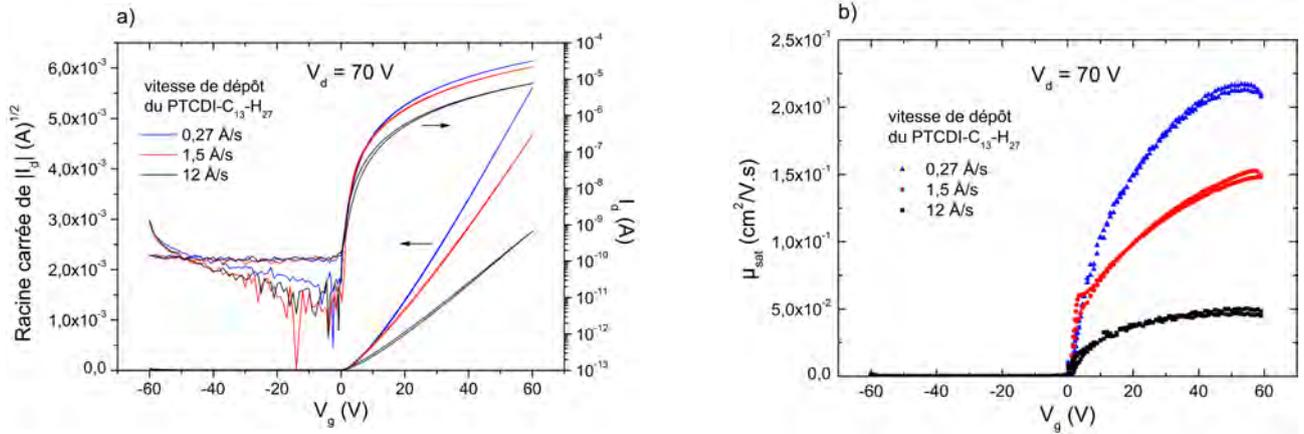


FIGURE 4.8 – a) Caractéristiques de transfert et b) mobilité dans le régime de saturation ( $V_d = 70 \text{ V}$ ) en fonction de la tension de grille pour des OFETs comportant une couche de PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  déposée à une vitesse de 0,27, 1,5 et 12  $\text{\AA}/\text{s}$ . La longueur du canal conducteur est de 200  $\mu\text{m}$ .

Vitesse de dépôt du PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ , V ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	$V_{th}$ (V)	$I_{ON}/I_{OFF}$	S (V/decade)	$\mu_{sat,max}$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )
12	8	$7 \times 10^4$	2,43	0,05
1,5	9	$2 \times 10^5$	1,44	0,15
0,27	9	$3 \times 10^5$	1,72	0,22

TABLE 4.2 – Paramètres électriques des OFETs dont le dépôt du PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  est effectué à des vitesses lente, rapide et très rapide. La longueur de canal est fixe à 200  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur de PMMA est de 560 nm.

Afin de déterminer la cause de cette variation, une caractérisation morphologique des films de PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  a été effectuée pour chaque vitesse de dépôt. Les résultats obtenus par AFM sont présentés sur la Figure 4.9. Qualitativement, la taille moyenne des grains augmente lorsque la vitesse de dépôt du semi-conducteur diminue en raison d'une réduction de la densité de nucléation [144][145]. L'hypothèse concernant la variation de mobilité est qu'un dépôt rapide du matériau induit une couche contenant des grains de petite taille dégradant la qualité de l'interface diélectrique/semi-conducteur [137][146]. Les charges sont alors piégées plus facilement lors de leur transport dans les premières mono-couches du semi-conducteur, dans de nombreux joints de grains. Ces derniers sont connus pour offrir une résistance aux porteurs de charge, ayant plus de difficulté à se mouvoir d'une molécule à une autre. Communément, dans la littérature, la vitesse de dépôt des semi-conducteurs organiques est lente, aux alentours de 0,1 - 0,5  $\text{\AA}/\text{s}$ . Le but étant probablement de favoriser le passage des charges à travers le canal conducteur en réduisant le nombre de joints de grains. Cependant, l'influence de la taille des grains sur les performances des transistors fait l'office de nombreuses recherches par la communauté scientifique sans conclusion définitive à l'heure actuelle. Au vu des résultats obtenus, il s'avère

que la vitesse optimale pour le dépôt du PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> est d'environ 0,2 - 0,3 Å/s. Cette valeur sera réutilisée par la suite pour tous les transistors présentés.

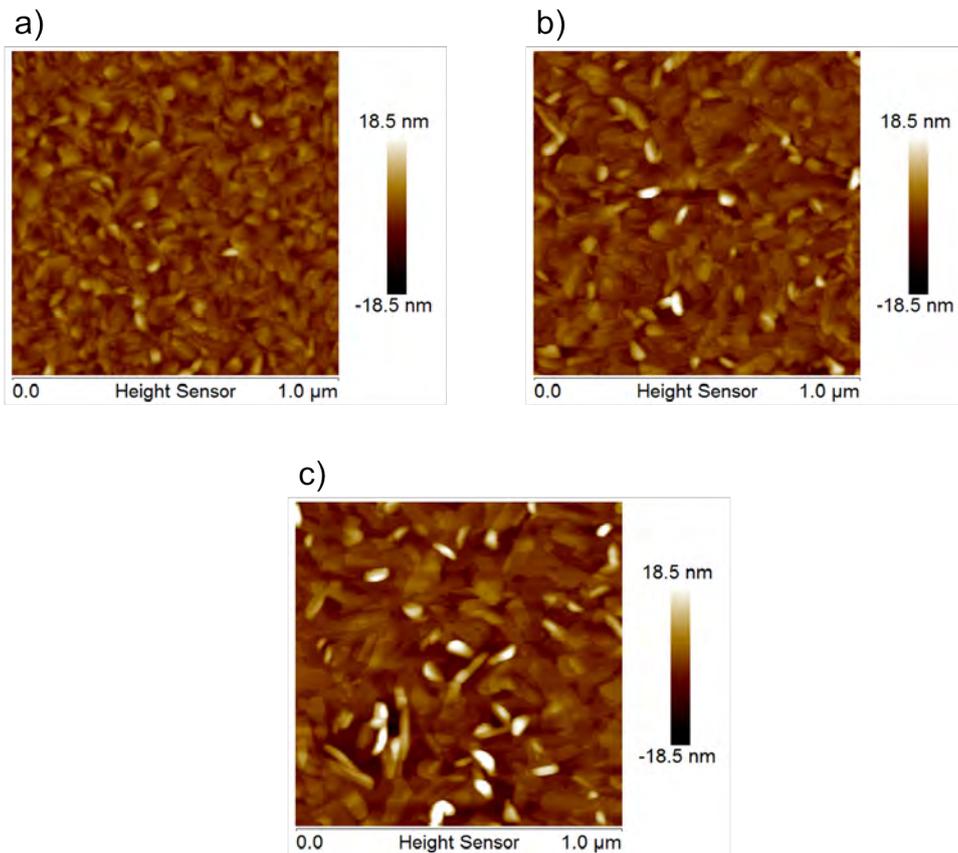


FIGURE 4.9 – Images AFM en phase de  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  des films de PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> déposés à une vitesse de a) 12, b) 1,5 et c) 0,27 Å/s.

### 4.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche isolante

L'étude porte sur deux épaisseurs de diélectrique de grille, 560 et 285 nm. En premier lieu, nous avons réalisé des structures capacitives avec le motif d'électrodes source et drain permettant d'avoir une longueur de canal de 200  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de capacité sont tracées sur la Figure 4.10.a. D'après la théorie et la formule 2.2 concernant la capacité plan, la valeur de cette dernière augmente lorsque l'épaisseur de la couche isolante est réduite. Des valeurs de 565 pF et 1,06 nF sont obtenues respectivement pour des épaisseurs de PMMA de 560 et 285 nm, confirmant la théorie.

Dans un second temps, des OFETs avec les deux épaisseurs de PMMA ont été réalisés. Comme lors des études précédentes, afin de n'étudier que l'influence de l'épaisseur de la couche isolante, les OFETs ont reçu des dépôts similaires de PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> et de calcium. En se référant à la formule 2.9, l'augmentation de la capacité permet d'induire à l'interface diélectrique/semi-conducteur, un nombre de charges plus important pour une tension appliquée identique. Ce résultat est mis en exergue sur la Figure 4.10.d, correspondant à la caractéristique

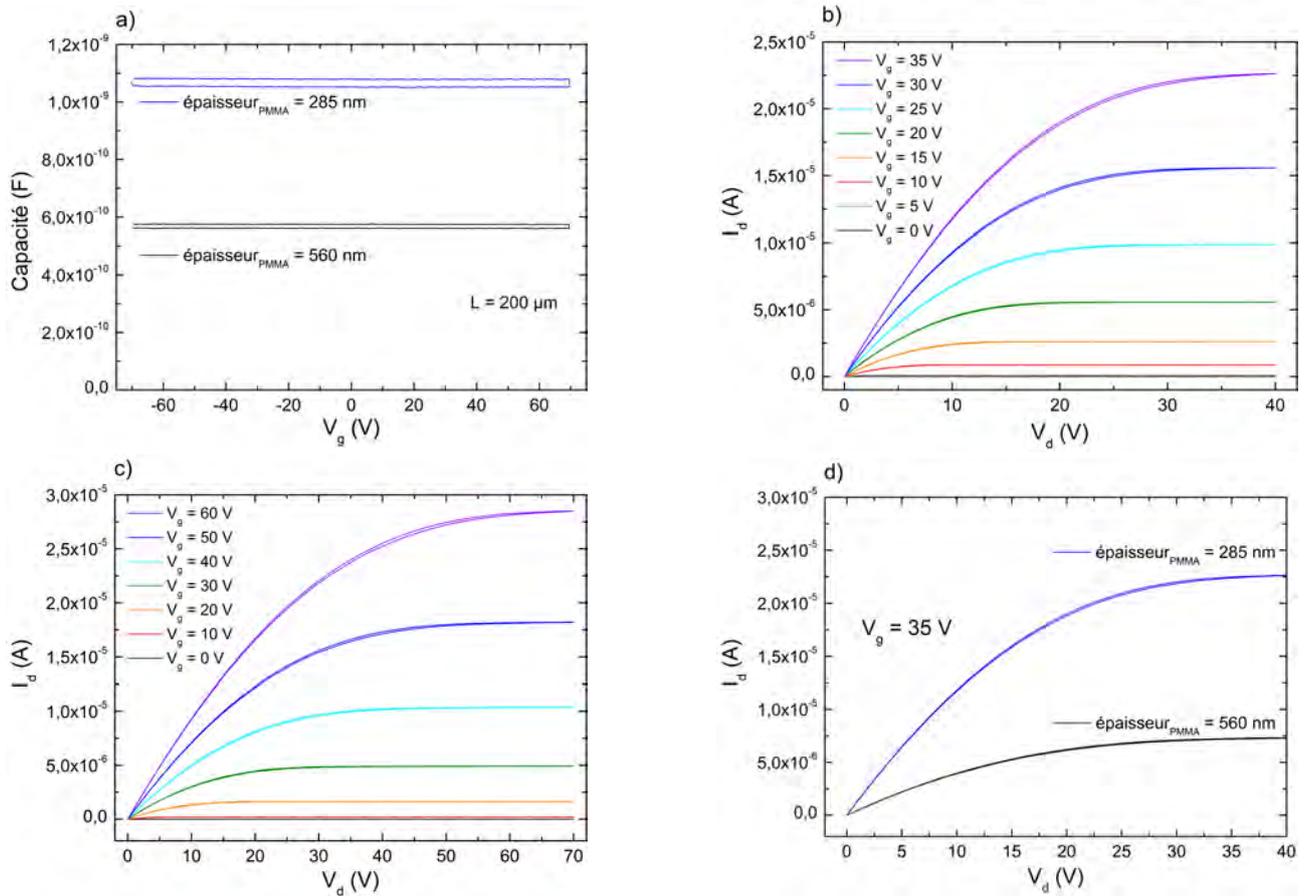


FIGURE 4.10 – a) Capacité en fonction de la tension de grille d’une couche de PMMA de 560 et de 285 nm. Caractéristiques de sortie des OFETs avec une couche de PMMA de b) 285 nm et de c) 560 nm. d) Caractéristiques de sortie à  $V_g = 35$  V pour les deux épaisseurs de PMMA.

de sortie des deux OFETs à  $V_g = 35$  V. Le courant de drain augmente de 7,2 à 22,5  $\mu$ A lorsque l’épaisseur de la couche isolante diminue de 560 à 285 nm. Dans ces conditions, il est possible de réduire les tensions de fonctionnement tout en conservant un nombre de charges induites identique. En effet, d’après les caractéristiques de sortie des deux OFETs, représentées sur les Figures 4.10.b et 4.10.c, les tensions de fonctionnement ont été diminuées d’un tiers pour le transistor avec une couche de PMMA de 285 nm.

Les caractéristiques de transfert sont présentées sur la Figure 4.11.a et les paramètres extraits de ces courbes sont résumés dans le tableau 4.3. Malgré la réduction d’épaisseur de la couche de PMMA d’un facteur 2, le courant  $I_{OFF}$  reste très faible (160 pA), impliquant un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  similaire pour les deux dispositifs présentés. Dans notre configuration, il s’agit de l’épaisseur minimale de PMMA à déposer sans obtenir de courant de grille élevé, pouvant dégrader les performances électriques des OFETs. La réduction de tension, observée sur les caractéristiques de sortie, se répercute également sur la tension de seuil, divisée par 2 (9 à 4,5 V) pour une couche isolante de 285 nm. En effet, l’augmentation du nombre de charges induites à l’interface diélectrique/semi-conducteur implique la formation du canal conducteur à des tensions plus faibles. La pente sous le seuil est également réduite puisque l’augmentation de la capacité induit un remplissage plus rapide des défauts pour une densité de pièges équivalente.

Cette dernière ne doit pas varier entre les deux OFETs étudiés car la morphologie et la rugosité du PMMA est identique quelle que soit son épaisseur. De plus, le matériau semi-conducteur est déposé à la même vitesse et la mobilité, tracée sur la Figure 4.11.b, reste du même ordre de grandeur. Nous supposons par conséquent que l'interface diélectrique/semi-conducteur est similaire entre les deux transistors organiques de cette étude. Le changement notable concerne la réduction des tensions d'alimentation et de seuil.

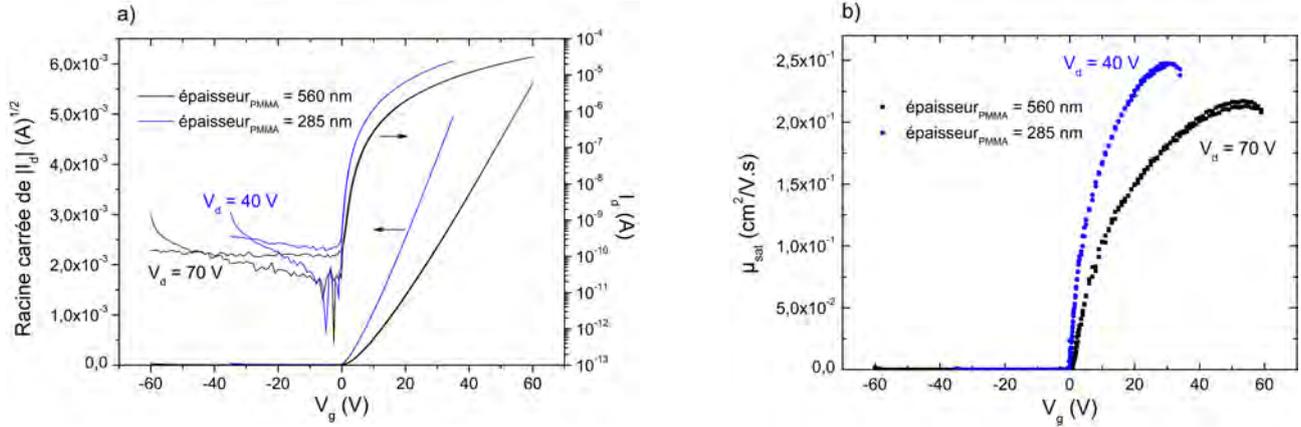


FIGURE 4.11 – a) Caractéristiques de transfert et b) mobilité dans le régime de saturation en fonction de la tension de grille pour des OFETs avec une couche de PMMA de 560 et 285 nm.

Épaisseur du diélectrique, $e$ (nm)	$V_{th}$ (V)	$I_{ON}/I_{OFF}$	S (V/decade)	$C_i$ (nF/cm <sup>2</sup> )	$\mu_{sat,max}$ (cm <sup>2</sup> /V.s)
560	9	$3 \times 10^5$	1,72	4,59	0,22
285	4,5	$1,5 \times 10^5$	1,01	8,65	0.25

TABLE 4.3 – Paramètres électriques des OFETs ayant une épaisseur de PMMA de 560 et 285 nm. La vitesse de dépôt du PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> est de 0,3 Å/s. La longueur de canal est fixe à 200  $\mu$ m.

#### 4.1.4 Résultat de l'optimisation des paramètres

Pour conclure, cette étude nous a permis de mettre en évidence l'impact de divers paramètres sur l'amélioration des performances d'OFETs à base de PMMA. Deux transistors sont comparés. Le premier, considéré non optimisé, a une longueur de canal de 500  $\mu$ m, une couche de PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> dont le dépôt est effectué à une vitesse de 12 Å/s et un diélectrique d'une épaisseur de 560 nm. Le second, considéré comme optimisé, a une longueur de canal de 200  $\mu$ m, une épaisseur de PMMA de 285 nm et le semi-conducteur est déposé à une vitesse de 0,27 Å/s. Les performances électriques de ces derniers sont indiquées dans le tableau 4.4. L'optimisation conduit à une amélioration d'un facteur 7 du courant de drain, impliquant une réduction des tensions de grille et de drain d'un facteur 5, en gardant un courant  $I_d$  identique. Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  augmente d'environ une décade en raison d'un courant  $I_{ON}$  plus élevé dans le transistor optimisé. Ce dernier a une mobilité 5 fois plus élevée et une pente sous le seuil deux fois

moins importante. Ces optimisations viennent de l'augmentation de la capacité du diélectrique et de l'amélioration de la qualité de l'interface diélectrique/semi-conducteur. Le transistor optimisé servira de référence pour évaluer les performances des OFETs, réalisés par la suite avec des matériaux ferroélectriques.

OFET	L ( $\mu\text{m}$ )	V ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	e (nm)	$V_T$ (V)	$I_{ON}/I_{OFF}$	S (V/decade)	$C_i$ (nF/cm <sup>2</sup> )	$\mu_{sat,max}$ (cm <sup>2</sup> /V.s)
non optimisé	500	12	560	7	$3 \times 10^4$	2,67	4,63	0,05
optimisé	200	0.27	285	4,5	$1,5 \times 10^5$	1,01	8,65	0,26

TABLE 4.4 – Comparaison des paramètres électriques entre des OFETs non optimisés et optimisés.

#### 4.1.5 Positionnement par rapport à la littérature

Il est intéressant de situer les performances de notre transistor optimisé par rapport à la littérature. La comparaison est faite exclusivement avec des OFETs comportant une couche de semi-conducteur de PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> et fonctionnant en mode unipolaire de type n. Pour plus de clarté, les caractéristiques et les performances des transistors, extraites de la littérature, sont résumées dans le tableau 4.5.

