



HAL
open science

Contribution à l'élaboration de composants électroniques organiques à base de poly(3-octylthiophène)

Jérôme Ballet

► **To cite this version:**

Jérôme Ballet. Contribution à l'élaboration de composants électroniques organiques à base de poly(3-octylthiophène). Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT: . tel-00131179

HAL Id: tel-00131179

<https://theses.hal.science/tel-00131179>

Submitted on 15 Feb 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : Conception des Circuits, Microélectronique et Microsystèmes.

Par

Jérôme BALLET

CONTRIBUTION A LA REALISATION DE COMPOSANTS ELECTRONIQUES ORGANIQUES A BASE DE POLY(3-OCTYLTHIOPHENE)

Soutenance le 6 septembre 2006 devant le jury composé de :

P. Destruel	Professeur de l'Université Paul Sabatier	Président
J.P. Parneix	Professeur à l'ENSPC de Bordeaux	Rapporteur
C. Dufour	Maître de Conférence à l'Université de Lille 1	Rapporteur
K. Lmimouni	Maître de conférence à l'Université de Lille 1	Examineur
F. Olivie	Professeur de l'Université Paul Sabatier	Directeur de Thèse

Je dédie ce travail à Isabelle ...

**« Tout grand progrès scientifique est né d'une
nouvelle audace de l'imagination » John Dewey**

Remerciements

Ce travail de thèse intitulé contribution à la réalisation de composants électroniques organiques à base de P3OT a été mené au sein du LAAS-CNRS sous la responsabilité de M. René Leguerre et F. Olivier.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers tous les membres du LAAS de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je remercie en premier lieu les membres du jury et particulièrement M C. Dufour et M. J. P. Parneix d'avoir examiné se manuscrit. Je tiens aussi à remercier vivement le président du jury, M. Destruel.

Mes remerciements vont ensuite à M. Leguerre qui m'a incité à me lancer sur ce sujet et m'a permis d'en découvrir toute l'étendue et l'intérêt. Il fut un guide passionné et passionnant à bien des égards. Je remercie ensuite M. Olivié pour son soutien et la confiance qu'il m'a témoignée durant ces années de thèse.

Son apport fut important à des moments charnières durant cette thèse, il m'a aussi accompagné dans mon rôle au sein du réseau doctoral de microélectronique c'est pourquoi, j'ai une pensée particulière pour M. Augustin Martinez qui en tant que sous directeur du laboratoire puis en tant que chercheur s'est toujours intéressé à mon travail.

Enfin, il me faut remercier le service technique de la salle blanche du LAAS. Au-delà de l'apport technique de chacun de ses membres, l'équipe entière facilite et rend plus agréable les heures passées en milieu inactinique. Parmi l'équipe je tiens à remercier tout particulièrement Norbert Fabre et Véronique Conédéra pour leur apport intellectuel important et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. J'ai aussi une grande reconnaissance pour Ludovic Salvagnac, dit le roi de la métallisation, qui m'a toujours aidé et qui s'est toujours démené pour mener à bien mes métallisations exotiques.

J'associe à ces remerciement Isabelle et surtout Sam, partenaire privilégié d'expériences insensées, membres de l'équipe semiconducteurs organiques du LGET.

Enfin, j'ai une pensée sincère pour tous les doctorants et autres autoctones du LAAS, qui ont égayés parfois finement ces années de thèse : Jérôme L., Christian C., Christian dit le matador, Ludo, William du Clan et les trois membres du 9B, Laurent R., Manus J., Fred V.M.,.

Merci à mes parents d'avoir tout fait pour me faciliter ces années de thèse et les autres...

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 – NOTION SUR LES PHENOMENES DE CONDUCTION DANS LES MATERIAUX ORGANIQUES ET SUR LES COMPOSANTS A BASE DE CES MATERIAUX</u>	4
1.1 Historique	4
1.2 Mécanismes de conduction	6
1.2.1 Les matériaux organiques conjugués	6
1.2.1.1 L'atome de carbone et la liaison π	8
1.2.2 Notion de structure de bandes dans matériau organique	10
1.2.2.1 Les niveaux d'énergie et la délocalisation	10
1.2.2.2 Structure de bandes	11
1.2.3 Les charges dans un matériau organique	13
1.2.3.1 Génération de charges dans le polymère	13
a) <u>Le dopage chimique</u>	15
b) <u>Le dopage électrochimique</u>	15
c) <u>Le dopage par implantation ionique</u>	15
1.2.3.2 Le polaron	16
1.2.3.3 Le déplacement des charges	17
1.2.3.4 Les phénomènes de transport dans les polymères conducteurs	18
a) <u>La conductivité</u>	18
1.3 Les composants réalisés à partir de matériaux organiques	21
1.3.1 Les interfaces, les diodes	21
1.3.1.1 La jonction métal – semi-conducteur	22
a) <u>Le contact ohmique</u>	23
b) <u>Le contact redresseur</u>	24
1.3.1.2 Principe de fonctionnement d'une OLED	24
a) <u>Injection des porteurs</u>	24
b) <u>Recombinaison des porteurs</u>	25
c) <u>Extraction des photons</u>	26