Ce comparatif permet de mettre en exergue plusieurs résultats. La mobilité des transistors ayant une couche isolante de SiO<sub>2</sub> a été augmentée d'environ trois décades, atteignant une valeur de 2,1 cm<sup>2</sup>/V.s en raison de l'amélioration de la cristallinité du film semi-conducteur. Cela a été rendu possible en effectuant un recuit du transistor [137] ou en déposant le matériau semi-conducteur sur un substrat chauffé à une température donnée [146]. Cependant, les transistors fonctionnent à des tensions extrêmement élevées en raison d'un piégeage de charges à l'interface diélectrique/semi-conducteur et d'une difficulté de leur injection lorsque les électrodes source et drain sont en or. Cet inconvénient empêche l'intégration de ces transistors dans les circuits électroniques. Nos travaux sont très proches de ceux de Narayanan Unni *et al.* [129] qui réalisent des OFETs avec une structure et des matériaux identiques, à l'exception du métal utilisé pour les électrodes source et drain. Narayanan Unni *et al.* reportent des tensions de fonctionnement d'environ 10 V, soit une diminution d'un facteur 3 par rapport à notre transistor optimisé. Cependant, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est très faible (70) en raison d'un courant de fuite élevé. De plus, la mobilité est inférieure d'une décade à celle calculée pour nos transistors.

Très récemment, Sun *et al.* réussissent à diminuer les tensions de fonctionnement de ce type de transistors (inférieures à 3 V) grâce à l'implémentation d'oxyde d'aluminium comme couche isolante [148]. Ce diélectrique, à haute permittivité relative, permet d'obtenir une forte capacité par unité de surface, supérieure à 100 nF/cm<sup>2</sup>. De plus, cette valeur est stable en fonction de la tension et pour une large gamme de fréquence allant de 20 Hz à 1 MHz. Dans cette étude, l'oxyde d'aluminium est mis en solution afin d'être déposé par spincoating. La rugosité de surface reportée est faible (0,5 nm) pour une image AFM de 10 $\mu\text{m}$ ×10 $\mu\text{m}$ , permettant d'avoir

Auteurs et date	Géométrie de l'OFET	Caractéristiques de l'OFET	Commentaires
Rost <i>et al.</i> 2004 [135]	B-G (SiO <sub>2</sub> ) B-C (Mg) W = 1,2 mm L = 150 μm W/L = 8	$\mu = 6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ $V_{th} = 36 \text{ V}$ $I_{ON}/I_{OFF} > 10^3$ $I_{d,max} = 0,6 \text{ μA}$ $V_g = V_d = 100 \text{ V}$	Courant $I_d$ et mobilité très faibles, pouvant s'expliquer par le piégeage des électrons par le SiO <sub>2</sub> , nécessitant des tensions $V_g$ et $V_d$ très élevées.
Gundlach <i>et al.</i> 2005 [147]	B-G (SiO <sub>2</sub> ) T-C (Cr)	$\mu = 0,6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ $V_{th} = 34 \text{ V}$ $I_{ON}/I_{OFF} = 10^7$ $I_{d,max} = 22 \text{ μA}$ $V_g = V_d = 100 \text{ V}$	Mobilité élevée et excellent rapport $I_{ON}/I_{OFF}$ , reportés pour une large gamme de métaux utilisés pour les électrodes S et D. Tensions élevées car barrière de potentiel importante.
Tatemichi <i>et al.</i> 2006 [137]	B-G (SiO <sub>2</sub> ) T-C (Au) W = 2 mm L = 100 μm W/L = 20	$\mu = 2,1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ $V_{th} = 60 \text{ V}$ $I_{ON}/I_{OFF} = 4,2 \times 10^5$ $I_{d,max} = 20 \text{ μA}$ $V_g = V_d = 80 \text{ V}$	Mobilité élevée et rapport $I_{ON}/I_{OFF}$ important, en raison d'un recuit de l'OFET à 140 ° C, améliorant la cristallinité du PTCDI-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> . Tensions $V_g$ , $V_d$ et $V_{th}$ élevées car contacts en or.
Puigdollers <i>et al.</i> 2009 [146]	B-G (SiO <sub>2</sub> ) T-C (Au) W = 600 μm L = 100 μm W/L = 6	$\mu = 0,12 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ $V_{th} = 46 \text{ V}$ $I_{ON}/I_{OFF} = 10^5$ $I_{d,max} = 1,2 \text{ μA}$ $V_g = V_d = 80 \text{ V}$	Mobilité et rapport $I_{ON}/I_{OFF}$ important car amélioration de l'ordre moléculaire du PTCDI-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> , quand déposé sur un substrat chauffé à 120 ° C. Tensions élevées car contacts en or.
Unni <i>et al.</i> 2005 [129]	B-G (PMMA) T-C (Al/LiF) W = 5 mm L = 25 μm W/L = 200	$\mu = 1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ $V_{th} = -0,3 \text{ V}$ $I_{ON}/I_{OFF} = 70$ $I_{d,max} = 12 \text{ μA}$ $V_g = V_d = 12 \text{ V}$ S = 5 V/decade	Tensions $V_{th}$ , $V_g$ et $V_d$ faibles en raison d'un grand rapport W/L. Rapport $I_{ON}/I_{OFF}$ très faible car le courant de fuite est élevé.
Sun <i>et al.</i> 2016 [148]	B-G (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) T-C (Cr) W = 750 μm L = 50 μm W/L = 15	$\mu = 0,1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ $V_{th} = 0,2 \text{ V}$ $I_{ON}/I_{OFF} = 10^6$ $I_{d,max} = 0,37 \text{ μA}$ $V_g = V_d = 3 \text{ V}$ S = 171 mV/decade	Performances électriques excellentes et tensions très faibles car la capacité de l'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> est élevée et sa rugosité est de 0,5 nm, induisant une interface avec le semi-conducteur propice au transport de charges.

TABLE 4.5 – Comparaison des performances d'OFETs de type n ayant une couche de semi-conducteur en PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> provenant de la littérature. B-G : bottom-gate, T-C : top-contact, B-C : bottom-contact.

une interface diélectrique/semi-conducteur propice au transport de charges. Ils obtiennent ainsi d'excellentes performances électriques, tant sur substrat de silicium que sur substrat flexible. Notre transistor optimisé se place derrière ces travaux puisque les tensions d'alimentation sont encore trop élevées.

## 4.2 OFETs réalisés à base de P(VDF-TrFE)

Suite à l'optimisation des transistors à base de PMMA, le P(VDF-TrFE) a été utilisé pour le remplacer. Étant donné le nombre élevé de structures de diélectriques utilisées dans cette partie, elles sont représentées sur la Figure 4.12 pour plus de clarté. Les diélectriques 1 et 2 concernent respectivement les isolants PMMA et P(VDF-TrFE). Les diélectriques hybrides 3 et 4 représentent la combinaison de P(VDF-TrFE) et de PMMA. Pour le premier, le P(VDF-TrFE) est déposé au dessus du PMMA et sera nommé PMMA/P(VDF-TrFE). Pour le second, appelé P(VDF-TrFE)/PMMA, l'ordre de dépôt est inversé. Les OFETs sont nommés de 1 à 4 en référence aux diélectriques les constituant.

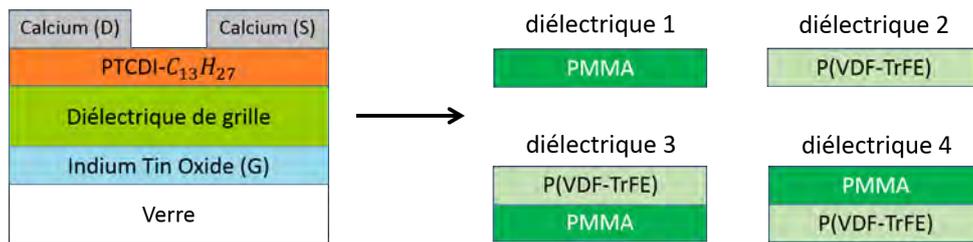


FIGURE 4.12 – Représentation de la structure du transistor et des diélectriques à base de P(VDF-TrFE). Les diélectriques 1 et 2 comportent respectivement une couche de PMMA et de P(VDF-TrFE). Les diélectriques hybrides 3 et 4 combinent du PMMA avec du P(VDF-TrFE), avec respectivement le P(VDF-TrFE) et le PMMA situé au dessus.

Dans un premier temps, nous avons examiné l'effet de l'humidité sur les propriétés de la couche de P(VDF-TrFE) lors du dépôt en salle blanche. Une étude a ensuite été menée sur les quatre diélectriques en réalisant une caractérisation par microscopie à force atomique et électrique sur des structures capacitives et des OFETs. L'objectif est de déterminer le diélectrique optimal pour réduire les tensions d'alimentation des dispositifs. Enfin, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du P(VDF-TrFE), dans le diélectrique 4, sur les performances des transistors. Les résultats obtenus pour chaque épaisseur sont présentés et discutés.

### 4.2.1 Effet de l'humidité lors du dépôt des matériaux ferroélectriques

Tout au long de ce projet, de nombreux dépôts de diélectriques de grille ont été effectués en salle blanche. Cette dernière n'étant régulée ni en température ni en humidité, d'importantes variations des conditions de dépôt sont obtenues entre les séries d'échantillons en raison du changement des paramètres environnementaux de la salle blanche d'un jour à l'autre ou pendant une journée. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, il s'avère que le taux d'humidité impacte leurs propriétés.

Deux séries de dépôts ont été réalisées, pour un taux d'humidité de 60% et de 27%, à deux jours d'intervalle. Afin d'étudier efficacement l'effet de l'humidité, nous avons utilisé la même solution de P(VDF-TrFE) lors des deux séries. De plus, les substrats en verre/ITO utilisés, proviennent d'une même série de nettoyage. La température a été relevée à 25 °C et à 31 °C,

pour une humidité respective de 60% et 27%. Cette différence de 6 ° C n'a pas d'impact sur le P(VDF-TrFE), qui n'est pas sensible pour de faibles températures

Les images des caractérisations morphologiques du P(VDF-TrFE) sont indiquées dans le tableau 4.6. La différence entre les deux échantillons est visible à l'œil nu après le dépôt. Le film est laiteux lorsque l'humidité est importante, alors qu'il est transparent pour une humidité de 27%. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par AFM. Pour une humidité de 60%, des trous de plus de 150 nm de profondeur (pour une couche de P(VDF-TrFE) de 400 nm) sont visibles sur une image de  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ . Ces trous réduisent localement l'épaisseur de la

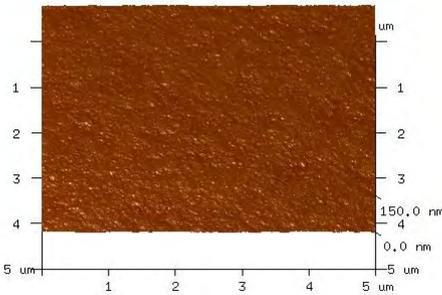
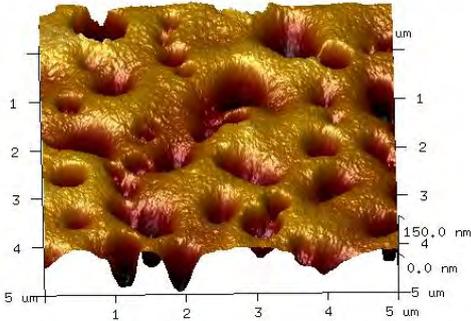
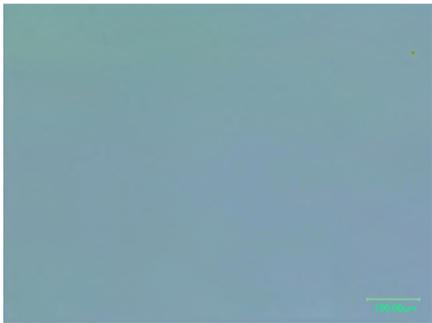
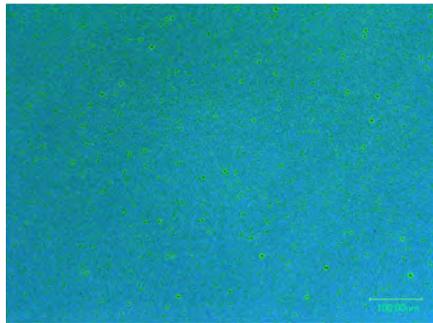
Humidité	27%	60%
Échantillons après dépôt		
Images AFM		
Images par microscopie numérique		

TABLE 4.6 – Comparaison des films de P(VDF-TrFE) déposés en salle blanche avec une humidité de 27% et de 60%. Une photo après le dépôt ainsi que les résultats des caractérisations par microscopie à force atomique et par microscopie numérique sont présentés pour chaque échantillon.

couche, provoquant d'importants courants de fuite (supérieurs à  $10 \mu\text{A}$ ). L'interface avec le semi-conducteur organique sera par conséquent de très mauvaise qualité. Lorsque l'humidité est faible, le film de P(VDF-TrFE) présente une rugosité moyenne, inférieure à 2 nm, et une surface composée de grains sans trous. Les échantillons ont également été caractérisés par microscopie numérique afin d'obtenir une image d'une plus grande surface par rapport à l'AFM. Des trous de plusieurs tailles sont visibles sur tout l'échantillon lors du dépôt, avec une humidité de 60%.

Les trois températures de recuit ( $81^\circ\text{C}$ ,  $118^\circ\text{C}$  et  $140^\circ\text{C}$ ), utilisées après le dépôt, n'ont pas d'influence sur les propriétés des films déposés avec une humidité de 60%. Le processus de dégradation en présence d'humidité est donc irréversible. En revanche, pour un dépôt effectué à un faible taux d'humidité, il est possible de laisser l'échantillon à l'air ambiant pendant plus d'un an, sans provoquer de dégradations de ce type. Le changement de propriétés du film est provoqué lorsque l'humidité se mélange à la solution pendant la rotation de l'échantillon. L'étude a également été menée sur des films de P(VDF-TrFE-CFE) montrant des résultats similaires.

## 4.2.2 Influence de la structure de l'isolant

Une étude complète a été effectuée pour les diélectriques 2 à 4 contenant une couche de P(VDF-TrFE), en analysant dans un premier temps l'effet du matériau ferroélectrique sur la capacité des diélectriques. Nous avons ensuite caractérisé la morphologie et la rugosité de surface par microscopie à force atomique. Enfin, la caractérisation électrique des OFETs est présentée avec une sous-partie dédiée à la reproductibilité des résultats. Le diélectrique 1 de référence (PMMA) est ajouté à cette analyse. Pour comparer efficacement les résultats, les quatre transistors viennent d'une série identique de dépôts de PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  et de calcium. La longueur de canal utilisée est de  $300 \mu\text{m}$ . Ce paramètre est réutilisé pour les structures capacitives.

### 4.2.2.1 Étude des capacités

Les valeurs de capacité, obtenues par caractérisation électrique, sont représentées sur la Figure 4.13 pour les quatre diélectriques. Les paramètres déduits de ces capacités sont résumés dans le tableau 4.9.

Concernant la couche de PMMA (diélectrique 1), les résultats sont cohérents avec ceux présentés dans la section 4.1.3, page 97. La capacité est légèrement inférieure ( $530 \text{ pF}$ ) car le film est plus épais,  $590 \text{ nm}$  au lieu de  $560 \text{ nm}$ . Cette valeur est toujours constante quelle que soit la tension appliquée et la permittivité relative est de 2,9. Le diélectrique 2 de P(VDF-TrFE) possède un fort cycle d'hystérésis en forme de papillon, caractéristique des matériaux ferroélectriques [134], induisant une forte variation de la capacité, de 1,9 à  $2,93 \text{ nF}$ . Pour une épaisseur de film de  $500 \text{ nm}$ , on obtient une permittivité relative allant de 8,85 à 13,6. Ce résultat est en accord avec la littérature [74]. Cette grande valeur de constante diélectrique permet de multiplier la capacité par 4, par rapport à celle du PMMA.

Pour les diélectriques 3 et 4, combinant les deux matériaux isolants, la capacité et la permittivité relative totale sont réduites par rapport à celles du film de P(VDF-TrFE), en raison de l'ajout de PMMA. L'ordre de dépôt des matériaux a une influence sur les propriétés des capacités. En effet, lorsque le P(VDF-TrFE) se situe au dessus (diélectrique 3), le cycle d'hystérésis est toujours présent mais est réduit par rapport au diélectrique 2. En revanche, quand le PMMA est au dessus du P(VDF-TrFE), cas du diélectrique 4, il agit comme une couche tampon dépolarisant le matériau ferroélectrique, dont résulte une disparition quasi complète du cycle d'hystérésis. Cette dépolarisation du P(VDF-TrFE) avec un matériau low-k a été présentée par Naber *et al.* pour une application OLET [100]. De plus, pour une épaisseur similaire d'isolant (600 nm), la capacité est multipliée par 2 par rapport au diélectrique de référence, à base de PMMA. On remarque très clairement que le diélectrique 4 combine les avantages des deux matériaux : forte capacité du P(VDF-TrFE) et faible hystérésis du PMMA.

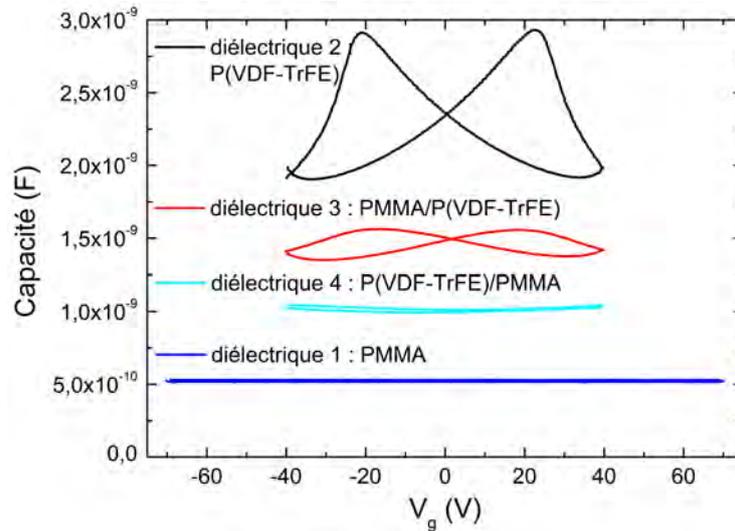


FIGURE 4.13 – Capacité en fonction de la tension de grille pour les diélectriques 1 à 4 : PMMA, P(VDF-TrFE), PMMA/P(VDF-TrFE) et P(VDF-TrFE)/PMMA.

Diélectrique	Capacité (nF)	Épaisseur mesurée (nm)	Permittivité relative
1 : PMMA	0,53	590 ± 8	2,9
2 : P(VDF-TrFE)	1,9 - 2,93	500 ± 10	8,85 - 13,6
3 : PMMA/P(VDF-TrFE)	1,35 - 1,56	530 ± 10	6,65 - 7,7
4 : P(VDF-TrFE)/PMMA	0,99 - 1,04	600 ± 10	5,5 - 5,83

TABLE 4.7 – Paramètres des capacités des diélectriques PMMA, P(VDF-TrFE), PMMA/P(VDF-TrFE) et P(VDF-TrFE)/PMMA.