1.3.1.3	Les matériaux utilisés	27
a)	<u>Les transporteurs de trous HTL</u>	28
b)	<u>Les transporteurs d'électrons ETL</u>	29
c)	<u>Les matériaux émissifs et les dopants</u>	29
d)	<u>Les couches d'injections</u>	30
e)	<u>Les polymères</u>	30
1.3.1.4	Les techniques de réalisation	33
1.3.2	Le transistor organique	33
1.3.2.1	Principe de fonctionnement d'un transistor organique	34
a)	<u>Du transistor à effet de champ inorganique au transistor à effet de champ organique</u>	36
b)	<u>Le transistor Schottky</u>	39
1.3.2.2	Les performances	40
a)	<u>Les oligothiophènes</u>	40
b)	<u>Le pentacène</u>	41
c)	<u>Les polythiophènes</u>	42
d)	<u>Les matériaux de type n</u>	43
e)	<u>Les autres matériaux</u>	45
1.3.2.3	Les techniques de réalisation	48
a)	<u>L'électropolymérisation</u>	49
b)	<u>La tournette</u>	49
c)	<u>Le dépôt sous vide</u>	50
d)	<u>Langmuir-Blodgett Technique (LB)</u>	50
1.3.2.4	Vers un transistor tout organique	51
1.4	Conclusion du 1^{er} chapitre	54
	Références du Chapitre 1	55
<u>CHAPITRE 2 – LES DIODES ORGANIQUES ET LE P3OT</u>		65
2.1	Introduction	65
2.2	Les modèles théoriques	66
2.2.1	Le courant limité aux interfaces	66
2.2.1.1	Effet Tunnel	66
2.2.1.2	Emission Thermoionique	67
2.2.2	Courant limité par la charge d'espace	69
2.2.2.1	A faible tension de polarisation	70
2.2.2.2	Pour des tensions moyennes	70

a) <u>Cas d'un matériau sans pièges</u>	70
b) <u>Cas d'un matériaux avec pièges</u>	71
2.2.2.3 Effet Poole-Frenkel	73
2.3 Choix du matériau	74
2.3.1 <i>Le choix technologique</i>	75
2.3.2 <i>Le choix du matériau : Le Poly(3-octylthiophène)</i>	75
2.4 Les composants réalisés	77
2.4.1 <i>Les diodes organiques classiques : Mise au point du procédé technologique</i>	78
2.4.1.1 Préparation de l'anode	80
2.4.1.2 Elaboration de la couche de polymère	80
2.4.1.3 Dépôt de la cathode	81
2.4.2 <i>Les structures dites ohmiques</i>	82
2.5 Caractérisation électriques des composants	83
2.5.1 <i>Caractérisation des diodes</i>	83
2.5.1.1 Caractérisation I(V)	83
2.5.1.2 Modification du métal de cathode	86
2.5.1.3 Le mode d'injection	86
2.5.1.4 Caractérisation thermique	86
2.5.1.5 Estimation de la permittivité relative du P3OT	90
2.5.1.6 Caractérisation C(V)	93
2.5.1.7 Les structures ohmiques	94
2.6 Conclusion du Chapitre 2	97
Références du chapitre 2	98
<u>CHAPITRE 3 – LES TRANSISTORS ORGANIQUES A BASE DE P3OT</u>	100
3.1 Réalisation technologique	100
3.1.1 <i>Transistor</i>	100
3.1.2 <i>Le substrat et le contact de grille</i>	101
3.1.3 <i>L'isolant de grille</i>	102
3.1.4 <i>Elaboration des électrodes de drain et source</i>	102
3.1.5 <i>Le canal de conduction, couche active en P3OT</i>	103
3.2 La modélisation	105
3.2.1 <i>Equation de Shockley</i>	105
3.2.2 <i>Extraction de la mobilité</i>	106
3.2.3 <i>Dépendance de la mobilité en fonction de la tension de grille..</i>	108

3.2.4	<i>Dépendance de la mobilité en fonction de la température</i>	109
3.2.5	<i>Les différents modèles</i>	110
3.2.5.1	Les polarons	110
3.2.5.2	Le piégeage et dépiégeage multiple	111
3.2.5.3	Les joints de grains	113
3.2.5.4	Modèle de saut et de saut à distance variable	114
3.3	La caractérisation électrique	116
3.3.1	<i>Caractéristique $I_d(V_d)$</i>	116
3.3.2	<i>Extraction de la mobilité</i>	117
3.3.3	<i>Dépendance de la mobilité en fonction de la tension de grille</i> ..	120
3.3.4	<i>Etude du vieillissement des structures</i>	123
3.4	Conclusion du chapitre 3	129
	Références du chapitre 3	130
	<u>CONCLUSION GENERALE</u>	132
	Annexe 1 – Détermination de la hauteur de barrière P3OT/Ni	A1
	Annexe 2 – Principe du lift off	A2

Introduction

Existe-t-il une alternative aux matériaux inorganiques en microélectronique ? Véritablement, depuis plus d'une quarantaine d'années les matériaux semi-conducteurs, silicium et arséniure de gallium, les isolants comme l'oxyde de silicium et les métaux du type de l'aluminium et du cuivre constituent l'ossature de la microélectronique et de l'industrie du semi-conducteur. Certes, si l'on observe l'évolution de la microélectronique depuis son avènement, l'augmentation considérable de ses performances est liée de manière étroite aux matériaux organiques. En effet, l'amélioration des résines photosensibles est un des facteurs principaux dans la diminution des dimensions des circuits intégrés, de même, l'encapsulation par des résines époxy a contribué à une meilleure durée de vie et une meilleure résistance des composants. Toutefois ces matériaux organiques sont utilisés comme couches sacrificielles ou comme isolants passifs mais ils n'ont pas de rôle actif dans les composants. Ils ne conduisent pas de courant et n'émettent pas de lumière.

Aujourd'hui, les circuits intégrés réalisés dans les filières classiques de la microélectronique ont atteint un tel degré de complexité que l'amélioration sensible de leurs performances nécessite des moyens énormes que seuls des grands groupes industriels peuvent investir. De surcroît, nous pouvons penser que dans les années à venir nous atteindrons les limites des performances et que l'amélioration sensible des réalisations en microélectronique nécessitera un coût et un investissement déraisonnable.

Ainsi depuis une dizaine d'années de nombreuses entreprises et de nombreux centres de recherche fournissent un effort important dans le domaine de l'électronique organique pour améliorer les propriétés semi-conductrices, conductrices et électroluminescentes des matériaux organiques. Ces progrès se font par le biais de la synthèse de nouveaux matériaux mais aussi par l'intermédiaire des méthodes de mise en œuvre. L'amélioration de ces propriétés ajoutée à la maîtrise des procédés de réalisation de ces matériaux actifs sur des supports comme le plastique ou le papier semblent ouvrir la voie à de nouvelles technologies et à de nouvelles applications pour la microélectronique. En effet, la découverte dans les années 1977 par Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa de la propriété de conduction électronique dans les films de polyacétylène a ouvert un nouveau domaine de recherche qui n'a réellement commencé à être exploité qu'au début des années 1990.

Finale­ment Heeger, MacDiarmid et Shirakawa furent récom­pensés pour leurs travaux par le prix Nobel de chimie en 2000.

Le dé­veloppement des recherches dans le secteur des ma­té­riaux or­ga­niques a rapi­de­ment inté­ressé bon nombre d'indus­triels. Kodak fut parmi les premières en­tre­prises à ouvrir ces ac­tivités de re­cherche à ce do­maine et com­mer­cialise au­jourd'hui un ap­pareil photo nu­mé­rique avec un écran or­ga­nique élec­trolu­mi­nescent. D'autres en­tre­prises in­vestissent dans cette voie, citons par exemple, Pioneer, qui com­mer­cialise des au­to­ra­dios dont l'affichage est fait à base de diodes élec­trolu­mi­nescentes or­ga­niques (OLED – Organic Light Emetting Diode) et IBM qui mène un pro­gramme consé­quent dans le do­maine. Xerox, Siemens, Infineon, Lucent Technologies, Hewlet-Packard et Philips em­boîtent le pas, enfin STMicroelectronics lance un pro­gramme de re­cherche sur les cellules solaires or­ga­niques.

Le marché des OLED, selon Stanford Ressource, devrait s'im­poser de lui-même sans être tiré par le consommateur tellement le rapport coût/performance est inté­ressant. Les prévisions font état d'un marché de 2,5 milliards de dollars en 2006 alors que le montant du marché était de 18 millions en 2000 selon DisplaySearch [1]. En regard du coût d'une chaîne de fabrication de composants électroniques or­ga­niques estimé à moins de 100 millions de dollars par la société Rolltronics comparé aux 2 milliards de dollars pour une chaîne complète de fabrication sur wafer silicium, l'investissement des en­tre­prises dans ce do­maine est évi­demment compréhensible. Au-delà de l'aspect financier, il semble que l'avenir de l'élec­trolu­mi­nescence se dessine autour des diodes or­ga­niques car elles permettent d'obtenir un large spectre de couleurs plus vives pour une consommation plus faible. En outre, le principal avantage des technologies or­ga­niques est dû à leurs propriétés mé­ca­niques et à leur procédé de fabrication à faibles températures qui permettent de réaliser des composants sur des supports souples et légers. Tous ces éléments font des technologies or­ga­niques un support idéal pour le dé­veloppement des applications comme l'affichage, l'élec­tronique transportable et l'élec­tronique souple. Par ailleurs, l'élec­tronique or­ga­nique est étudiée ou déjà utilisée pour la réalisation de transistors, de lasers, de cellules photovoltaïques, de capteurs chimiques ou encore dans des applications MEMS.

Cependant si le dé­veloppement de l'élec­tronique or­ga­nique, en particulier des OLED, donne déjà lieu à la commercialisation de plusieurs produits commerciaux (téléphones, autoradio, écrans), la compréhension des mécanismes de con­duc­tion, le vieillissement et la fiabilité des composants or­ga­niques constituent un champ de re­cherche important. Les mécanismes de photo et d'élec­trolu­mi­nescence mais aussi la mobilité des porteurs de charges éveillent, un intérêt particulier. Ainsi, ce travail constitue une première étude sur

l'électronique organique au sein du LAAS. Il s'agit en plus de la compréhension des différents phénomènes et mécanismes de cette nouvelle électronique « plastique » de prouver la faisabilité de composants électroniques organiques au laboratoire.