Suite à des mesures d'épaisseur, réalisées par profilométrie mécanique, il faut noter un écart de 70 nm entre les diélectriques 3 et 4. Pourtant, ces derniers ont été réalisés avec des solutions dont les concentrations sont identiques : 50 mg/mL pour le P(VDF-TrFE) et 30 mg/mL pour

le PMMA, mais dans un ordre de dépôt inversé. Cette différence vient de la nature des solvants utilisés pour effectuer le mélange des polymères. En effet, l'acétate de butyle et le butanone sont tous deux polaires et ont la faculté de dissoudre les deux matériaux. Par conséquent, lors du dépôt du deuxième matériau, le solvant dissout le matériau situé en dessous. Le PMMA est connu pour être soluble dans une grande variété de solvants et le butanone a un pouvoir de dissolution plus fort que celui de l'acétate de butyle. L'épaisseur totale du diélectrique 3 (P(VDF-TrFE) au dessus) est donc plus faible. D'après des mesures effectuées par profilométrie, les films contenant seulement du PMMA et du P(VDF-TrFE) ont respectivement une épaisseur de 130 et 500 nm. Sans dissolution des deux matériaux, l'épaisseur totale devrait être de 630 nm. Les diélectriques 3 et 4 ne sont donc pas des structures bicouches strictes. Il existe une première zone à forte concentration de P(VDF-TrFE), une deuxième à forte concentration de PMMA et une dernière dans laquelle les deux matériaux se sont mélangés.

#### 4.2.2.2 Étude morphologique

Les quatre diélectriques ont été caractérisés par microscopie à force atomique afin de connaître la rugosité et la morphologie de surface, déterminantes pour améliorer la croissance du semi-conducteur et la qualité de l'interface isolant/semi-conducteur. La Figure 4.14 montre les images AFM en topographie de taille  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  des diélectriques 1 à 4.

La morphologie de surface et la rugosité apparaissent très clairement dépendantes du polymère situé au dessus. Par conséquent, lors d'une combinaison de PMMA et de P(VDF-TrFE), cas des diélectriques 3 et 4, la première couche déposée n'a pas d'influence sur ces paramètres. Les diélectriques 2 et 3, pour lesquelles le P(VDF-TrFE) est situé au dessus, présentent une rugosité identique, de 1,66 nm. Par ailleurs, la surface est composée de grains, caractéristiques de ce matériau ferroélectrique [134]. Cette morphologie de surface va conduire à une mauvaise interface avec le semi-conducteur organique, dégradant ainsi le transport de charges. En effet, la présence de grains va induire de nombreux joints de grains pouvant piéger les charges. Les diélectriques 1 et 4, pour lesquelles le PMMA est en contact avec le PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ , ont une rugosité plus faible, respectivement de 0,35 et 0,7 nm. Ces films ont une surface lisse sans grains, améliorant la qualité de l'interface avec le semi-conducteur organique et par conséquent le transport de charges. Le diélectrique 4 présente l'avantage d'avoir une couche de P(VDF-TrFE) tout en ayant une surface favorable à la conduction des charges, en raison de la présence de PMMA.

Les images AFM confirment également la présence de trois zones décrites précédemment concernant les diélectriques hybrides 3 et 4. En effet, la similarité de morphologie entre les diélectriques 1 et 4 ainsi que 2 et 3 indique que la zone d'intermixité ne s'étend pas jusqu'à la surface des films.

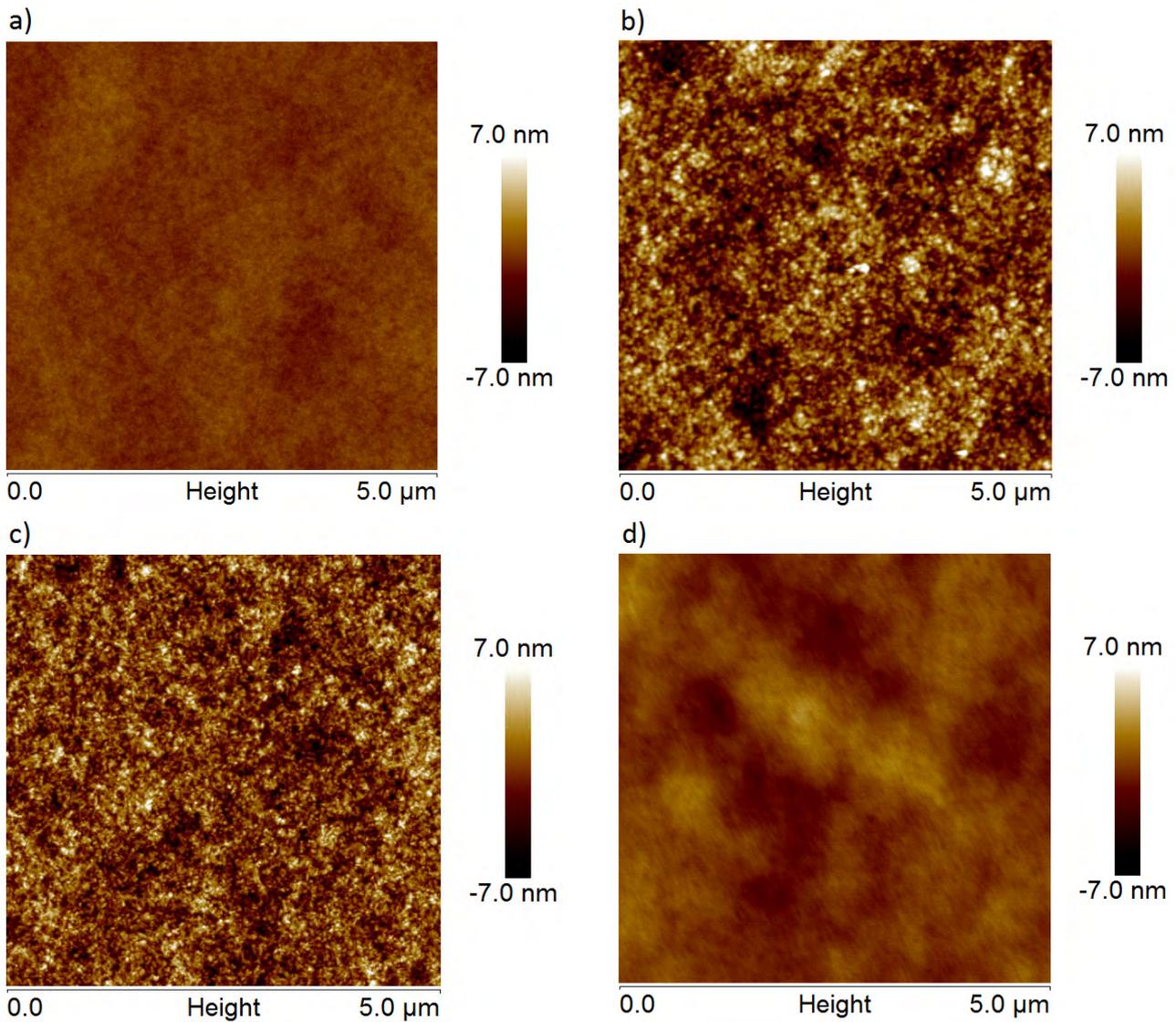


FIGURE 4.14 – Images AFM en topographie de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  des films de a) PMMA, b) P(VDF-TrFE), c) PMMA/P(VDF-TrFE) et d) P(VDF-TrFE)/PMMA.

#### 4.2.2.3 Caractérisations I-V des transistors organiques

L'étape suivante de l'étude concerne les caractérisations I-V des transistors organiques. Les courbes de sortie des OFETs avec les diélectriques de grille 2 et 3 sont respectivement présentées sur les Figures 4.15.a et 4.15.b. Le courant de drain traversant le canal conducteur est très faible ( $< 100\text{ nA}$ ) pour les deux OFETs. La présence de grains à la surface du matériau ferroélectrique et de joints de grains à l'interface diélectrique/semi-conducteur organique est supposée piéger les porteurs de charge. De plus, le P(VDF-TrFE) contient du fluor, atome le plus électronégatif, qui favorise le transport de trous et piège les électrons, diminuant ainsi la valeur du courant  $I_d$ . Ce dernier est également négatif pour de faibles tensions de drain, indiquant un fort courant traversant la couche isolante en raison du caractère polaire du matériau ferroélectrique ou de la présence d'humidité au sein du diélectrique. Pour le diélectrique 3, le PMMA est fortement mélangé avec le P(VDF-TrFE) et ne joue plus le rôle de couche tampon. Un comportement de transistor est visible pour l'OFET 3 par rapport à l'OFET 2, mais dans les deux cas, la

caractéristique de transfert n'est pas exploitable en raison d'un courant de drain trop faible et les performances du transistor ne peuvent pas être extraites.

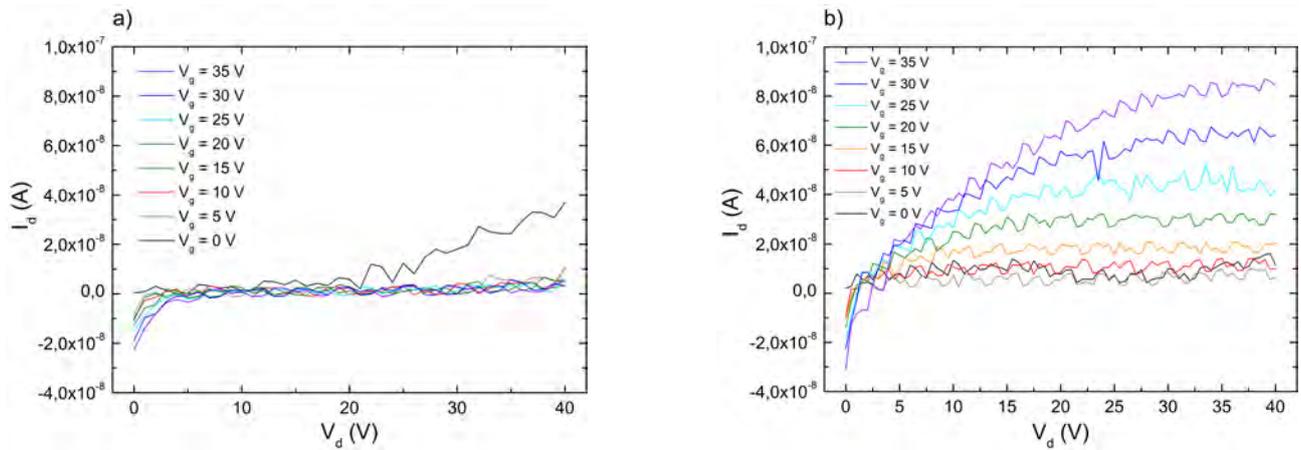


FIGURE 4.15 – Caractéristiques de sortie des OFETs avec un diélectrique de grille de a) P(VDF-TrFE) et de b) PMMA/P(VDF-TrFE).

Les OFETs avec les diélectriques 1 et 4 ont un comportement transistor, visible sur les caractéristiques de sortie et représentées respectivement sur les Figures 4.16.a et 4.16.b. Le courant de drain est semblable pour les deux transistors avec des valeurs de 14 et 14,5  $\mu\text{A}$ . Cependant, pour l'OFET 4, ce courant est obtenu pour des tensions de grille et de drain moins élevées ( $V_g = 35\text{ V}$  et  $V_d = 40\text{ V}$  au lieu de  $V_g = 60\text{ V}$  et  $V_d = 70\text{ V}$ ). En effet, l'ajout de P(VDF-TrFE) augmente la capacité du diélectrique, permettant d'induire plus de charges à l'interface isolant/semi-conducteur. L'utilisation d'un matériau à grande permittivité relative est l'une des solutions, décrites dans la partie 2.2.2 page 52, pour diminuer les tensions d'alimentation d'un transistor. Le courant  $I_d$  varie linéairement pour de faibles valeurs de  $V_d$ , indiquant un contact ohmique entre le calcium et le PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ .

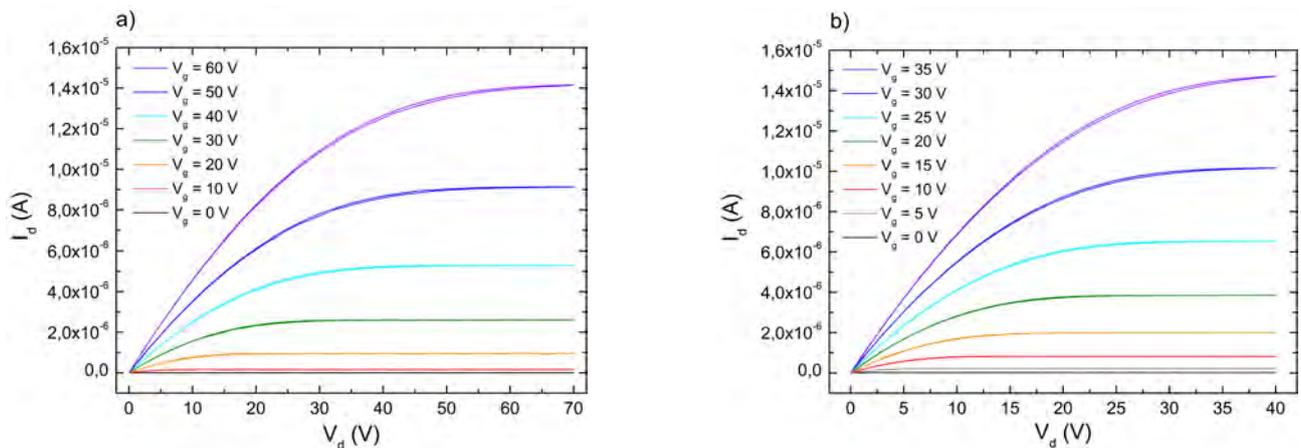


FIGURE 4.16 – Caractéristique de sortie des OFETs avec un diélectrique de grille de a) PMMA et de b) P(VDF-TrFE)/PMMA.

Les caractéristiques de transfert des deux composants sont présentées sur la Figure 4.17.a. Les paramètres extraits de ces courbes sont résumés dans le tableau 4.8. La réduction de

tension observée précédemment se répercute sur la tension de seuil, diminuée d'un facteur 3 (8,5 à 2,5 V) entre les OFETs 1 et 4. Le courant  $I_{OFF}$  de ce dernier composant est dix fois plus élevé, en raison de la présence du matériau ferroélectrique, diminuant par conséquent le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  d'environ une décade. En revanche, la pente sous le seuil et la mobilité sont semblables entre les deux OFETs. En effet, le dépôt du semi-conducteur est identique, et la rugosité et la morphologie de surface des diélectriques 1 et 4 sont comparables, induisant une interface diélectrique/semi-conducteur similaire. Le diélectrique 4 permet d'obtenir un compromis entre les deux matériaux isolants et ainsi d'optimiser les performances électriques par rapport au diélectrique de référence (PMMA) pour une épaisseur de couche isolante identique d'environ 600 nm. Les performances de l'OFET 1 sont similaires à celles obtenues dans la partie 4.1.

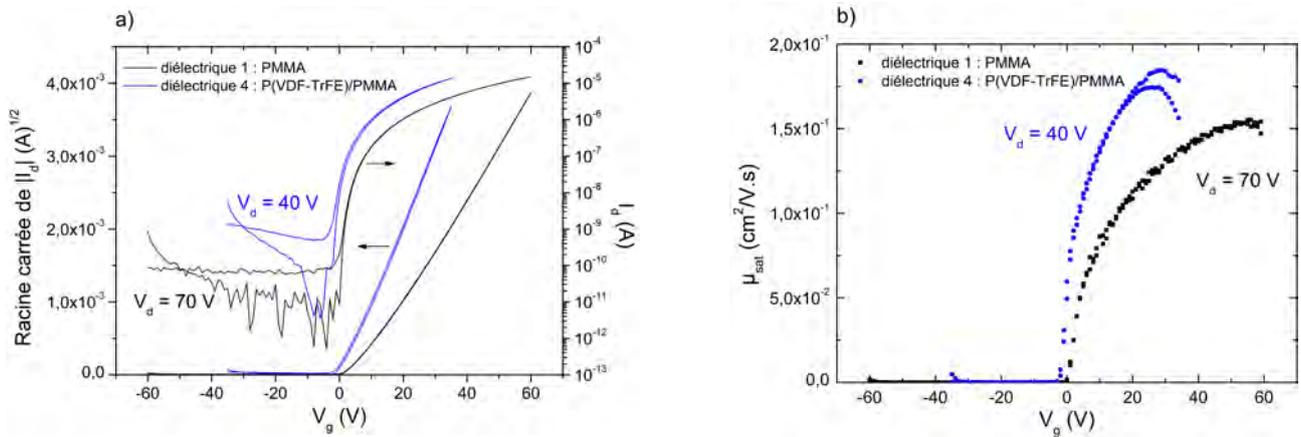


FIGURE 4.17 – a) Caractéristiques de transfert et b) mobilité dans le régime de saturation en fonction de la tension de grille pour des OFETs avec un diélectrique de PMMA et de P(VDF-TrFE)/PMMA.

Diélectrique	$V_{th}$ (V)	$I_{ON}/I_{OFF}$	S (V/decade)	$C_i$ (nF/cm <sup>2</sup> )	$\mu_{sat,max}$ (cm <sup>2</sup> /V.s)
1 : PMMA	8,5	$2 \times 10^5$	1,73	4,37	0,15
4 : P(VDF-TrFE)/PMMA	2,5	$2,7 \times 10^4$	1,97	8,4	0,18

TABLE 4.8 – Paramètres électriques des OFETs avec un diélectrique de PMMA et de P(VDF-TrFE)/PMMA.

#### 4.2.2.4 Reproductibilité des résultats

Une étude de reproductibilité des résultats a été effectuée sur un échantillon comportant quatre transistors avec le diélectrique 4. Les caractéristiques de sortie et de transfert sont représentées respectivement sur les Figure 4.18.a et 4.18.b. Une forte disparité est observable, pouvant être imputée à la dissolution non contrôlée des deux matériaux isolants. Pour des tensions  $V_g = 35$  V et  $V_d = 40$  V, l'écart du courant de drain entre les quatre OFETs de l'échantillon est d'environ 10% (1,3 $\mu$ A). Cette dissolution implique également le décalage de la tension de seuil et du changement des états ON et OFF.

Une tentative de mesure d'épaisseur de la zone de mélange entre le P(VDF-TrFE) et le PMMA a été effectuée au laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes (LAAS). Le procédé utilisé combine la microscopie ionique (FIB) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Avant de caractériser les couches isolantes, l'échantillon comportant quatre OFETs avec le diélectrique 4, a été préparé en déposant une couche d'or de 10 nm sur tout l'échantillon. Le but de cette métallisation est d'évacuer les charges lors de l'observation électronique des couches isolantes. Après le placement de l'échantillon dans l'appareil, un vide primaire puis secondaire est effectué. L'échantillon a été ensuite gravé localement entre les deux électrodes source et drain d'un transistor, sur une surface de  $10\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  et une profondeur d'un micromètre, à l'aide d'un faisceau d'ions de gallium. Cette gravure permet d'accéder aux différents matériaux de nos transistors. Cependant, les observations par microscopie électronique n'ont pas permis de connaître l'épaisseur de la zone de mélange car les matériaux isolants et le semi-conducteur organique ne formaient qu'une seule couche, lors de la caractérisation par microscopie électronique. En effet, les deux diélectriques de grille sont des polymères de nature chimique assez proche, difficilement différenciables par microscopie. Des mesures ont été effectuées à plusieurs tensions d'accélération (de 1 à 30 kV) sans amélioration notable sur la caractérisation des matériaux isolants.

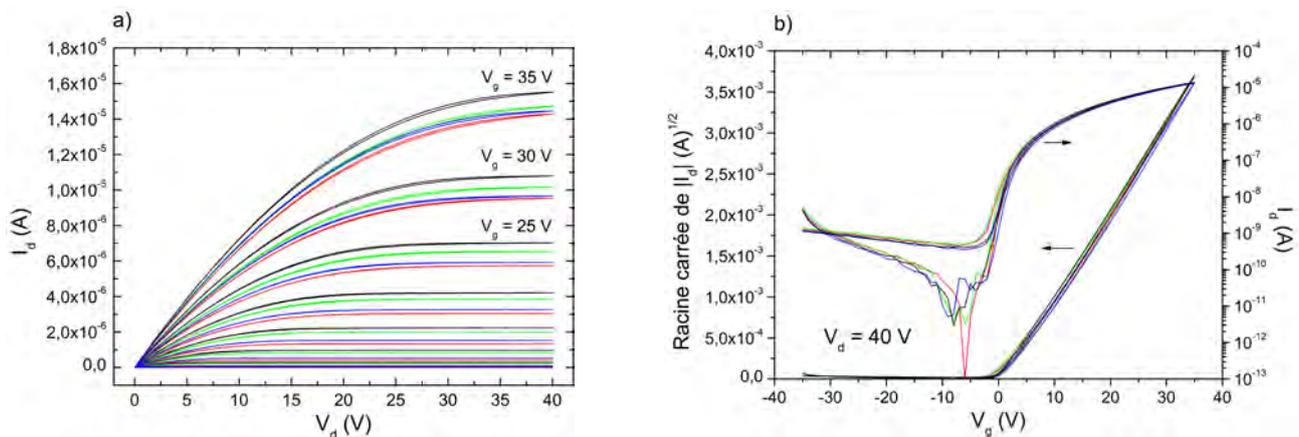


FIGURE 4.18 – Caractéristiques a) de sortie et b) de transfert des quatre OFETs d'un échantillon avec un diélectrique de P(VDF-TrFE)/PMMA.

### 4.2.3 Influence de l'épaisseur du diélectrique P(VDF-TrFE)/PMMA

Il s'agit ici de suivre l'influence de l'épaisseur du diélectrique 4 (P(VDF-TrFE)/PMMA) sur les performances électriques des capacités et des OFETs. Une analyse similaire a été effectuée pour le PMMA dans la partie 4.1.3. La diminution de l'épaisseur du diélectrique avait permis de réduire les tensions d'alimentation, tout en conservant des performances électriques comparables. Nous avons fait varier la concentration de la solution du matériau ferroélectrique de 30 à 50 mg/mL, tout en gardant la concentration de la solution de PMMA fixe à 30 mg/mL. Par souci de clarté et de simplification d'écriture, les diélectriques composés de P(VDF-TrFE)/PMMA sont appelés [50/30], [40/30] et [30/30] en référence à la concentration des solutions.

Des capacités ont été réalisées pour les trois diélectriques et les résultats de leurs caractérisations électriques sont indiqués sur la Figure 4.19. Les paramètres de ces structures capacitives sont résumés dans le tableau 4.9. La diminution de la concentration de la solution de P(VDF-TrFE) entraîne une réduction d'épaisseur du diélectrique et une augmentation de la capacité, concordantes avec la théorie. L'hystérésis est très peu prononcée quel que soit le diélectrique car la concentration de la solution de PMMA reste identique, induisant une dépolarisation du P(VDF-TrFE). On remarque une réduction d'un facteur 2 de la permittivité relative pour le diélectrique [30/30] par rapport aux deux autres isolants, en raison de la diminution de la concentration de la solution de P(VDF-TrFE). Pour cet isolant, le P(VDF-TrFE) est presque totalement dissout lors du dépôt du PMMA puisque la constante diélectrique est équivalente à celle du PMMA pur. Pour deux séries de capacités [50/30], présentées sur les Figures 4.13 et 4.19, un écart d'environ 120 pF est obtenu. Cette différence, inférieure à 10% entre les deux capacités, ne vient pas de la différence de longueur de canal mais plutôt de la dissolution non contrôlée des deux matériaux.

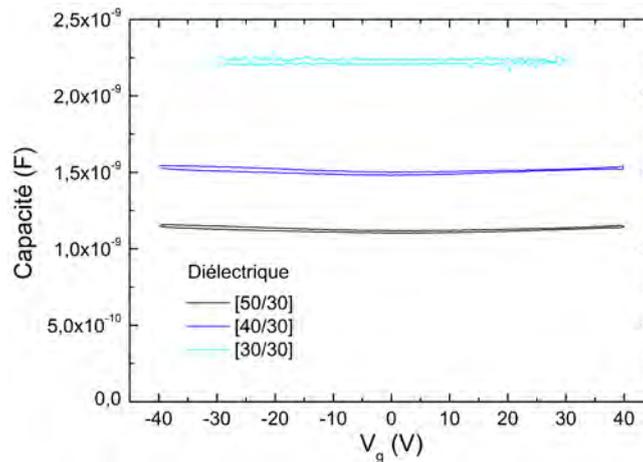


FIGURE 4.19 – Capacité en fonction de la tension de grille des diélectriques [50/30], [40/30] et [30/30].

Diélectrique	Capacité (nF)	Épaisseur mesurée (nm)	Permittivité relative
[50/30]	1,11 - 1,16	600 ± 10	6,06 - 6,35
[40/30]	1,48 - 1,54	450 ± 6	6,1 - 6,35
[30/30]	2,20 - 2,25	155 ± 5	3,13 - 3,18

TABLE 4.9 – Paramètres des capacités des diélectriques [50/30], [40/30] et [30/30].

Les caractéristiques de sortie des OFETs intégrant les diélectriques [50/30], [40/30] et [30/30] sont respectivement représentées sur les Figures 4.20.a, 4.20.b et 4.20.c. La Figure 4.20.d indique la caractéristique de sortie à  $V_g = 35$  V des trois transistors. Le courant de drain, à  $V_g = 35$  V et  $V_d = 40$  V, augmente de 13 à 18  $\mu$ A entre les OFETs [50/30] et [40/30] en raison d'une capacité plus importante pour le dernier dispositif, permettant d'induire plus de charges à l'interface diélectrique/semi-conducteur. Néanmoins, cette hausse du courant  $I_d$  n'est pas celle

attendue, compte tenu de la réduction de la résistance de fuite de  $6 \text{ G}\Omega$  à  $150 \text{ M}\Omega$  entre les deux composants. En effet, la diminution de l'épaisseur de la couche isolante d'un transistor augmente le courant de grille. De plus, pour une épaisseur de couche isolante de  $450 \text{ nm}$ , la zone d'intermixité des deux matériaux peut créer des zones de conduction non perceptibles auparavant avec le diélectrique [50/30]. Le courant  $I_d$  n'augmente plus, malgré une capacité plus importante avec le diélectrique [30/30], compte tenu d'une résistance de fuite faible ( $20 \text{ M}\Omega$ ) provoquée par la faible épaisseur du diélectrique ( $155 \text{ nm}$ ). Pour ce dernier transistor, la caractéristique de transfert n'est pas exploitable en raison du courant de fuite très élevé, dégradant les performances électriques.

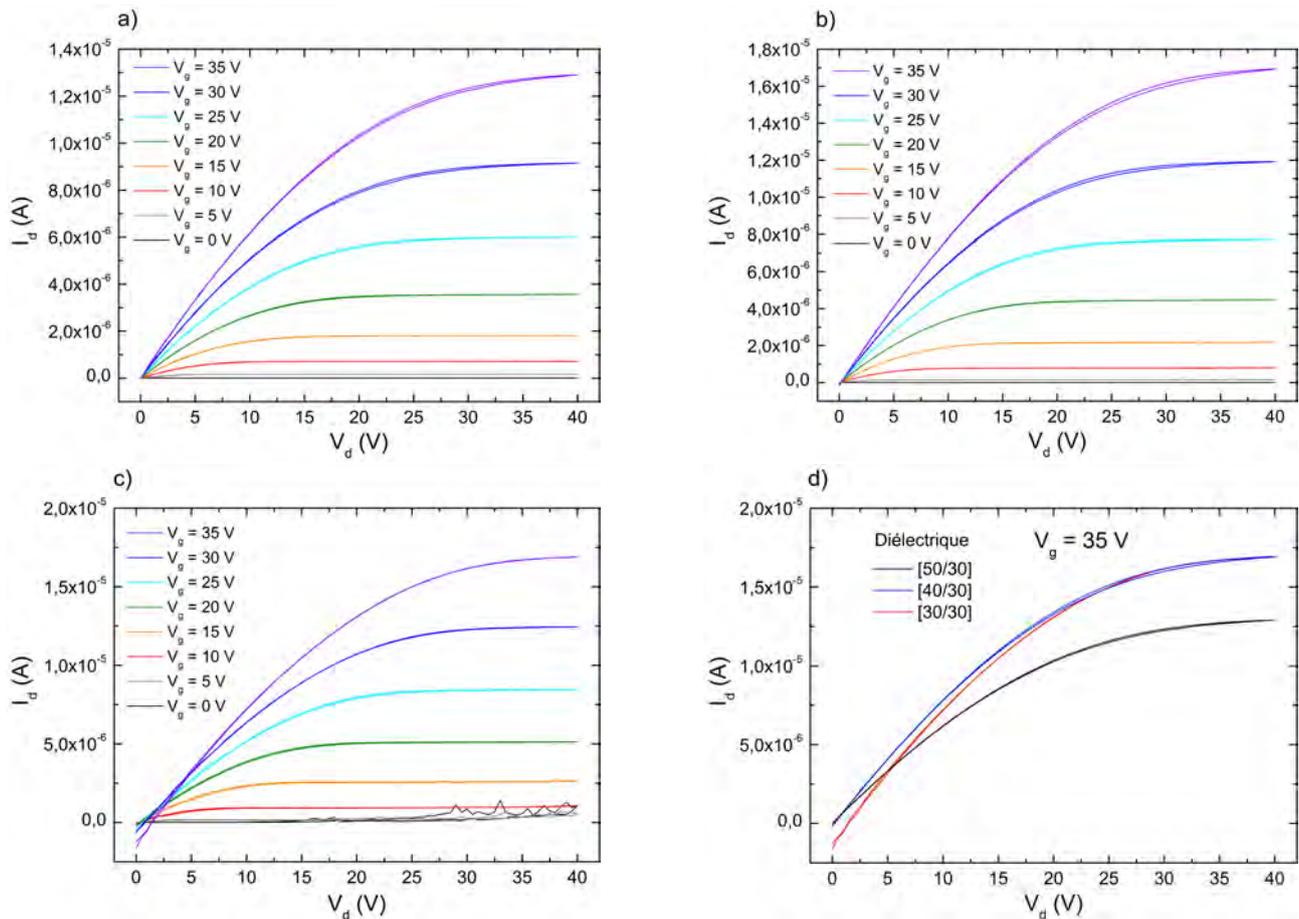


FIGURE 4.20 – Caractéristiques de sortie des OFETs avec des diélectriques a) [50/30], b) [40/30] et c) [30/30]. d) Caractéristiques de sortie à  $V_g = 35 \text{ V}$  pour les trois diélectriques.

Les caractéristiques de transfert des deux autres transistors sont tracées sur la Figure 4.21. Les paramètres extraits de ces courbes sont résumés dans le tableau 4.10. L'OFET [50/30] commence à fonctionner à des tensions moins élevées par rapport à l'OFET [40/30] (tensions de seuil respectives de 3 et 5 V) malgré une capacité du diélectrique plus faible, indiquant un piégeage de charges à l'interface diélectrique/semi-conducteur plus important pour l'OFET [40/30]. La pente sous le seuil est ainsi plus élevée pour ce dernier dispositif, résultant à une transition de l'état ON à l'état OFF plus lente. Ce phénomène peut être expliqué par la diminution de l'épaisseur totale du diélectrique, augmentant le courant de grille et dégradant ainsi

les performances du transistor [40/30]. La mobilité maximale, visible sur la Figure 4.21.b, est ainsi identique pour les deux transistors. En revanche, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est moins élevé dans l'OFET [50/30] en raison d'un courant  $I_{OFF}$  plus élevé. Ce résultat est inattendu puisque la résistance de fuite du diélectrique [50/30] est plus importante par rapport à celle du [40/30], indiquant un potentiel courant résiduel circulant dans le semi-conducteur entre la source et le drain pour l'OFET [50/30].

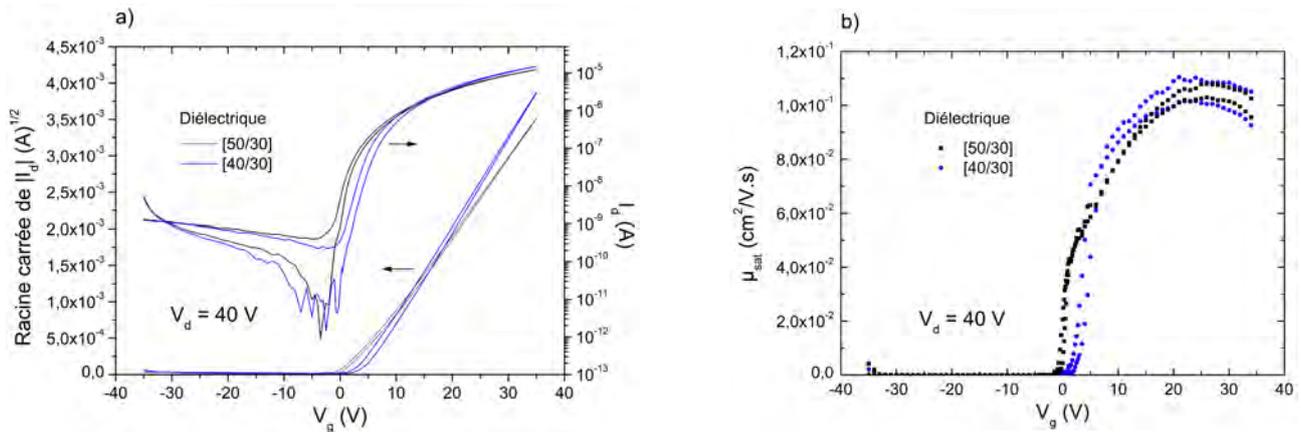


FIGURE 4.21 – a) Caractéristiques de transfert et b) mobilité dans le régime de saturation en fonction de la tension de grille pour des OFETs avec des diélectriques [50/30] et [40/30].

Diélectrique	$V_{th}$ (V)	$I_{ON}/I_{OFF}$	S (V/decade)	$C_i$ (nF/cm <sup>2</sup> )	$\mu_{sat,max}$ (cm <sup>2</sup> /V.s)
[50/30]	3	$3 \times 10^4$	1,66	9,16	0,11
[40/30]	5	$6,4 \times 10^4$	1,86	12,24	0,11

TABLE 4.10 – Paramètres électriques des OFETs avec des diélectriques [50/30] et [40/30].

L'influence de l'épaisseur totale du diélectrique hybride, composé de P(VDF-TrFE) et de PMMA, est plus complexe par rapport à un diélectrique simple, en raison de la présence d'un matériau très polaire et d'une zone de dissolution non contrôlée. Les performances électriques ne sont pas améliorées lorsque l'épaisseur du diélectrique est réduite, puisque la capacité plus importante est contrebalancée par un courant de grille plus élevé. Il est ainsi difficile de comparer ces transistors avec le dispositif de référence comportant du PMMA, puisque l'épaisseur des diélectriques n'est pas égale. Cependant, nous pouvons conclure que les OFETs optimisés avec le PMMA sont meilleurs car ces derniers sont stables et ne comportent pas de zone de dissolution résultant à des caractérisations reproductibles entre les composants. De plus, l'épaisseur du diélectrique a pu être réduite sans dégrader les performances électriques des dispositifs. L'utilisation de solvants orthogonaux lors de l'élaboration des diélectriques hybrides permet a priori de s'affranchir des problèmes obtenus ci-dessus.

### 4.3 Étude préliminaire du P(VDF-TrFE-CFE)

Après avoir examiné l'impact du P(VDF-TrFE) dans les transistors organiques, une étude préliminaire du P(VDF-TrFE-CFE) a été effectuée. Étant donné le nombre élevé de structures de diélectrique utilisées dans cette partie, elles sont représentées sur la Figure 4.22 pour plus de clarté. Les diélectriques 1 et 5 concernent respectivement les isolants PMMA et P(VDF-TrFE-CFE). Les diélectriques 6 et 7 représentent la combinaison de P(VDF-TrFE-CFE) et de PMMA. Pour le premier, le P(VDF-TrFE-CFE) est déposé au dessus du PMMA et sera nommé PMMA/P(VDF-TrFE-CFE). Pour le second, appelé P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA, l'ordre de dépôt est inversé. Les OFETs sont nommés 1, 5, 6 et 7, en référence aux diélectriques les constituant.

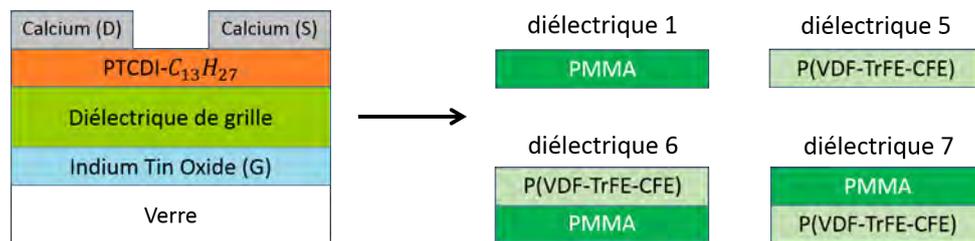


FIGURE 4.22 – Représentation de la structure du transistor et des diélectriques composés de P(VDF-TrFE-CFE). Les diélectriques 1 et 5 comportent respectivement une couche de PMMA et de P(VDF-TrFE-CFE). Les diélectriques 6 et 7 sont des structures hybrides de PMMA et de P(VDF-TrFE-CFE), avec respectivement le P(VDF-TrFE-CFE) et le PMMA situés au dessus.

Nous avons analysé l'influence de la température de recuit sur la morphologie des films de P(VDF-TrFE-CFE) afin d'améliorer la qualité de l'interface diélectrique/semi-conducteur. Une étude a ensuite été menée sur les quatre diélectriques en effectuant, d'une part, une caractérisation par microscopie à force atomique et, d'autre part, une caractérisation électrique sur des structures capacitives et des OFETs. L'objectif est d'identifier la couche isolante optimale pour une utilisation dans les transistors organiques.