Ce travail sera composé de 3 chapitres. Le premier chapitre est une introduction, la plus exhaustive possible, consacrée aux généralités sur les matériaux organiques conducteurs. En effet, il s'agit de la première thèse dans le domaine de la microélectronique au LAAS et il semble primordial de détailler les propriétés et les caractéristiques des matériaux organiques conducteurs. Il s'agira aussi d'approfondir les différences entre la microélectronique classique maîtrisée au LAAS et ce nouveau domaine de l'électronique. Enfin, après avoir aborder le principe général de fonctionnement des composants de bases de l'électronique que sont les diodes et les transistors, nous ferons un état de l'art de ces composants dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les différents critères de choix qui nous ont amenés à choisir le Poly(3-octylthiophène), P3OT, comme matériaux pour la réalisation des composants de notre étude. Nous aborderons, la caractérisation physico-chimique de ce polymère ainsi que la réalisation au sein de la salle blanche du LAAS de diodes organiques qui se révéleront être un outil de caractérisation électrique pour notre matériau. Le détail de la réalisation technologique sera suivi de l'étude des différents modèles d'injection de porteurs à l'interface métal / polymère.

Le dernier chapitre sera consacré à la description de l'élaboration technologique des transistors et à leur caractérisation. Nous extrairons les paramètres permettant de juger des performances de nos matériaux et essaierons d'ouvrir sur les améliorations possibles pour nos transistors. Les différents modèles régissant la conduction dans ce type de composant seront développés et étudiés.

[1] Y. Kaminorz, *mstnews* S/03, pp 4-6, (2003)

Chapitre 1 – Notion sur les phénomènes de conduction dans les matériaux organiques et sur les composants à base de ces matériaux

Historique

Mécanisme de conduction dans les matériaux conjugués

Les composants électroniques organiques

Conclusion du chapitre 1

1.1 Historique

Le développement de la microélectronique organique est né de la recherche de propriétés d'électroluminescence et de photoconduction dans les matériaux organiques. Les premières expériences dans ce sens datent des années 50 au cours desquelles A. Bernanose applique un fort courant alternatif dans des films cristallins d'acidrine orange et de quiracine et observe ainsi pour la première fois l'électroluminescence dans un matériau organique [1, 2, 3, 4]. En 1960, deux chimistes de la compagnie Dow Chemical réalisent une cellule électroluminescente commandée en courant alternatif à partir d'anthracène dopé [5]. L'étude des systèmes π conjugués et notamment de l'anthracène se poursuit en 1963, année où M. Pope montre des phénomènes d'électroluminescences à partir de courants continus [6]. Ses travaux sont la première manifestation de l'électroluminescence par injection dans des matériaux organiques, plus précisément dans des cristaux d'anthracène qui émettent dans le bleu. Deux ans plus tard, W. Helfrich [7] décrit l'électroluminescence d'un monocristal d'anthracène placé entre deux électrodes liquides qui facilitent l'injection des porteurs. Les tensions trop importantes, de l'ordre de 400 à 200V et la difficile mise en œuvre de gros cristaux d'anthracène rendent cette découverte inexploitable. J. Dresner [8], en 1969, qui introduit des électrodes solides, suivi par N. V. Vityuk qui réalise, en 1973, des films minces d'anthracène par évaporation sous vide [9] permettent une avancée importante dans le domaine de l'électroluminescence organique. Malgré un faible rendement lumineux, très inférieur à 1 Lumen/W, ces dispositifs démontrent déjà la possibilité de fabriquer des diodes

pouvant émettent sur de grandes surfaces. Parallèlement aux études sur l'électroluminescence de matériaux organiques, se développent des techniques de synthèse de nouveaux matériaux, tel que le polyacétylène linéaire mais ces produits sont toujours difficilement utilisables compte tenu de leur difficile mise en œuvre [10]. Enfin, en 1977, Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa [11] conçoivent un matériau π conjugué exploitable sous forme de films minces et découvrent des propriétés conductrices dans des films de polyacétylène dopé. L'histoire raconte que la découverte de propriétés conductrices du polyacétylène serait due à une erreur de manipulation, lors de la synthèse du polymère, la quantité de catalyseur aurait été mille fois trop importante. La possibilité de rendre un polymère conducteur en le dopant était démontrée. Les années qui suivent permettront une meilleure connaissance des phénomènes et des propriétés de transport [12, 13]. Après la découverte des propriétés conductrices des films de polyacétylène, les premières applications importantes à partir de films de matériaux organiques conducteurs apparaissent en 1986 avec la réalisation de la première cellule photovoltaïque par C. W. Tang [14]. Ce chercheur des laboratoires Kodak a réalisé l'année suivante la première OLED [15] à plusieurs couches de petites molécules organiques. D'autres applications aux matériaux organiques donnent lieu à divers travaux notamment la réalisation de transistors à effet de champ organiques, OFET (Organic Field Effect Transistor), à partir de polymères, le poly(N-méthylpyrrole) [16] et le polythiophène [17, 18, 19], ou à partir de petites molécules [20, 21]. En 1990, l'université de Cambridge mène des recherches sur les OLED et pour la première fois, l'électroluminescence d'une diode à base d'un polymère π conjugué, le poly(p-phénylènevinylène) (PPV) [22] est reportée. Plus tard, Cambridge Display Technology (CDT) obtient la licence de cette technologie et poursuit ces recherches. Le nombre de travaux croit de manière importante et la plupart des efforts sur les matériaux organiques portent sur l'électroluminescence. Ces multiples recherches mèneront, en 1997, au premier produit commercialisable à base de semi-conducteur organique, une façade d'autoradio présentée par Pioneer. L'année suivante Bell Labs et Cavendish Laboratory publient chacun leurs travaux sur l'intégration d'un transistor à effet de champ organique à base de poly (3-hexylthiophène) pour commander une diode électroluminescente organique. En 2000, alors que Pioneer produit en masse son auto-radio à base de matériau organique en vue de sa commercialisation, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa reçoivent le Prix Nobel de chimie pour leurs travaux. Le premier prototype d'écran plat 15 " est présenté en octobre 2002 par Eastman Kodak et Sanyo Electric Co. Enfin en mars 2003, Kodak commercialise un appareil photo numérique (LS633) avec écran organique électroluminescent.