#### 4.3.1 Effet de la température de recuit

Les films de P(VDF-TrFE-CFE) comme ceux de P(VDF-TrFE) sont très rugueux, caractéristique non souhaitable à l'interface diélectrique/semi-conducteur. Nous avons décidé d'étudier l'effet de la température de recuit sur la morphologie des films de P(VDF-TrFE-CFE). Cette étude n'a pas été reportée dans la littérature et s'inspire des travaux de Mao *et al.* concernant le P(VDF-TrFE) [134]. Les films de P(VDF-TrFE-CFE) ont été recuits à deux températures distinctes : 118 ° C et 140 ° C. Une rampe de montée et de descente est appliquée pour éviter tout changement brusque de morphologie par choc thermique. Le palier de température est maintenu pendant 15 minutes, comme lors des recuits des films de P(VDF-TrFE). Les Figures 4.23.a et 4.23.b représentent les images AFM des films de P(VDF-TrFE-CFE), recuits respectivement à 118 ° C et à 140 ° C.

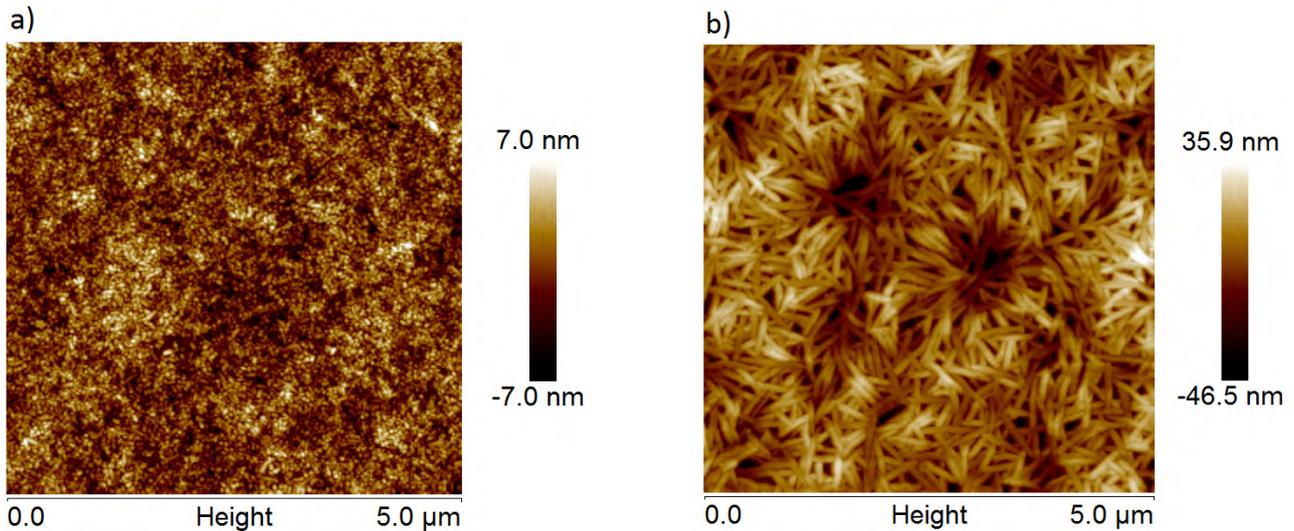


FIGURE 4.23 – Images AFM en topographie de  $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$  d'un film de P(VDF-TrFE-CFE) recuit à a)  $118\ ^\circ\text{C}$  et b)  $140\ ^\circ\text{C}$ .

Pour le premier, la surface est semblable à celle du P(VDF-TrFE), avec des grains de 50 nm de diamètre et une faible rugosité moyenne de 1,6 nm. Pour le second, la morphologie est complètement différente, avec l'apparition de fibres d'une largeur de 70 nm, et d'une longueur allant de 300 nm à 600 nm. La rugosité de surface est largement augmentée avec une valeur moyenne de 8,5 nm pour une surface de  $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ , ne favorisant pas une croissance ordonnée du semi-conducteur organique. Au vu des résultats obtenus, la température de recuit de  $118\ ^\circ\text{C}$  à été choisie.

### 4.3.2 Influence de la structure de l'isolant

Comme lors de la partie 4.2.2 page 104, une étude a été faite pour tous les diélectriques comportant du P(VDF-TrFE-CFE). Le diélectrique de référence (PMMA) est ajouté à la comparaison. Les OFETs et les structures capacitives proviennent chacun d'une même série de dépôts dans le bâti d'évaporation. La longueur de canal est de  $200\ \mu\text{m}$ .

#### 4.3.2.1 Caractérisation des capacités

Les résultats issus de la caractérisation électrique des capacités sont présentés sur la Figure 4.24. Les paramètres déduits de ces structures sont résumés sans le tableau 4.11. La valeur de la capacité de PMMA a été reportée de la Figure 4.13.

Le film de P(VDF-TrFE-CFE) possède un cycle d'hystérésis caractéristique des matériaux ferroélectriques mais la largeur du cycle est réduite par rapport au film de P(VDF-TrFE) en raison de la présence de monomères CFE. En revanche, la variation de la capacité est plus importante, allant de 3,62 nF à 9,1 nF, donnant une permittivité relative variant de 13,8 à 34,7 pour un film de P(VDF-TrFE-CFE) de 410 nm d'épaisseur. Cette valeur de permittivité relative est inférieure à celle trouvée dans la littérature [118].

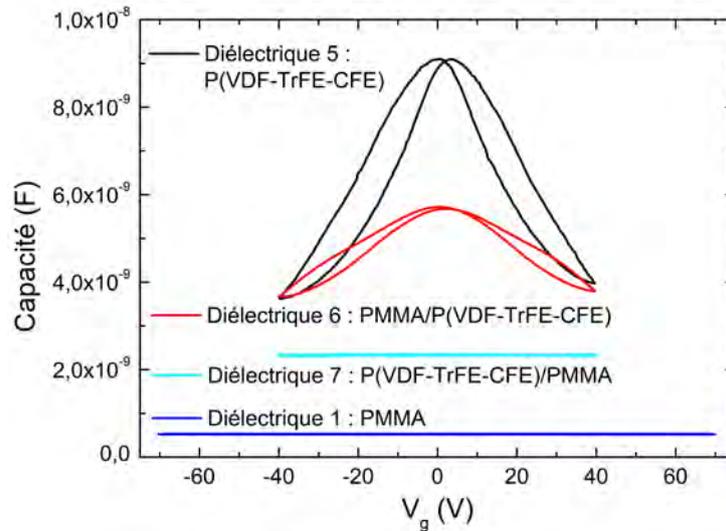


FIGURE 4.24 – Capacité en fonction de la tension de grille pour les diélectriques PMMA, P(VDF-TrFE-CFE), PMMA/P(VDF-TrFE-CFE) et P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA.

Concernant les diélectriques 6 et 7, combinant le P(VDF-TrFE-CFE) et le PMMA, la permittivité relative et la capacité sont réduites par rapport au film de P(VDF-TrFE-CFE) en raison de l'ajout de PMMA. Les résultats de ces deux capacités sont similaires à ceux obtenus avec la combinaison de P(VDF-TrFE) et de PMMA. Quand le P(VDF-TrFE-CFE) se situe au dessus, le cycle d'hystérésis est présent mais réduit par rapport au diélectrique 5. Lorsque le PMMA se situe au dessus (diélectrique 7), il dépoliarise le matériau ferroélectrique, résultant à une disparition du cycle d'hystérésis. La capacité de ce dernier, d'une valeur de 2,33 nF, est 4 fois plus importante par rapport au diélectrique de référence en PMMA. Cependant, la permittivité relative du diélectrique 7 n'a pas pu être calculée en raison de la forte disparité des résultats obtenus lors de la mesure d'épaisseur de la couche isolante par profilométrie mécanique indiquant une grande variabilité de la zone de dissolution des deux matériaux sur un même échantillon. Ce dernier diélectrique tire avantage des deux matériaux, permettant ainsi une augmentation significative de la capacité. Les diélectriques 6 et 7 ne sont pas des structures bicouches strictes en raison de l'utilisation de solvants non orthogonaux et possèdent une zone où le P(VDF-TrFE-CFE) et le PMMA sont mélangés.

Diélectrique	Capacité (nF)	Épaisseur mesurée (nm)	Permittivité relative
1 : PMMA	0,53	590 ± 8	2,9
5 : P(VDF-TrFE-CFE)	3,62 - 9,1 ± 8	410	13,8 - 34,7
6 : PMMA/P(VDF-TrFE-CFE)	3,66 - 5,72	530 ± 17	18,1 - 28,2
7 : P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA	2,33	X	X

TABLE 4.11 – Paramètres des structures capacitives de PMMA, P(VDF-TrFE-CFE), PMMA/P(VDF-TrFE-CFE) et P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA.

### 4.3.2.2 Caractérisation morphologique

Les diélectriques ont été caractérisés par microscopie à force atomique. Les Figures 4.23.a, 4.25.a et 4.25.b indiquent les images AFM en topographie des diélectriques 5 à 7 respectivement. L'image de PMMA est ajoutée à la comparaison (Fig. 4.14.a). La morphologie de surface dépend du matériau situé au dessus du diélectrique. Les diélectriques 5 et 6, dans lesquels le P(VDF-TrFE-CFE) est en contact avec le semi-conducteur organique, présentent une surface composée de grains. Cette morphologie, quasi identique à celle du P(VDF-TrFE), n'est pas favorable pour un transport efficace de charges. De nombreux joints de grains seront présents à l'interface isolant/semi-conducteur, induisant ainsi un important piégeage de charges. Ces deux diélectriques ont une rugosité moyenne similaire de 1,6 nm. Le diélectrique 7, où le PMMA se situe au dessus, comporte une surface lisse favorable à une croissance ordonnée du PTCDI- $C_{13}H_{27}$ . La rugosité est plus élevée par rapport à celle du PMMA de référence, avec une valeur moyenne de 1,58 nm. Comme lors de la combinaison de P(VDF-TrFE) et de PMMA, ces images confirment que la zone de mélange entre le PMMA et le P(VDF-TrFE-CFE) ne s'étend pas jusqu'à la surface.

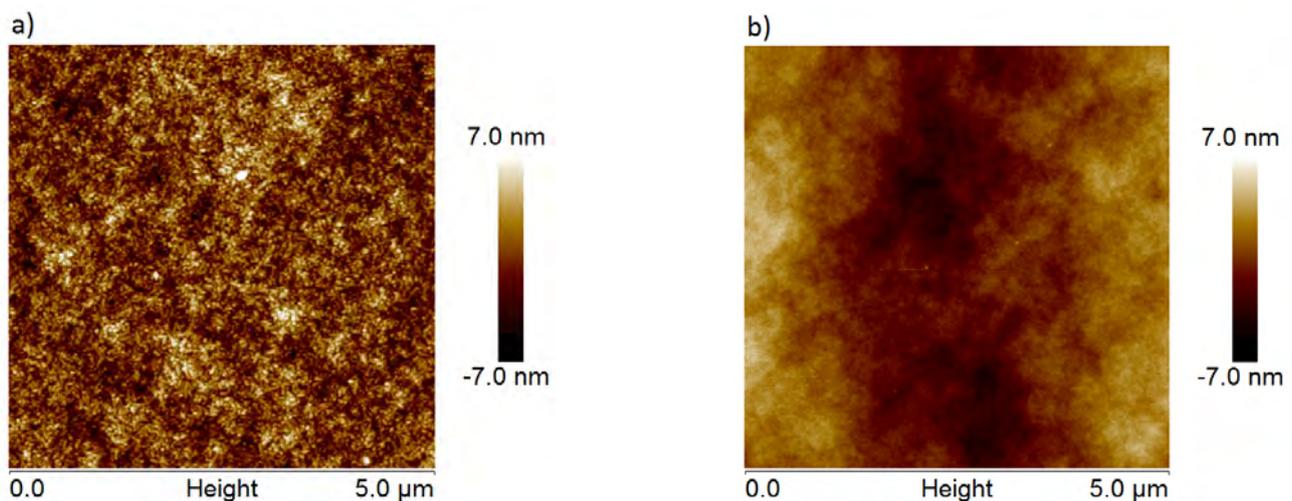


FIGURE 4.25 – Images AFM en topographie de  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  du a) PMMA/P(VDF-TrFE-CFE) et b) P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA.

### 4.3.2.3 Caractérisations I-V des transistors organiques

Des OFETs comportant les diélectriques 5, 6 et 7 ont été caractérisés électriquement. Les dispositifs ayant le P(VDF-TrFE-CFE) à l'interface avec le semi-conducteur organique ne présentent pas de comportement transistor. Le courant de drain est inférieur à 10 nA pour des tensions de drain et de grille de 30 V. L'hypothèse concernant ces OFETs 5 et 6 est similaire à celle présentée pour le P(VDF-TrFE). La présence de grains et d'atomes de fluor à la surface du P(VDF-TrFE-CFE) a pour conséquence de piéger les électrons. Le courant traversant la couche isolante est important ( $> 1\ \mu\text{A}$ ) et pourrait s'expliquer par la présence d'humidité au sein du matériau.

Les résultats obtenus concernant les OFETs 7, sont très variables. La plupart d'entre eux montrent un comportement transistor mais sont instables lors de la caractérisation électrique. Un exemple de courbe de sortie est représenté sur la Figure 4.26. Le courant de drain dans le régime de saturation varie lors de la mesure quelque soit la tension de grille appliquée. Cette disparité et instabilité des résultats sur une dizaine de transistors provient de la zone de dissolution des deux matériaux. En effet, cette dernière est non contrôlée, d'épaisseur inconnue et varie énormément sur un même échantillon, impactant le fonctionnement et les performances des transistors. Concernant les performances électriques, le courant de drain est de  $9,8 \mu\text{A}$  pour des tensions  $V_g = 35 \text{ V}$  et  $V_d = 40 \text{ V}$ . Cette valeur est inférieure à celle obtenue avec les OFETs comportant le diélectrique 4 (P(VDF-TrFE)/PMMA) en raison d'un fort courant de fuite de l'ordre du microampère limitant le passage des charges entre les électrodes source et drain. Dans ces conditions, les caractéristiques de transfert ne sont pas exploitables et les performances électriques des dispositifs ne peuvent pas être extraites. L'utilisation de solvants orthogonaux est obligatoire lors de l'utilisation du P(VDF-TrFE-CFE) afin d'obtenir des transistors fonctionnels.

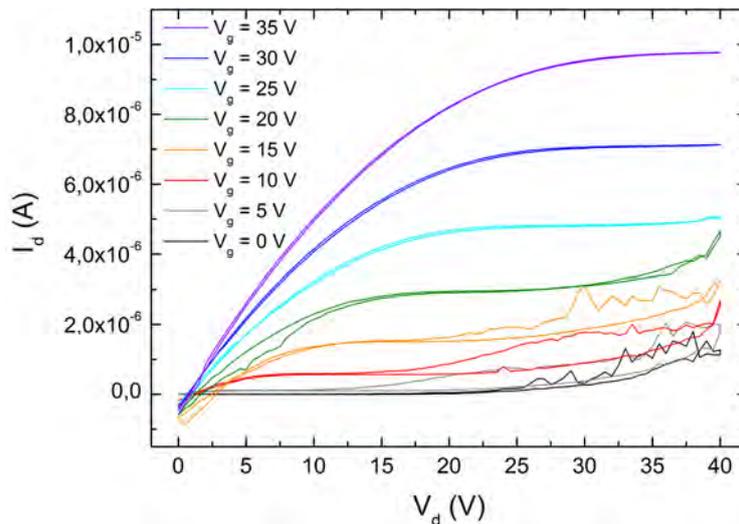


FIGURE 4.26 – Caractéristiques de sortie d'un OFET comportant un diélectrique de P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA.

## 4.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact de trois types diélectriques de grille sur les performances électriques de transistors organiques à effet de champ. Dans un premier temps, le PMMA, choisi comme diélectrique de référence, a été utilisé afin de valider le protocole de fabrication des dispositifs. En parallèle, une analyse de l'influence de la longueur de canal, de la vitesse de dépôt du semi-conducteur organique et de l'épaisseur du diélectrique a été effectuée. Le récapitulatif des paramètres choisis est le suivant :

- une longueur de canal de  $200 \mu\text{m}$  afin d'obtenir un compromis entre hystérésis et performances électriques,

- une vitesse de dépôt du semi-conducteur organique de  $0,3 \text{ \AA/s}$ , induisant une interface diélectrique/semi-conducteur favorable au transport des porteurs de charge,
- une épaisseur de PMMA de 285 nm, permettant d'augmenter le nombre de charges induites à l'interface isolant/semi-conducteur.

L'optimisation de ces paramètres a permis d'améliorer les performances électriques des transistors de manière significative, d'une part, en réduisant les tensions de grille, de drain et de seuil d'un tiers et la pente sous le seuil d'un facteur 2,6, et d'autre part, en augmentant la mobilité par 5, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  d'environ une décade, et la capacité du diélectrique d'un facteur 2.

Nous avons intégré le P(VDF-TrFE) dans les transistors organiques en réalisant trois diélectriques différents, le P(VDF-TrFE) pur, et deux combinaisons de PMMA et de P(VDF-TrFE), déposés l'un sur l'autre. Le fonctionnement des transistors est dégradé lorsque le P(VDF-TrFE) est en contact avec le semi-conducteur organique en raison d'un piégeage de charges important provoqué par la présence de grains et d'atomes de fluor à la surface du matériau ferroélectrique. Le diélectrique alliant le P(VDF-TrFE) et le PMMA, situé respectivement en bas et en haut, permet d'améliorer les performances électriques des dispositifs par rapport aux OFETs intégrant du PMMA pour une couche isolante d'épaisseur identique. En effet, le transistor bénéficie de la grande permittivité du matériau ferroélectrique afin d'augmenter la capacité du diélectrique et des propriétés électriques et morphologiques du PMMA pour réduire l'hystérésis par dépolarisation du P(VDF-TrFE) et rendre la surface du diélectrique propice au transport de charges.

L'épaisseur de ce diélectrique hybride a été réduite en diminuant la concentration de la solution de P(VDF-TrFE) lors du dépôt par spincoating. Les résultats obtenus ne montrent pas d'amélioration significative des performances des OFETs malgré une hausse de la capacité en raison de l'augmentation du courant de grille pour de faibles épaisseurs de diélectrique. De plus, la présence d'une zone de dissolution non contrôlée entre le PMMA et le P(VDF-TrFE) peut favoriser les chemins de conduction et par conséquent augmenter le courant de fuite.

Une étude préliminaire a ensuite été effectuée concernant le P(VDF-TrFE-CFE). Nous avons montré qu'une température de recuit des films à  $118^\circ \text{C}$  au lieu de  $140^\circ \text{C}$ , permet d'obtenir une morphologie de surface proche de celle du P(VDF-TrFE) et une rugosité plus faible. Le matériau ferroélectrique a été intégré dans des structures capacitives et des OFETs en réalisant trois diélectriques différents, le P(VDF-TrFE-CFE) pur et deux combinaisons hybrides avec le PMMA. Le contact entre le semi-conducteur et le P(VDF-TrFE-CFE) dégrade les performances des transistors de la même façon qu'avec le P(VDF-TrFE). Le dépôt du PMMA sur le P(VDF-TrFE-CFE) permet d'améliorer la surface du diélectrique et de diminuer l'hystérésis par dépolarisation du matériau ferroélectrique. Cependant, le transistor intégrant ce diélectrique est instable en raison d'une grande variation de son épaisseur. L'extraction des paramètres du composant n'a pas pu être menée.

Nous avons enfin analysé l'effet de l'humidité lors du dépôt des matériaux ferroélectriques en salle blanche. Lorsque le taux d'humidité est important (60 %), des trous apparaissent

sur toute la surface de l'échantillon, provoquant localement une réduction de l'épaisseur de la couche isolante et augmentant drastiquement le courant de fuite. Un taux inférieur à 30 % est nécessaire pour que les matériaux ferroélectriques soient utilisables dans les transistors.

# Conclusions et perspectives

Dans cette thèse, l'objectif était d'étudier l'influence de diélectriques ferroélectriques sur les performances électriques de transistors organiques. Ces travaux de recherche étant les premiers du domaine au sein du groupe, une attention particulière a été apportée sur la réalisation des dispositifs.

Nous nous sommes focalisés sur chaque couche du transistor, en déterminant leur géométrie et en choisissant les matériaux adéquats, en tenant compte du parc de machines existant. Le substrat et l'électrode de grille sont respectivement composés de verre et d'ITO. Trois diélectriques de grille ont été utilisés, le PMMA servant d'isolant de référence, et deux matériaux ferroélectriques à forte permittivité relative, le P(VDF-TrFE) et le P(VDF-TrFE-CFE), afin de réduire les tensions d'alimentation des OFETs. Le semi-conducteur organique PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> a été sélectionné car la mobilité reportée dans la littérature est d'environ 1 cm<sup>2</sup>/V.s et qu'il s'agit d'une petite molécule évaporable dans un bâti de sublimation. Le calcium a été choisi afin d'obtenir un contact ohmique, favorisant l'injection d'électrons dans le canal conducteur. Les dispositifs ont une structure bottom-gate top-contact car cette configuration permet de réduire les résistances de contact et d'améliorer la qualité du film semi-conducteur. Chaque substrat est composé de quatre OFETs identiques afin de déterminer la reproductibilité des performances électriques et par conséquent l'uniformité des dépôts du diélectrique et du semi-conducteur organique.

Les premiers transistors ont été réalisés à base de PMMA, pour valider le fonctionnement de chaque couche du composant et par conséquent le protocole de fabrication mis en place. Une étude a ensuite été effectuée concernant l'influence des paramètres liés à la géométrie et à la fabrication des OFETs sur les performances électriques des OFETs. Il a été montré que pour une longueur de canal de 200 μm, un compromis entre performances électriques élevées et faible hystérésis est obtenu. En deçà, les performances sont limitées par la résistance des contacts et un phénomène d'hystérésis apparaît, dégradant la stabilité électrique du composant en décalant les tensions de fonctionnement. Au delà, les tensions de drain et de grille appliquées doivent être augmentées pour obtenir un courant identique par rapport à une longueur de canal plus faible. Lors de l'élaboration des transistors, la diminution de la vitesse de dépôt du semi-conducteur organique, de 12 à 0,3 Å/s, a permis d'accroître fortement les performances électriques des transistors. Cette dernière vitesse favorise une croissance ordonnée du PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, améliorant la qualité de son interface avec le diélectrique. La mobilité et le courant de drain sont ainsi multipliés par un facteur 4, à tensions de grille et de drain identiques.

L'épaisseur de PMMA a été réduite de moitié afin d'augmenter la capacité et par conséquent le nombre de charges induites à l'interface diélectrique/semi-conducteur. En deçà d'une épaisseur d'environ 280 nm, le courant de grille augmente en raison de la proximité entre la couche semi-conducteur et l'électrode de grille, dégradant les performances des OFETs.

L'optimisation des paramètres a permis d'accroître significativement les performances électriques des transistors organiques, conduisant à une faible tension de seuil de 4,5 V, un rapport  $I_{ON}/I_{OFF} > 10^5$  et une mobilité de  $0,25 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . De plus, ces performances sont reproductibles sur les quatre OFETs d'un échantillon car le dépôt de PMMA est uniforme sur toute la surface du substrat.

La deuxième partie du projet était focalisée sur l'intégration des matériaux ferroélectriques, en remplacement du PMMA. Ces premiers diélectriques sont sensibles à l'humidité lors de leur dépôt par spincoating. Pour un taux de 60 %, des trous de surface variable et de profondeur pouvant atteindre la moitié de l'épaisseur de la couche apparaissent sur tout le film. L'épaisseur est réduite localement, provoquant une forte augmentation du courant de grille. Ce changement de morphologie est irréversible, même après recuit du matériau ferroélectrique. Un taux inférieur à 30 % est obligatoire afin d'élaborer des transistors fonctionnels.

Nous avons ensuite réalisé trois diélectriques différents à base de P(VDF-TrFE), un avec le matériau seul et deux autres en combinaison avec du PMMA, déposés l'un sur l'autre. Ces derniers sont composés de trois zones, une première avec une forte concentration de P(VDF-TrFE), une seconde avec une forte concentration de PMMA et une dernière, placée entre les deux autres, dans laquelle les deux matériaux sont mélangés en raison de l'utilisation de solvants non orthogonaux.

La caractérisation par microscopie à force atomique a révélé que la rugosité et la morphologie de surface des diélectriques dépendent du matériau déposé en dernier. Lorsque le PMMA est situé au dessus, la surface est lisse alors qu'en présence de P(VDF-TrFE), la surface est composée de grains et devient plus rugueuse, dégradant l'interface avec le PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ . Les transistors comportant du P(VDF-TrFE) à l'interface avec le PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  ont de très faibles performances électriques, malgré une capacité plus élevée par rapport à celle du PMMA. Les électrons sont piégés à l'interface diélectrique/semi-conducteur en raison de la présence de joints de grains et d'atomes de fluor très électronégatifs. Des mesures de spectroscopie d'impédance sur des structures métal-isolant-semi-conducteur (MIS) pourraient conduire à une meilleure compréhension du phénomène de piégeage de charges.

Le diélectrique hybride, avec le PMMA situé au dessus, permet de réduire les tensions de fonctionnement des OFETs d'un tiers et la formation du canal conducteur d'un facteur 3 par rapport aux dispositifs à base de PMMA, pour une épaisseur d'isolant similaire. Ce diélectrique associe, d'une part, la grande permittivité relative du matériau ferroélectrique pour augmenter la capacité de l'isolant, et d'autre part, la morphologie de surface et la faible polarité du PMMA, afin de diminuer l'hystérésis du P(VDF-TrFE) par dépolarisation, rendant l'interface diélectrique/semi-conducteur propice au transport d'électrons.

L'épaisseur du diélectrique hybride P(VDF-TrFE)/PMMA a été réduite de 600 à 450 puis à

150 nm, en déposant une couche plus fine de P(VDF-TrFE) tout en gardant une concentration de la solution de PMMA identique lors de son dépôt. La capacité de l'isolant est ainsi augmentée mais le courant de grille devient également plus important en raison du rapprochement du matériau semi-conducteur et de l'électrode de grille, et de la présence de la zone de dissolution des deux matériaux. Il en résulte que les performances électriques se dégradent avec la diminution de l'épaisseur de la couche isolante, les résultats devenant mêmes inexploitable dans le cas de l'OFET avec un diélectrique de 150 nm d'épaisseur.

La dernière partie de ce travail de thèse concernait l'étude préliminaire du P(VDF-TrFE-CFE). Nous avons montré que la réduction de la température de recuit des films, de 140 à 118 °C, provoque un changement de morphologie de bâtonnets en grains et une diminution de la rugosité de surface. Trois diélectriques différents, à base de P(VDF-TrFE-CFE), ont été utilisés dans des capacités et des OFETs : le matériau pur et deux combinaisons hybrides avec le PMMA. Lorsque le matériau ferroélectrique est à l'interface avec le semi-conducteur organique, les performances électriques des OFETs sont dégradées de la même manière qu'avec le P(VDF-TrFE), en raison de la morphologie en grains et de la présence d'atomes de fluor. Un premier comportement transistor a été obtenu lorsque le PMMA est déposé au dessus du P(VDF-TrFE-CFE) puisque la surface du diélectrique est moins rugueuse et le matériau ferroélectrique est dépolarisé, réduisant le phénomène d'hystérésis. Cependant, l'utilisation de solvants non orthogonaux impacte fortement le fonctionnement du transistor, à cause d'une zone de dissolution non contrôlée, résultant à une forte instabilité électrique.

Le P(VDF-TrFE-CFE) est un matériau très prometteur dans les applications transistor de par sa forte permittivité relative et son cycle d'hystérésis réduit par rapport au P(VDF-TrFE). Dans la suite de ce projet, il devra être étudié en détails, en effectuant des caractérisations par spectroscopie d'impédance sur des capacités et des structures MIS, afin d'étudier l'injection et le transport des électrons en présence du matériau ferroélectrique. Une étude plus approfondie des diélectriques hybrides P(VDF-TrFE)/PMMA et P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA pourra être menée en utilisant un solvant apolaire, comme le toluène ou le chloroforme, pour le mélange du PMMA, afin d'éviter une dissolution des deux matériaux. L'influence de l'épaisseur respective des deux matériaux pourra être analysée plus précisément. Il sera également possible de diminuer l'épaisseur totale du diélectrique, dans le but de réduire les tensions de fonctionnement des dispositifs.

En parallèle, la réalisation d'OFETs de type p devra être développée en utilisant du pentacène et une couche isolante en PMMA, afin d'avoir un composant référence. Le chercheur pourra s'appuyer sur le protocole de fabrication des OFETs mis en place. De plus, des dépôts de pentacène ont été effectués avec succès dans le bâti de sublimation du laboratoire. Par la suite, les matériaux ferroélectriques devront être utilisés dans les OFETs de type p, en remplacement du PMMA. Ces derniers pourront être intégrés sans ajout de PMMA puisque le fluor favorise le transport de trous. La réalisation de transistors de type p, combinée aux résultats obtenus dans cette thèse sur les OFETs de type n, pourront amener à l'élaboration des premiers transistors organiques émetteurs de lumière au sein du laboratoire.



# Table des figures

1.1	Molécule de polyéthylène. . . . .	11
1.2	Molécule de pentacène. . . . .	11
1.3	Diagramme de répartition des électrons de l'atome de carbone. . . . .	12
1.4	Forme des orbitales atomiques du carbone. . . . .	12
1.5	Représentation des orbitales moléculaires $\sigma$ et $\pi$ par recouvrement d'orbitales atomiques s et p et diagrammes d'énergie des orbitales. . . . .	13
1.6	Molécule d'éthylène comportant une double liaison $\sigma - \pi$ . . . . .	14
1.7	Diagramme de répartition des électrons de l'atome de carbone avec les niveaux d'énergie des orbitales hybrides. . . . .	14
1.8	Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires $\pi$ et $\pi^*$ et leur évolution en fonction de la longueur de la chaîne. . . . .	15
1.9	Ordres de grandeur de la conductivité des principaux polymères conjugués à l'état neutre et dopé. . . . .	16
1.10	Chaîne du polymère conjugué (polyparaphénylène) accompagnée du diagramme d'énergie à l'état neutre et dopé. . . . .	18
1.11	Description du polaron et du bipolaron dans les systèmes non-dégénérés et du soliton dans les systèmes dégénérés. . . . .	18
1.12	Schéma simplifié de la densité d'états électroniques des semi-conducteurs organiques non dopés. . . . .	19
1.13	Variation de la mobilité des électrons et des trous en fonction de la température dans un cristal de naphthalène. . . . .	20
1.14	Mécanisme de transport de charges par bandes et par saut dans les solides. . . . .	21
1.15	Schéma représentant les sauts possibles de la charge vers les états localisés. . . . .	21
1.16	Schéma du modèle de transport par piégeage-dépiégeage multiple (MTR). . . . .	22
1.17	Représentation schématique d'un OFET. . . . .	24
1.18	Schéma des différents régimes d'un transistor à effet de champ de type n. . . . .	25
1.19	Schéma d'alignement des niveaux énergétiques lors d'un contact métal/semi-conducteur de type p et de type n. . . . .	26
1.20	Caractéristiques de sortie d'un OFET de type n. . . . .	27
1.21	Caractéristiques de transfert d'un OFET de type n dans le régime linéaire et dans le régime de saturation. . . . .	28

1.22	Résistance totale $R_{ON}$ en fonction de la longueur de canal pour des tensions de grille de -20 à -100 V. . . . .	30
1.23	Représentation des différentes structures d'un OFET. . . . .	31
1.24	Représentation schématique d'un pixel dans une technologie AMOLED et d'un transistor organique émetteur de lumière. . . . .	33
1.25	Structure du premier transistor organique émetteur de lumière et image optique de l'électroluminescence du tétracène au niveau de l'électrode de drain. . . . .	35
1.26	Caractéristiques de transfert et de sortie d'un transistor ambipolaire idéal. . . . .	36
1.27	Représentation schématique d'un OLET comportant un mélange de PTCDI- $C_{13}H_{27}$ et de $\alpha$ -T5 et d'un OLET bicouche. . . . .	37
1.28	Représentation schématique d'un transistor organique émetteur de lumière tricouche avec les structures chimiques des semi-conducteurs organiques accompagné de leur diagramme d'énergie. . . . .	38
1.29	Représentation schématique d'un transistor organique émetteur de lumière comportant un seul semi-conducteur organique. . . . .	40
1.30	Schéma de la structure d'un OLET avec un seul semi-conducteur organique et images de la position de la zone d'émission de lumière en fonction de la tension de grille pour $V_{ds} = -100$ V. . . . .	41
2.1	Schéma d'un condensateur plan à vide et rempli par un diélectrique. . . . .	44
2.2	Représentation de la variation de la polarisation en fonction du champ électrique pour des diélectriques linéaires, non linéaires et ferroélectriques. . . . .	45
2.3	Représentation de la molécule polaire HCl. . . . .	46
2.4	Structure chimique du polyéthylène, poly(fluoréthylène) et poly(tétrafluoréthylène). . . . .	47
2.5	Représentation des polarisations électronique, atomique, d'orientation et interfaciale. . . . .	48
2.6	Contribution des polarisations sur la permittivité relative $\epsilon'$ et l'indice de pertes $\epsilon''$ . . . . .	48
2.7	Cycle d'hystérésis montrant l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour une température $T < T_c$ et représentation de la polarisation de domaines ferroélectriques. . . . .	49
2.8	Structure des phases $\alpha$ et $\beta$ du PVDF. . . . .	51
2.9	Formule chimique du P(VDF-TrFE) arrangé de manière aléatoire. . . . .	51
2.10	Représentation schématique d'un OFET bottom-gate en faisant apparaître les interfaces grille/isolant et diélectrique/semi-conducteur organique . . . . .	53
2.11	Morphologie du pentacène déposé sur du $SiO_2$ avec différentes rugosités. . . . .	54
2.12	Mobilité en fonction de la rugosité de la couche isolante de dioxyde de silicium. . . . .	54
2.13	Schéma représentant la classification des diélectriques de grille. . . . .	55
2.14	Image d'un écran 64 x 64 à matrice active composé de 4096 transistors organiques pour allumer chaque pixel. . . . .	56

2.15	Mobilité à effet de champ d'un cristal de rubrène en fonction de la permittivité relative des diélectriques utilisés. . . . .	57
2.16	Caractéristiques de sortie d'un OFET fonctionnant en mode unipolaire de type p, avec une couche de PVP comme diélectrique de grille et caractéristiques de sortie d'un OFET ambipolaire avec un diélectrique de grille en PVA. . . . .	58
2.17	Structure d'un transistor organique émetteur de lumière tricouche et diagramme énergétique de l'hétérostructure. . . . .	59
2.18	Représentation schématique d'une couche d'accumulation d'ions proche de l'interface avec le semi-conducteur. . . . .	60
2.19	Diagramme schématique de l'effet des groupes polaires sur le désordre énergétique à l'interface diélectrique/semi-conducteur et graphique de la dépendance en température de la mobilité des porteurs de charge dans le canal conducteur et temps de vol du PTAA. . . . .	61
2.20	Représentation schématique d'un transistor bottom-gate bottom-contact et une photographie de plusieurs transistors sur substrat flexible, entièrement réalisés par impression jet d'encre. . . . .	62
2.21	Structure chimique du (18-phenoxyoctadecyl)trichlorosilane et du pentacène et représentation schématique du transistor de type p. . . . .	63
3.1	Profilomètre mécanique TENCOR P2 et vue du logiciel avec la mesure d'une marche. . . . .	70
3.2	Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique. . . . .	71
3.3	Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide. . . . .	72
3.4	Masques en inox de 300 $\mu\text{m}$ d'épaisseur pour réaliser la couche d'ITO du transistor. . . . .	73
3.5	Structure chimique du PMMA, P(VDF-TrFE) et P(VDF-TrFE-CFE). . . . .	75
3.6	Etapas pour obtentir une couche mince par spincoating. . . . .	76
3.7	Epaisseur des films de PMMA déposés à 2000 tr/min en fonction de la concentration du matériau en solution avec de l'acétate de butyle. . . . .	78
3.8	Représentation schématique de la forme d'un film déposé par spincoating avec un temps trop court et trop long. . . . .	78
3.9	Photographie de la boîte à gants contenant le bâti d'évaporation. . . . .	79
3.10	Ecran de contrôle de l'oxygène, de l'humidité et de la pression à l'intérieur de la boîte à gants. . . . .	79
3.11	Structure chimique de la petite molécule PTCDI-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> . . . . .	79
3.12	Système d'évaporation sous vide des matériaux organiques. . . . .	80
3.13	Panneau de contrôle de l'évaporateur. . . . .	81
3.14	Masques en inox de 300 $\mu\text{m}$ d'épaisseur pour réaliser la couche de semi-conducteur du transistor . . . . .	82