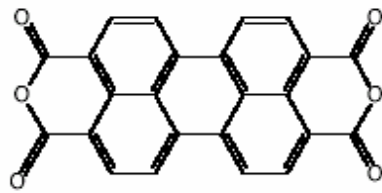
1.2 Mécanisme de conduction – Propriétés électriques des matériaux conjugués

Dans le cas des semi-conducteurs inorganiques tels que le germanium ou le silicium, les fortes liaisons entre atomes et la structure ordonnée des cristaux entraînent une délocalisation des états électroniques sur tout le cristal et la formation de bandes de valence et de conduction séparées par une bande interdite. Dans les matériaux organiques, les forces intermoléculaires sont de type van der Waals. Leurs amplitudes sont donc beaucoup plus faibles que celles rencontrées dans les matériaux inorganiques. Ceci confère ainsi à ce type de matériaux des propriétés d'élasticité intéressantes mais implique que leur structure de bandes d'énergie est localisée sur la molécule et non plus dans tout le cristal comme pour les matériaux inorganiques.

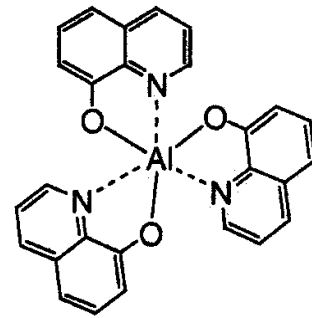
1.2.1 Les matériaux organiques conjugués

Le caractère conducteur ou semi-conducteur d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est à dire à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbones le long de la chaîne. Au sein des matériaux organiques conducteurs, c'est à dire présentant un système conjugué, on peut différencier deux types de matériaux. D'une part, les matériaux de faible masse moléculaire, aussi appelés petites molécules (masse molaire inférieure à 1000 g/mol), d'autre part les polymères conducteurs constitués de macromolécules à forte masse molaire. Bien que notre étude porte sur un élément de la deuxième classe définie, un polymère conducteur organique, le Poly(3-octylthiophène), les généralités évoquées au premier chapitre traiteront de propriétés valables dans les matériaux organiques dans leur ensemble. Nous donnons sur la figure I-1 des exemples de matériaux organiques conducteurs des deux groupes, petites molécules (figure 1 a)) et polymères (figure 1 b)).

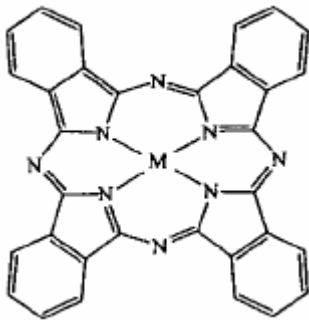
(a)



PTCDA

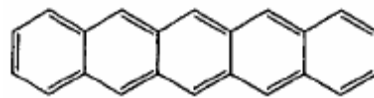


Tris(8-hydroxyquinoline) :d'Aluminium : Alq₃

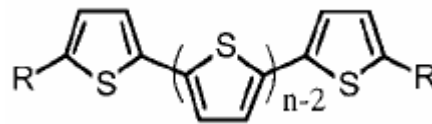


Phthalocyanine (Pc).

Exemple : CuPc, M = Cu



Pentacène



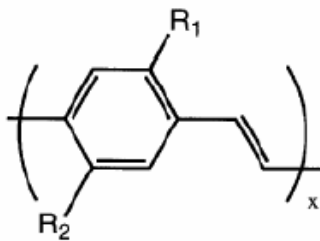
Oligothiophène : non -substitué : R = H

substitué R = C_nH_{2n+1}



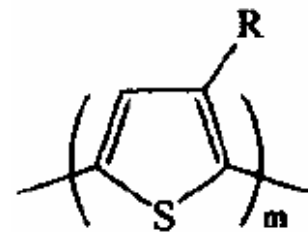
Fluorène : C₆₀

(b)



Dérivé de poly(paraphénylène vinylène

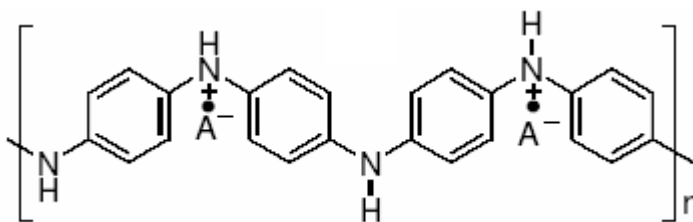
(PPV)



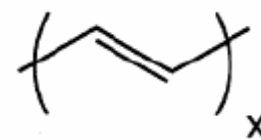
Dérivés de polythiophène :

Poly(3-alkylthiophène) avec R = C_nH_{2n+1}

Exemple : Poly(3-octylthiophène), P3OT, n = 8



Polyaniline (PANI) émeraude base

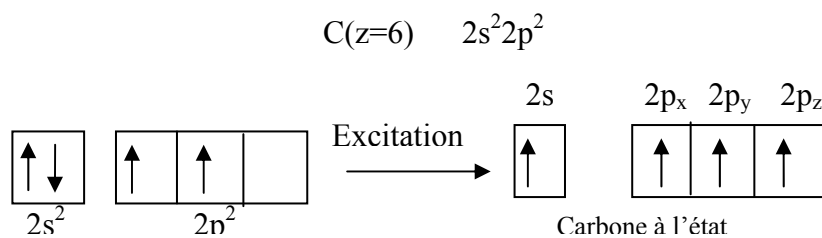


Le polyacétylène (PA)

- Figure 1 : Exemple de matériaux organiques conducteurs, petites molécules (a) et polymères (b)

1.2.1.1 L'atome de carbone et la liaison π .

L'élément principal de l'ossature des matériaux organiques conjugués est le carbone. Il convient donc, de détailler ses caractéristiques et son rôle dans un système conjugué conducteur. Le carbone est un élément du tableau périodique qui appartient à la classe des semi-conducteurs. Il possède 4 électrons de valence. La configuration électronique de la couche externe de l'atome de carbone ($2s^2 2p^2$) avec 2 électrons non appariés dans les deux orbitales atomiques $2p^2$, la troisième orbitale $2p$ étant non occupée, est très instable (figure I-2). Ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale $2s$ à l'orbitale $2p$ (figure 2).

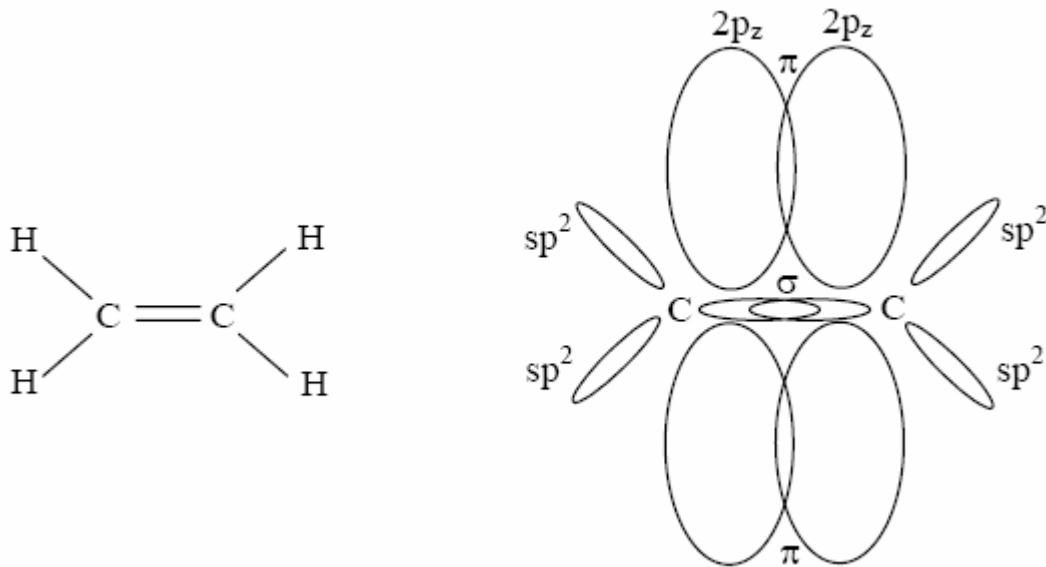


- Figure 2: Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité

La création de liaisons covalentes avec d'autres atomes, entraîne pour l'atome de carbone la fusion des orbitales atomiques $2s$ avec les orbitales atomiques $2p$ (hybridation) pour former de nouvelles orbitales hybrides. Parmi les différents types d'hybridation qui peuvent survenir (sp^3 , sp^2 , sp) celle qui nous intéresse est l'hybridation de type sp^2 . En effet, c'est ce type d'hybridation qui se produit lors de la formation des liaisons doubles entre atomes de carbone qui constitue l'ossature des systèmes conjugués. Ce type d'hybridation est illustré sur la figure 3 dans le cas d'une molécule d'éthylène. Elle est obtenue par la combinaison de l'orbitale atomique $2s$ avec deux des trois orbitales atomiques $2p$ ($2p_x$ et $2p_y$) qui deviennent trois orbitales atomiques hybrides sp^2 formant une géométrie trigonale coplanaire de 120° . Ainsi, après la formation de la double liaison, l'atome de carbone est entouré de trois orbitales hybrides sp^2 et d'une orbitale $2p_z$ orientée perpendiculairement au plan des orbitales sp^2 . Chaque orbitale hybride sp^2 pointe vers l'atome voisin (carbone ou groupe alkyle) et par recouvrement les orbitales de chacun des atomes forme une liaison covalente. Toutefois, rappelons que l'atome de carbone possède 4 électrons de valence et les orbitales hybrides sp^2 ne forment des liaisons qu'avec trois voisins. Il reste donc un électron non apparié autour de l'atome. Cet électron, se trouve dans l'orbitale atomique $2p_z$. Le recouvrement latéral des orbitales $2p_z$ de chaque atome de carbone contenant chacune un électron non apparié forme