3.15	Diagramme d'énergie contenant la bande HOMO et LUMO du PTCDI-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> et le travail de sortie du calcium. . . . .	83
3.16	Photographie et schéma du canon à électrons avec les différents éléments. . . . .	84
3.17	Masques en inox de 300 μm d'épaisseur pour réaliser les électrodes source et drain du transistor . . . . .	84
3.18	État d'un échantillon, comportant quatre transistors organiques bottom-gate top-contact, après chaque étape de fabrication. . . . .	85
3.19	Photographie de la boîte à gants de caractérisation. . . . .	86
3.20	Photographie de la station sous pointes. . . . .	86
3.21	Photographie de l'analyseur Keysight B2902A. . . . .	86
3.22	Photographie du spectromètre d'impédance Solartron Modulab. . . . .	86
4.1	Structure des OFETs et des capacités étudiés. . . . .	90
4.2	Caractéristiques de sortie des OFETs avec des longueurs de canal de 100, 200 et 500 μm. . . . .	91
4.3	Résistance totale des transistors en fonction de leur longueur de canal pour plusieurs tensions de grille et résistance des contacts et de canal dans les OFETs avec des longueurs de canal de 100, 200 et 500 μm, en fonction de la tension de grille. . . . .	92
4.4	Capacité en fonction de la tension de grille d'une couche de PMMA de 560 nm pour une longueur de canal de 500, 200 et 100 μm et caractéristiques de transfert des OFETs avec des longueurs de canal de 500, 200 et 100 μm. . . . .	92
4.5	Mobilité dans le régime de saturation ( $V_d = 70$ V) en fonction de la tension de grille pour des OFETs avec des longueurs de canal de 500, 200 et 100 μm. . . . .	93
4.6	Caractéristiques de sortie et de transfert des quatre OFETs d'un échantillon avec une longueur de canal de 200 μm. . . . .	94
4.7	Caractéristiques de sortie des OFETs avec une couche de PTCDI-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> déposée à une vitesse de 12 Å/s, 1,5 Å/s et 0,27 Å/s et caractéristiques de sortie à $V_g = 60$ V pour les trois vitesses de dépôt. . . . .	95
4.8	Caractéristiques de transfert et mobilité dans le régime de saturation ( $V_d = 70$ V) en fonction de la tension de grille pour des OFETs comportant une couche de PTCDI-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> déposée à une vitesse de 0,27, 1,5 et 12 Å/s. . . . .	96
4.9	Images AFM en phase de 5μm×5μm des films de PTCDI-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> déposés à une vitesse de 12, 1,5 et 0,27 Å/s. . . . .	97
4.10	Capacité en fonction de la tension de grille d'une couche de PMMA de 560 et de 285 nm. Caractéristiques de sortie des OFETs avec une couche de PMMA de 285 et de 560 nm. Caractéristiques de sortie à $V_g = 35$ V pour les deux épaisseurs de PMMA. . . . .	98

4.11	Caractéristiques de transfert et mobilité dans le régime de saturation en fonction de la tension de grille pour des OFETs avec une couche de PMMA de 560 et 285 nm. . . . .	99
4.12	Représentation de la structure du transistor et des diélectriques à base de P(VDF-TrFE). . . . .	102
4.13	Capacité en fonction de la tension de grille pour les diélectriques 1 à 4 : PMMA, P(VDF-TrFE), PMMA/P(VDF-TrFE) et P(VDF-TrFE)/PMMA. . . . .	105
4.14	Images AFM en topographie de $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ des films de PMMA, P(VDF-TrFE), PMMA/P(VDF-TrFE) et P(VDF-TrFE)/PMMA. . . . .	107
4.15	Caractéristiques de sortie des OFETs avec un diélectrique de grille de P(VDF-TrFE) et de PMMA/P(VDF-TrFE). . . . .	108
4.16	Caractéristique de sortie des OFETs avec un diélectrique de grille de PMMA et de P(VDF-TrFE)/PMMA. . . . .	108
4.17	Caractéristiques de transfert et mobilité dans le régime de saturation en fonction de la tension de grille pour des OFETs avec un diélectrique de PMMA et de P(VDF-TrFE)/PMMA. . . . .	109
4.18	Caractéristiques de sortie et de transfert des quatre OFETs d'un échantillon avec un diélectrique de P(VDF-TrFE)/PMMA. . . . .	110
4.19	Capacité en fonction de la tension de grille des diélectriques [50/30], [40/30] et [30/30]. . . . .	111
4.20	Caractéristiques de sortie des OFETs avec des diélectriques a) [50/30], b) [40/30] et c) [30/30]. d) Caractéristiques de sortie à $V_g = 35$ V pour les trois diélectriques. . . . .	112
4.21	a) Caractéristiques de transfert et b) mobilité dans le régime de saturation en fonction de la tension de grille pour des OFETs avec des diélectriques [50/30] et [40/30]. . . . .	113
4.22	Représentation de la structure du transistor et des diélectriques composés de P(VDF-TrFE-CFE). . . . .	114
4.23	Images AFM en topographie de $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ d'un film de P(VDF-TrFE-CFE) recuit à $118^\circ\text{C}$ et à $140^\circ\text{C}$ . . . . .	115
4.24	Capacité en fonction de la tension de grille pour les diélectriques PMMA, P(VDF-TrFE-CFE), PMMA/P(VDF-TrFE-CFE) et P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA. . . . .	116
4.25	Images AFM en topographie de $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ du PMMA/P(VDF-TrFE-CFE) et du P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA. . . . .	117
4.26	Caractéristiques de sortie d'un OFET comportant un diélectrique de P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA. . . . .	118



# Liste des tableaux

4.1	Paramètres électriques des OFETs avec des longueurs de canal de 500, 200 et 100 $\mu\text{m}$ .	94
4.2	Paramètres électriques des OFETs dont le dépôt du PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ est effectué à des vitesses lente, rapide et très rapide.	96
4.3	Paramètres électriques des OFETs ayant une épaisseur de PMMA de 560 et 285 nm.	99
4.4	Comparaison des paramètres électriques entre des OFETs non optimisés et optimisés.	100
4.5	Comparaison des performances d'OFETs de type n ayant une couche de semi-conducteur en PTCDI- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ provenant de la littérature.	101
4.6	Comparaison des films de P(VDF-TrFE) déposés en salle blanche avec une humidité de 27% et de 60%.	103
4.7	Paramètres des capacités des diélectriques PMMA, P(VDF-TrFE), PMMA/P(VDF-TrFE) et P(VDF-TrFE)/PMMA.	105
4.8	Paramètres électriques des OFETs avec un diélectrique de PMMA et de P(VDF-TrFE)/PMMA.	109
4.9	Paramètres des capacités des diélectriques [50/30], [40/30] et [30/30].	111
4.10	Paramètres électriques des OFETs avec des diélectriques [50/30] et [40/30].	113
4.11	Paramètres des structures capacitives de PMMA, P(VDF-TrFE-CFE), PMMA/P(VDF-TrFE-CFE) et P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA.	116



# Bibliographie

- [1] C. Cioarec. *Optimisation d'une source lumineuse OLED (Organic Light Emitting Diodes) pour application en diagnostic biomoléculaire*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, 2011.
- [2] H. Ben Romdhane. Rappel sur les hybridations de l'atome de carbone.
- [3] M. Defranceschi. Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration. *Techniques de l'Ingénieur*, 2013.
- [4] A.J. Attias. Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. *Techniques de l'Ingénieur*, 2002.
- [5] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : Halogen derivatives of polyacetylene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16 :578–580, 1977.
- [6] W. Warta and N. Karl. Hot holes in naphthalene : High, electric-field-dependent mobilities. *Physical Review B*, 32 :1172–1182, 1985.
- [7] H. Klauk. *Organic Electronics II - More Materials and Applications*. Wiley-VCH, 2012.
- [8] M.C.J.M. Vissemberg and M. Matters. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Physical Review B*, 57 :12964–12967, 1998.
- [9] G. Horowitz, R. Hajlaoui, and R. Delannoy. Temperature dependence of the field-effect mobility of sexithiophene. determination of the density of traps. *Journal of Physics III*, 5 :355–371, 1995.
- [10] J.E. Lilienfeld. Method and apparatus for controlling electric currents. *US patent 1,745,175*, 1930.
- [11] J. Bardeen and W.H. Brattain. The transistor, a semiconductor triode. *Physical Review*, 74 :230–231, 1948.
- [12] D. Kahng and M.M. Atalla. Ire solid-state devices research conference. *Carnegie Institute of Technology*, Pittsburgh, 1960.
- [13] D.F. Barbe and C.R. Westgate. Surface state parameters of metal-free phthalocyanine single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31 :2679–2687, 1970.
- [14] M.L. Petrova and L.D. Rozenshtein. Field-effect in the organic semiconductor chloranil. *Fiz. Tverd. Tela (Soviet Phys. Solid State)*, 12 :961–962, 1970.
- [15] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara. Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface. *Journal of Applied Physics*, 54 :3255–3259, 1983.

- [16] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando. Macromolecular electronic device : Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Applied Physics Letters*, 49 :1210–1212, 1986.
- [17] B.H. Hamadani, D.J. Gundlach, I. McCulloch, and M. Heeney. Undoped polythiophene field-effect transistors with mobility of  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . *Applied Physics Letters*, 91 :243512, 2007.
- [18] C.D. Dimitrakopoulos, A.R. Brown, and A Pomp. Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications. *Journal of Applied Physics*, 80 :2501–2508, 1996.
- [19] D.J. Gundlach, Y.Y. Lin, T.N. Jackson, S.F. Nelson, and D.G. Schlom. Pentacene organic thin-film transistors - molecular ordering and mobility. *IEEE Electron Device Letters*, 18 :87–89, 1997.
- [20] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, and W. Radlik. High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 92 :5259–5263, 2002.
- [21] E. Sowade, K.Y. Mitra, E. Ramon, C. Martinez-Domingo, F. Villani, F. Loffredo, H.L. Gomes, and R.R. Baumann. Up-scaling of the manufacturing of all-inkjet-printed organic thin-film transistors : Device performance and manufacturing yield of transistor arrays. *Organic Electronics*, 30 :237–246, 2016.
- [22] S.M. Sze. *Physics of Semiconductors Devices*. Wiley, 1981.
- [23] G. Horowitz, F. Deloffre, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Hmyene, and A. Yassar. All-organic field-effect transistors made of pi-conjugated oligomers and polymeric insulators. *Synthetic Metals*, 54 :435–445, 1993.
- [24] C.P. Jarrett, R. Friend, A.R. Brown, and D.M. de Leeuw. Field effect measurements in doped conjugated polymer films : Assessment of charge carrier mobilities. *Journal of Applied Physics*, 77 :6289–6294, 1995.
- [25] IEEE. Test methods for the characterization of organic transistors and materials. *IEEE Std 1620*, 2013.
- [26] A. Dodabalapur, L. Torsi, and H.E. Katz. Organic transistors : two-dimensional transport and improved electrical characteristics. *Science*, 268 :270–271, 1995.
- [27] G. Horowitz. Interfaces in organic field-effect transistors. *Advanced Polymers Science*, 223 :113–153, 2010.
- [28] S. Luan and G.W. Neudeck. An experimental study of the source/drain parasitic resistance effect in amorphous silicon thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 72 :766–772, 1992.
- [29] J. Zaumseil, K.W. Baldwin, and J.A. Rogers. Contact resistance in organic transistors that use source and drain electrodes formed by soft contact lamination. *Journal of Applied Physics*, 93 :6117–6124, 2003.

- [30] D.J. Gundlach, L. Zhou, J.A. Nichols, T.N. Jackson, P.V. Necliudov, and S. Shur. An experimental study of contact effects in organic thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 100 :024509, 2006.
- [31] J. Swensen, J. Kanicki, and A.J. Heeger. Influence of gate dielectrics on the electrical properties of F8T2 polyfluorene thin-film transistors. *Proceedings of SPIE*, 5217 :159–166, 2003.
- [32] P.V. Necliudov, M.S. Shur, D.J. Gundlach, and T.N. Jackson. Modeling of organic thin film transistors of different designs. *Journal of Applied Physics*, 88 :6594–6597, 2000.
- [33] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik. Ultralow-power organic complementary circuits. *Nature*, 445 :745–748, 2007.
- [34] B.K. Crone, A. Dodabalapur, R. Sarpeshkar, R.W. Filas, Y.Y. Lin, Z. Bao, J.H. O’Neill, W. Li, and H.E. Katz. Design and fabrication of organic complementary circuits. *Journal of Applied Physics*, 89 :5125–5132, 2001.
- [35] K. Nakamura, T. Hata, A. Yoshizawa, K. Obata, H. Endo, and K. Kudo. Improvement of metal insulator semiconductor type organic light-emitting transistors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 :1889–1893, 2008.
- [36] C.A. Di, F. Zhang, and D. Zhu. Multi-functional integration of organic field-effect transistors (OFETs) : advances and perspectives. *Advanced Materials*, 25 :313–330, 2013.
- [37] Y. Guo, G. Yu, and Y. Liu. Functional organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 22 :4427–4447, 2010.
- [38] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R.H. Friend. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, 280 :1741–1744, 1998.
- [39] L.S. Zhou, A. Wanga, S.C. Wu, J. Sun, S. Park, and T.N. Jackson. All-organic active matrix flexible display. *Applied Physics Letters*, 88 :083502, 2006.
- [40] M. Hack, M. Shur, and W. Czubatyj. Double injection field effect transistor a new type of solid state sevice. *Applied Physics Letters*, 48 :1386–1388, 1986.
- [41] H. Pfeleiderer and W. Kusian. Ambipolar field effect transistor. *Solid-State Electronics*, 29 :317–319, 1986.
- [42] S. Saito, D. Hisamoto, H. Shimizu, H. Hamamura, R. Tsuchiya, Y. Matsui, T. Mine, T. Arai, N. Sugii, K. Torii, S. Kimura, and T. Onai. Silicon light-emitting transistor for on-chip optical interconnection. *Applied Physics Letters*, 89 :163504, 2006.
- [43] R.J. Walters, J. Kalkman, A. Polman, H.A. Atwater, and M.J.A. de Dood. Photoluminescence quantum efficiency of dense silicon nanocrystal ensembles in SiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 73 :132302, 2006.
- [44] M. Feng, N. Holonyak, and W. Hafez. Light-emitting transistor : Light emission from InGaP/GaAs heterojunction bipolar transistors. *Applied Physics Letters*, 84 :151–153, 2004.

- [45] F. Dixon, R. Chan, G. Walter, N. Holonyak, M. Feng, X.B. Zhang, J.H. Ryou, and R.D. Dupuis. Visible spectrum light-emitting transistors. *Applied Physics Letters*, 88 :012108, 2006.
- [46] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, and H. von Seggern. Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film. *Physical Review Letters*, 91 :157406, 2003.
- [47] C. Santato, R. Capelli, M.A. Loi, M. Murgia, F. Cicoira, V.A.L. Roy, P. Stallinga, R. Zamboni, C. Rost, S.E. Karg, and M. Muccini. Tetracene-based organic light-emitting transistors : optoelectronic properties and electron injection mechanism. *Synthetic Metals*, 146 :329–334, 2004.
- [48] J.S. Swensen, D. Moses, and A.J. Heeger. Light emission in the channel region of a polymer thin-film transistor fabricated with gold and aluminium for the source and drain electrodes. *Synthetic Metals*, 153 :53–56, 2005.
- [49] E.B. Namdas, J.S. Swensen, P. Ledochowitsch, J.D. Yuen, D. Moses, and A.J. Heeger. Gate-controlled light emitting diodes. *Advanced Materials*, 20 :1321–1324, 2008.
- [50] T. Oyamada, H. Uchiuzou, S. Akiyama, Y. Oku, N. Shimoji, K. Matsushige, H. Sasabe, and C. Adachi. Lateral organic light-emitting diode with field-effect transistor characteristics. *Journal of Applied Physics*, 98 :074506, 2005.
- [51] C. Rost, S. Karg, W. Riess, M.A. Loi, M. Murgia, and M. Muccini. Ambipolar light-emitting organic field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 85 :1613–1615, 2004.
- [52] A. Opitz, M. Bronner, and W. Brutting. Ambipolar charge carrier transport in mixed organic layers of phthalocyanine and fullerene. *Journal of Applied Physics*, 101 :063709, 2007.
- [53] F. Dinelli, R. Capelli, M.A. Loi, M. Murgia, M. Muccini, A. Facchetti, and T.J. Marks. High-mobility ambipolar transport in organic light-emitting transistors. *Advanced Materials*, 16 :1416–1420, 2006.
- [54] R. Capelli, F. Dinelli, M.A. Loi, M. Murgia, R. Zamboni, and M. Muccini. Ambipolar organic light-emitting transistors employing heterojunctions of n-type and p-type materials as the active layer. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18 :S2127–S2138, 2006.
- [55] R. Capelli, S. Toffanin, G. Generali, H. Usta, A. Facchetti, and M. Muccini. Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes. *Nature Materials*, 9 :496–503, 2010.
- [56] C. Soldano, R. D’Alpaos, and G. Generali. Highly efficient red organic light-emitting transistors (OLETs) on high-k dielectric. *ACS Photonics*, 4 :800–805, 2017.
- [57] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.L. Brédas. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, 107 :926–952, 2007.
- [58] J. Cornil, J.L. Brédas, J. Zaumseil, and H. Sirringhaus. Ambipolar transport in organic conjugated materials. *Advanced Materials*, 19 :1791–1799, 2007.

- [59] T.D. Anthopoulos, G.C. Anyfantis, G.C. Papavassiliou, and D.M. de Leeuw. Air-stable ambipolar organic transistors. *Applied Physics Letters*, 90 :122105, 2007.
- [60] J.S. Swensen, C. Soci, and A.J. Heeger. Light emission from an ambipolar semiconducting polymer field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 87 :253511, 2005.
- [61] J. Zaumseil, R.H. Friend, and H. Sirringhaus. Spatial control of the recombination zone in an ambipolar light-emitting organic transistor. *Nature Materials*, 5 :69–74, 2006.
- [62] M. Schidleja, C. Melzer, and H. von Seggern. Electroluminescence from a pentacene based ambipolar organic field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 94 :123307, 2009.
- [63] T. Takenobu, S.Z. Bisri, T. von Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi, and Y. Iwasa. High current density in light-emitting transistors of organic single crystals. *Physical Review Letters*, 100 :066601, 2008.
- [64] J. Zaumseil, C.L. Donley, J.S. Kim, R.H. Friend, and H. Sirringhaus. Efficient top-gate, ambipolar, light-emitting field-effect transistors based on a green-light-emitting polyfluorene. *Advanced Materials*, 18 :2708–2712, 2006.
- [65] M.C. Gwinner, D. Kabra, M. Roberts, T.J.K. Brenner, B.H. Wallikewitz, C.R. McNeill, R.H. Friend, and H. Sirringhaus. Highly efficient single-layer polymer ambipolar light-emitting field-effect transistors. *Advanced Materials*, 24 :2728–2734, 2012.
- [66] J. Zaumseil, C.R. McNeill, M. Bird, D.L. Smith, P.P. Ruden, M. Roberts, M.J. McKiernan, R.H. Friend, and H. Sirringhaus. Quantum efficiency of ambipolar light-emitting polymer field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 103 :064517, 2008.
- [67] R. Fournié and R. Coelho. Diélectriques - bases théoriques. *Techniques de l'Ingénieur*, 2000.
- [68] J.-C. Dubois. Propriétés diélectriques des plastiques. *Techniques de l'Ingénieur*, 2001.
- [69] A.J. Lovinger. Recent developments in the structure, properties, and applications of ferroelectric polymers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24 :18–24, 1985.
- [70] M.A. Marcus. Ferroelectric polymers and their applications. *Ferroelectrics*, 40 :29–41, 1982.
- [71] A.J. Lovinger. *Chapter 5 : Poly(vinylidene fluoride) - Developments in crystalline polymers - 1*. D.C. Bassett, 1982.
- [72] P. Martins, A.C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride) : determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, 39 :683–706, 2014.
- [73] B. Servet, D. Broussoux, F. Micheron, R. Bisaro, S. Ries, and P. Merenda. Phases cristallines orientées du poly(fluorure de vinylidène) et leurs propriétés piézoélectriques. *Revue Technique THOMSON-CSF*, 12 :761–793, 1981.
- [74] T. Furukawa. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transitions*, 18 :143–211, 1989.