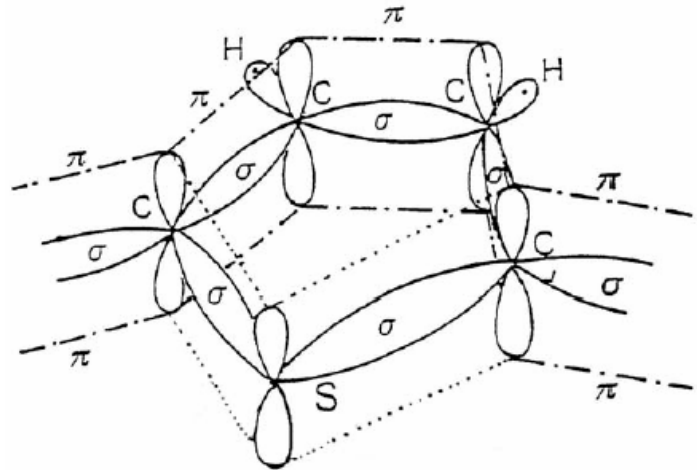
l'orbitale moléculaire π . En résumé l'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales :

- Les orbitales hybrides sp^2 , qui sont au nombre de trois et qui contiennent chacune un électron. Elles forment par recouvrement axial les liaisons σ entre atomes de carbone.
- L'orbitale $2p_z$, perpendiculaire au plan des orbitales sp^2 qui contient un électron. Le recouvrement latéral de ces orbitales forme la liaison π .



- Figure 3 : Représentation des orbitales pi (π) et sigma (σ) de la molécule d'éthylène

. Les électrons σ sont peu mobiles et les liaisons qui en résultent sont rigides et constituent le squelette plan saturé de la molécule. Par conséquent, les électrons formant cette liaison ne peuvent guère se déplacer et participer à la conduction. La double liaison est donc constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale p_z , comme dans le cas du benzène, de l'anthracène ou du thiophène, un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne (voir figure 4). Ce système continu d'électrons π est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques. Les matériaux offrant un système d'orbitales π délocalisées sont constitués d'un ensemble alterné de liaisons simples et doubles, ce sont des matériaux conjugués.



- Figure 4 : Structure d'une molécule de thiophène : représentation des orbitales pi et sigma

1.2.2 Notion de structure de bandes dans les matériaux organiques conducteurs

1.2.2.1 Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO et la délocalisation

Les liaisons π (et σ) peuvent être liantes notées π (σ) ou antiliantes notées π^* (σ^*). La liaison π est celle nécessitant la plus forte énergie d'extraction et correspond à l'orbitale la plus haute occupée ou niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) alors que la liaison antiliante π^* nécessite une plus basse énergie d'extraction et correspond à la plus basse orbitale atomique inoccupée ou niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Le doublet d'électrons partagé dans la double liaison (électrons π) est placé dans l'orbitale moléculaire liante car elle est de plus basse énergie. L'écart entre le niveau HOMO et LUMO est appelé niveau d'énergies interdites ou « gap ». Notons que dans le cas des liaisons σ compte tenu du fort recouvrement axial, l'écart énergétique entre les deux niveaux d'énergies des liaisons liantes (σ) et anti-liantes (σ^*) est très important et ne correspond pas à des niveaux d'énergie permettant la conduction. Au contraire, du fait du moins bon recouvrement latéral, l'écart énergétique entre les orbitales π et π^* est plus faible. Ainsi les composés possédant ce type de liaisons possèdent des gaps plus réduits et entrent dans la classe des semi-conducteurs. A l'état non dopé les polymères conducteurs présentent un gap de l'ordre de 1 à 4 eV et des conductivités variant de 10^{-10} à 10^{-16} S.cm⁻¹.