- [75] L. Li, M. Zhang, M. Rong, and W. Ruan. Studies on the transformation process of pvd from alpha to beta phase by stretching. *RSC Advances*, 4 :3938–3943, 2014.
- [76] R.C.G. Naber, C. Tanase, P.W.M. Blom, G.H. Gelinck, A.W. Marsman, F.J. Touwslager, S. Setayesh, and D.M. de Leeuw. High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors. *Nature Materials*, 4 :243–248, 2005.
- [77] G.D. Wilk, R.M. Wallace, and J.M. Anthony. High-k gate dielectrics : current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, 89 :5243–5275, 2001.
- [78] M. Ohring. (academic press, san diego). *Engineering Materials Science*, 1995.
- [79] S. Steudel, S. de Vusser, S. de Jonge, D. Janssen, S. Verlaak, J. Genoe, and P. Heremans. Influence of the dielectric roughness on the performance of pentacene transistors. *Applied Physics Letters*, 85 :4400–4402, 2004.
- [80] L.L. Chua, J. Zaumseil, J.F. Chang, E.C.W. Ou, P.K.M. Ho, H. Sirringhaus, and R.H. Friend. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434 :194–199, 2005.
- [81] H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E.P. Woo. High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*, 290 :2123–2126, 2000.
- [82] Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, S.F. Nelson, and T.N. Jackson. Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics. *IEEE Electron Device Letters*, 18 :606–608, 1997.
- [83] H. Klauk, D.J. Gundlach, J.A. Nichols, and T.N. Jackson. Pentacene organic thin-film transistors for circuit and display applications. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 46 :1258–1263, 1999.
- [84] C.D. Sheraw, L. Zhou, J.R. Huang, D.J. Gundlach, T.N. Jackson, M.G. Kane, I.G. Hill, M.S. Hammond, J. Campi, B.K. Greening, J. Franel, and J. West. Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates. *Applied Physics Letters*, 80 :1088–1090, 2002.
- [85] H.E.A. Huitema, G.H. Gelinck, J.B.P.H. van der Putten, K.E. Kuijk, C.M. Hart, E. Cantatore, and D.M. de Leeuw. Active-matrix displays driven by solution processed polymeric transistors. *Advanced Materials*, 14 :1201–1204, 2002.
- [86] C.D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, and J.M. Shaw. Low-voltage organic transistors on plastic comprising high-dielectric constant gate insulators. *Science*, 283 :822–824, 1999.
- [87] G. Wang, D. Moses, and A.J. Heeger. Poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors with high dielectric constant gate insulator. *Journal of Applied Physics*, 95 :316–322, 2004.
- [88] A.F. Stassen, R.W.I. de Boer, N.N. Iosad, and A.F. Morpurgo. Influence of the gate dielectric on the mobility of rubrene single-crystal field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 85 :3899–3901, 2004.

- [89] L.A. Majewski, M. Grell, S.D. Ogier, and J. Veres. A novel gate insulator for flexible electronics. *Organic Electronics*, 4 :27–32, 2003.
- [90] Y. Kato, S. Iba, R. Teramoto, T. Sekitani, T. Someya, H. Kawaguchi, and T. Sakurai. High mobility of pentacene field-effect transistors with polyimide gate dielectric layers. *Applied Physics Letters*, 84 :3789–3791, 2004.
- [91] T.B. Singh, F. Meghdadi, S. Gunes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, S. Bauer, and N.S. Sariciftci. High-performance ambipolar pentacene organic field-effect transistors on poly(vinyl alcohol) organic gate dielectric. *Advanced Materials*, 17 :2315–2320, 2005.
- [92] J.A. Rogers, Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. Makhija. Organic smart pixels and complementary inverter circuits formed on plastic substrates by casting and rubber stamping. *IEEE Electron Device Letters*, 21 :100–103, 2000.
- [93] S.H. Kim, S.Y. Yang, K. Shin, H. Jeon, J.W. Lee, K.P. Hong, and C.E. Park. Low-operating-voltage pentacene field-effect transistor with a high-dielectric-constant polymeric gate dielectric. *Applied Physics Letters*, 89 :183516, 2006.
- [94] R.C.G. Naber, B. de Boer, P.W.M. Blom, and D.M. de Leeuw. Low-voltage polymer field-effect transistors for nonvolatile memories. *Applied Physics Letter*, 87 :203509, 2005.
- [95] M.J. Panzer, C.R. Newman, and C.D. Frisbie. Low-voltage operation of a pentacene field-effect transistor with a polymer electrolyte gate dielectric. *Applied Physics Letter*, 86 :103503, 2005.
- [96] M.A.B.H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, and M. Watanabe. Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 127 :4976–4983, 2005.
- [97] J.H. Cho, J. Lee, Y. Xia, B. Kim, Y. He, M.J. Renn, T.P. Lodge, and C.D. Frisbie. Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic. *Nature Materials*, 7 :900–906, 2008.
- [98] J.T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H.T. Yuan, H. Shimotani, and Y. Iwasa. Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film. *Nature Materials*, 9 :125–128, 2010.
- [99] J. Veres, S. Ogier, S.W. Leeming, D.C. Cupertino, and S.M. Khaffaf. Low-k insulators as the choice of dielectrics in organic field-effect transistors. *Advanced Functional Materials*, 13 :199–204, 2003.
- [100] R.C.G. Naber, M. Bird, and H. Sirringhaus. A gate dielectric that enables high ambipolar mobilities in polymer light-emitting field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 93 :023301, 2008.
- [101] D.A. Hucul and S.F. Hahn. Catalytic hydrogenation of polystyrene. *Advanced Materials*, 12 :1855–1858, 2000.
- [102] C.J. Drury, C.M.J. Mutsaers, C.M. Hart, M. Matters, and D.M. de Leeuw. Low-cost all-polymer integrated circuits. *Applied Physics Letters*, 73 :108–110, 1998.

- [103] L. Feng, C. Jiang, H. Ma, X. Guo, and A. Nathan. All ink-jet printed low-voltage organic field-effect transistors on flexible substrate. *Organic Electronics*, 38 :186–192, 2016.
- [104] L. Feng, W. Tang, X. Xu, Q. Cui, and X. Guo. Ultralow-voltage solution-processed organic transistors with small gate dielectric capacitance. *IEEE Electron Device Letters*, 34 :129–131, 2013.
- [105] C. Boulas, J.V. Davidovits, F. Rondelez, and D. Vuillaume. Suppression of charge carrier tunneling through organic self-assembled monolayers. *Physical Review Letters*, 76 :4797–4800, 1996.
- [106] J. Collet, O. Tharaud, A. Chapoton, and D. Vuillaume. Low-voltage, 30nm channel length, organic transistors with a self-assembled monolayer as gate insulating films. *Applied Physics Letters*, 76 :1941–1943, 2000.
- [107] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schütz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, and F. Stellacci. Low-voltage organic transistors with an amorphous molecular gate dielectric. *Nature*, 431 :963–966, 2004.
- [108] H. Klauk, M. Halik, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, U. Zschieschang, D. Rohde, R. Brederlow, S. Briole, S. Maisch, and F. Effenberger. Low-voltage flexible organic circuits with molecular gate dielectrics. *IEDM - Technical Digest*, pages 369–372, 2004.
- [109] D.J. Gundlach, C.C.S. Kuo, C.D. Sheraw, J.A. Nichols, and T.N. Jackson. Improved organic thin film transistor performance using chemically modified gate dielectrics. *Proceedings of SPIE*, 4466, 2001.
- [110] D. Knipp, R.A. Street, A. Volkel, and J. Ho. Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics : morphology, structural properties, and electronic transport. *Journal of Applied Physics*, 93 :347–355, 2003.
- [111] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa. Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors. *Nature Materials*, 3 :317–322, 2004.
- [112] U. Zschieschang, V.P. Bader, and H. Klauk. Below-one-volt organic thin-film transistors with large on/off current ratios. *Organic Electronics*, 49 :179–186, 2017.
- [113] F. Todescato, R. Capelli, F. Dinelli, M. Murgia, N. Camaioni, M. Yang, R. Bozio, and M. Muccini. Correlation between dielectric/organic interface properties and key electrical parameters in ppv-based OFETs. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 :10130–10136, 2008.
- [114] R. Capelli, F. Dinelli, S. Toffanin, F. Todescato, M. Murgia, M. Muccini, A. Facchetti, and T.J. Marks. Investigation of the optoelectronic properties of organic light-emitting transistors based on an intrinsically ambipolar material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 :12993–12999, 2008.
- [115] L.A. Majewski, R. Schroeder, and M. Grell. One volt organic transistor. *Advanced Materials*, 17 :192–196, 2005.

- [116] S.Y. Park, M. Park, and H.H. Lee. Cooperative polymer gate dielectrics in organic thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 85 :2283–2285, 2004.
- [117] T.P. Ma and J.P. Han. Why is nonvolatile ferroelectric memory field-effect transistor still elusive? *IEEE Electron Device Letters*, 23 :386–388, 2002.
- [118] J. Li, D. Liu, Q. Miao, and F. Yan. The application of a high-k polymer in flexible low-voltage organic thin-film transistors. *Journal of Materials Chemistry*, 22 :15998–16004, 2012.
- [119] W. Tang, J. Li, J. Zhao, W. Zhang, F. Yan, and X. Guo. High-performance solution-processed low-voltage polymer thin-film transistors with low-k/high-k bilayer gate dielectric. *IEEE Electron Device Letters*, 36 :950–952, 2015.
- [120] F.C. Chen, C.W. Chu, J. He, Y. Yang, and J.L. Lin. Organic thin-film transistors with nanocomposite dielectric gate insulator. *Applied Physics Letters*, 85 :3295–3297, 2004.
- [121] W.H. Lee, C.C. Wang, W.T. Chen, and J.C. Ho. Characteristic of organic thin film transistor with a high-k insulator of nano-TiO<sub>2</sub> and polyimide blend. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 :8955, 2008.
- [122] R. Schroeder, L.A. Majewski, and M. Grell. High-performance organic transistors using solution-processed nanoparticle-filled high-k polymer gate insulators. *Advanced Materials*, 17 :1535–1539, 2005.
- [123] H.Y. Noh, Y.G. Seol, S.I. Kim, and N.E. Lee. Mechanically flexible low-leakage nanocomposite gate dielectrics for flexible organic thin-film transistors. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 :H218–H221, 2008.
- [124] K.J. Baeg, D. Khim, J. Kim, H. Han, S.W. Jung, T.W. Kim, M. Kang, A. Facchetti, S.K. Hong, D.Y. Kim, and Y.Y. Noh. Controlled charge transport by polymer blend dielectrics in top-gate organic field-effect transistors for low-voltage-operating complementary circuits. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4 :6176–6184, 2012.
- [125] J.C. Rivoal and C. Frétygny. Microscopie à force atomique (AFM). *Techniques de l'Ingénieur*, 2005.
- [126] H.S. Lee, J.H. Cho, W.K. Kim, J.L. Lee, and K. Cho. Effects of physical treatment of ito electrodes on the electrical properties of pentacene thin-film transistors. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 :H239–H242, 2007.
- [127] Z.H. Huang, X.T. Zeng, X.Y. Sun, E.T. Kang, J.Y.H. Fuh, and L. Lu. Influence of plasma treatment of ito surface on the growth and properties of hole transport layer and the device performance of OLEDs. *Organic Electronics*, 9 :51–62, 2008.
- [128] C.Y. Park, J.H. Lee, and B.H. Choi. Effects of surface treatment of ito anode layer patterned with shadow mask technology on characteristics of organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 14 :3172–3179, 2013.

- [129] K.N. Narayanan Unni, A.K. Pandey, and J.M. Nunzi. N-channel organic field-effect transistors using n,n'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and a polymeric dielectric. *Chemical Physics Letters*, 407 :95–99, 2005.
- [130] G.A. Salvatore, D. Bouvet, M.A. Ionescu, S. Riestler, I. Stolichnov, R. Gysel, and N. Setter. 1t memory cell based on pvdf-trfe field effect transistor. *Materials Research Society Symp. Proc.*, 1067, 2008.
- [131] S. Wu, M. Shao, Q. Burlingame, X. Chen, M. Lin, K. Xiao, and Q.M. Zhang. A high-k ferroelectric relaxor terpolymer as a gate dielectric for organic thin film transistors. *Applied Physics Letter*, 102 :013301, 2013.
- [132] M. Schidleja, C. Melzer, and H. von Seggern. Investigation of charge-carrier injection in ambipolar organic light-emitting field-effect transistors. *Advanced Materials*, 21 :1172–1176, 2009.
- [133] C.B. Walsh and E.I. Franses. Ultrathin pmma films spin-coated from toluene solutions. *Thin Solid Films*, 429 :71–76, 2003.
- [134] D. Mao, M.A. Quevedo-Lopez, H. Stiegler, B.E. Gnade, and H.N. Alshareef. Optimization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) films as non-volatile memory for flexible electronics. *Organic Electronics*, 11 :925–932, 2010.
- [135] C. Rost, D.J. Gundlach, S. Karg, and W. Rieß. Ambipolar organic field-effect transistor based on an organic heterostructure. *Journal of Applied Physics*, 95 :5782–5787, 2004.
- [136] J.D. Oh, J.W. Kim, D.K. Kim, and J.H. Choi. Low-voltage organic transistors and inverters using HfO<sub>x</sub> dielectrics. *Organic Electronics*, 30 :131–135, 2016.
- [137] S. Tatemichi, M. Ichikawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi. High mobility n-type thin-film transistors based on n,n'-ditridecyl perylene diimide with thermal treatments. *Applied Physics Letters*, 89 :112108, 2006.
- [138] G. Horowitz, R. Hajlaoui, D. Fichou, and A. El Kassmi. Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 85 :3202–3206, 1999.
- [139] S. Scheinert, G. Paasch, S. Pohlmann, H.H. Hörhold, and R. Stockmann. Field effect in organic devices with solution-doped arylamino-poly-(phenylene-vinylene). *Solid-State Electronics*, 44 :845–853, 2000.
- [140] S. Scheinert, T. Doll, A. Scherer, G. Paasch, and I. Hörselmann. Organic field-effect transistors with nonlithographically defined submicrometer channel length. *Applied Physics Letter*, 84 :4427–4429, 2004.
- [141] A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. de Leeuw, and M. Matters. Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 88 :37–55, 1997.
- [142] H. Klauk, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, L. Zhou, C.D. Sheraw, J.A. Nichols, and T.N. Jackson. Contact resistance in organic thin film transistors. *Solid-State Electronics*, 47 :297–301, 2003.

- 
- [143] J.A. Cheng, C.S. Chuang, M.N. Chang, Y.C. Tsai, and H.P.D. Shieh. Controllable carrier density of pentacene field-effect transistors using polyacrylates as gate dielectrics. *Organic Electronics*, 9 :1069–1075, 2008.
- [144] Y.D. Park, J.A. Lim, H.S. Lee, and K. Cho. Interface engineering in organic transistors. *Materials Today*, 10 :46–54, 2007.
- [145] A. Virkar, S. Mannsfeld, J.H. Oh, M.F. Toney, Y.H. Tan, G.Y. Liu, J.C. Scott, R. Miller, and Z. Bao. The role of OTS on pentacene and C<sub>60</sub> nucleation, thin film growth, and transistor performance. *Advanced Functional Materials*, 12 :1962–1970, 2009.
- [146] J. Puigdollers, M. Della Pirriera, A. Marsal, A. Orphella, S. Cheylan, C. Voz, and R. Alcubilla. N-type PTCDI-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> thin-film transistors deposited at different substrate temperature. *Thin Solid Films*, 517 :6271–6274, 2009.
- [147] D.J. Gundlach, K.P. Pernstich, G. Wilckens, M. Grüter, S. Haas, and B. Batlogg. High mobility n-channel organic thin-film transistors and complementary inverters. *Journal of Applied Physics*, 98 :064502, 2005.
- [148] Q.J. Sun, J. Peng, W.H. Chen, X.J. She, J. Liu, X. Gao, W.L. Ma, and S.D. Wang. Low-power organic field-effect transistors and complementary inverter based on low-temperature processed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric. *Organic Electronics*, 34 :118–123, 2016.

# Résumé

Cette thèse porte sur l'étude d'un diélectrique de type ferroélectrique pour une application aux transistors organiques. La configuration adoptée est de type bottom-gate top-contact. Le matériau semi-conducteur utilisé est un transporteur d'électrons. Dans la première partie de ce projet, nous avons réalisé des transistors organiques à effet de champ (OFETs) avec une couche de PMMA comme diélectrique de grille. Ce matériau, très étudié et connu, permet d'avoir un composant servant de référence. Nous avons également mené une étude sur la longueur de canal, la vitesse de dépôt du semi-conducteur organique et l'épaisseur du diélectrique, en vue d'en déduire l'influence de ces grandeurs sur les performances électriques des OFETs. Après l'optimisation de ces paramètres, nous avons démontré une amélioration de la mobilité des porteurs, une augmentation du rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$ , une amélioration de la capacité et une diminution des tensions d'alimentation et de seuil. Ces résultats ont été interprétés à l'aide de caractérisations électriques. Dans un second temps, le diélectrique ferroélectrique poly(vinylidènefluorure-co-trifluoroéthylène) (P(VDF-TrFE)) a été ajouté au composant, afin de réaliser un diélectrique hybride avec le PMMA. Ce dernier permet de combiner les avantages de la haute permittivité relative du P(VDF-TrFE), et de la faible rugosité du film de PMMA en contact avec le semi-conducteur. Une étude comparative a été effectuée avec les transistors de référence. Il en ressort, pour une épaisseur identique de diélectrique, une diminution des tensions d'alimentation et de seuil, et une amélioration de la mobilité des charges avec l'OFET implémentant le matériau ferroélectrique. La discussion de ces résultats est appuyée par des caractérisations électriques et morphologiques.

**Mots-clés :** Transistor organique à effet de champ - OFET - Transistor organique émetteur de lumière - OLET - P(VDF-TrFE) - PMMA - Matériau ferroélectrique - Diélectrique de grille

# Abstract

This thesis deals with the study of a ferroelectric material as gate dielectric for organic transistor applications. The configuration adopted is bottom-gate top-contact. The semiconductor used is an electron transport material. In a first part, we made organic field effect transistors (OFETs) with a layer of PMMA as a gate dielectric. This material, very studied and well known, serves as reference. We also carried out a study on the channel length, the organic semiconductor deposition rate and the dielectric thickness, in order to deduce the impact of these parameters on OFETs performances. After optimization, we have demonstrated an improvement of the mobility, on/off current ratio, capacitance and a reduction of supply and threshold voltages. These results have been interpreted using electrical characterizations. In a second step, the poly (vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)) ferroelectric material was added to provide a hybrid dielectric with PMMA. This OFET combine the advantages of high permittivity of P(VDF-TrFE) and low roughness of PMMA. A comparative study was carried out with reference transistors. For same dielectric thickness, a reduction of the supply and threshold voltages and an improvement of the mobility is obtained for the OFET implementing ferroelectric material. The discussion of these results is supported by electrical and morphological characterizations.

**Keywords :** Organic Field Effect Transistor - OFET - Organic Light Emitting Transistor - P(VDF-TrFE) - PMMA - Ferroelectric material - Gate Dielectric - Organic Light Emitting Transistor - OLET