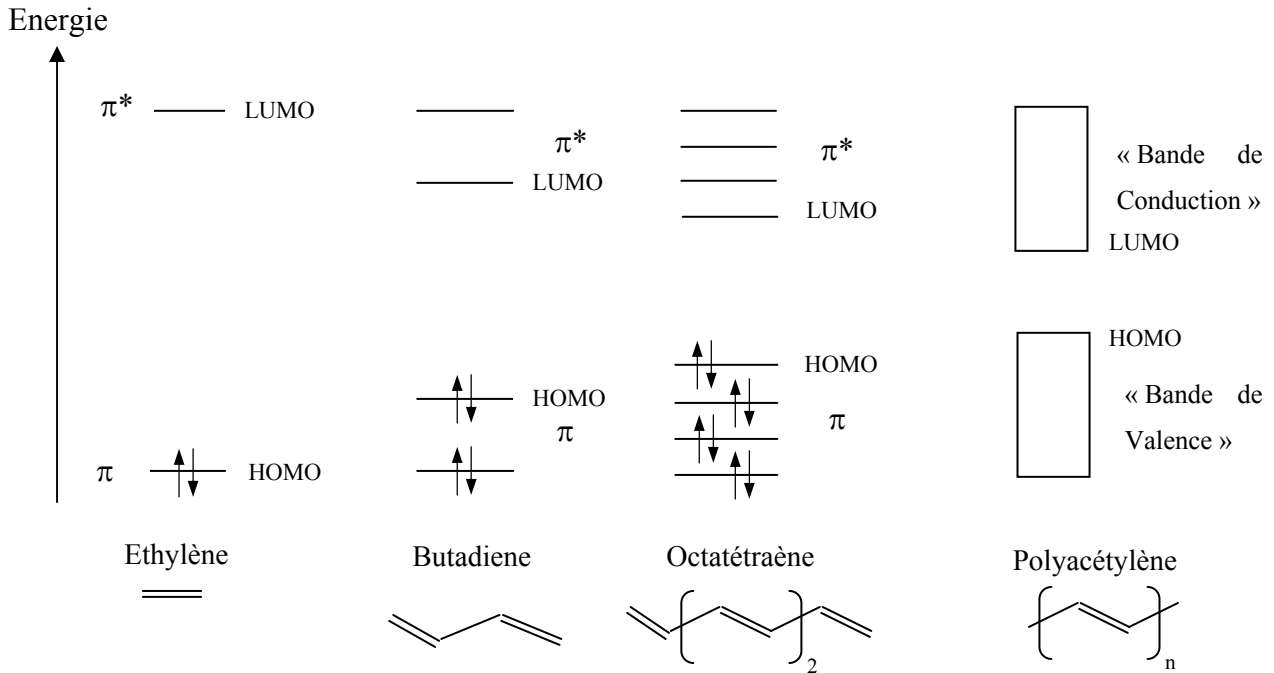
L'association de plusieurs liaisons au sein d'une molécule va former un système d'orbitale π délocalisée qui provient du recouvrement le long de la chaîne des orbitales p_z des atomes de carbones.

Nous avons, ainsi, vu comment, les électrons π peuvent occuper dans une molécule différents niveaux d'énergie. Essayons de comprendre, à présent, pourquoi il est possible de mettre en évidence la notion de bandes d'énergie dans des solides organiques.

1.2.2.2 Structure de bandes

Si une macromolécule est constituée de $2N$ atomes, on obtient N niveaux liants et N niveaux antiliants. Les $2N$ électrons (électrons π dans les orbitales π) vont se loger dans les N orbitales π liantes. Ainsi, les différents niveaux d'énergie des liaisons π liantes et π antiliantes de chaque molécule constituant la macromolécule vont former des niveaux d'énergie propres à la macromolécule. Par ailleurs, comme cela a été démontré [23] dans le cas de macromolécules où la chaîne est de longueur finie, les niveaux d'énergie au sein de la bande HOMO ou LUMO sont discrets mais d'autant plus proches que le nombre d'atomes constituant la molécule est grand. De plus, l'augmentation du nombre de niveaux d'énergie contribue à la diminution du « gap » entre le niveau LUMO et HOMO de la macromolécule en diminuant l'écart énergétique entre les liaisons π liantes ou π antiliantes de chaque molécule.

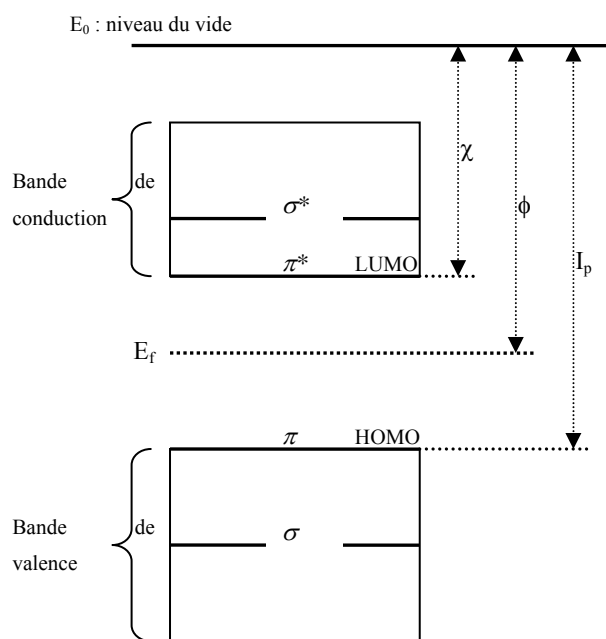
On peut ainsi considérer que dans un matériau organique chaque molécule est séparée des suivantes par un niveau d'énergie. Ainsi, le chevauchement des niveaux d'énergie LUMO entre eux d'une part, et les niveaux d'énergie HOMO entre eux d'autre part (figure I-5), sur l'ensemble du squelette de la molécule laisse naître la notion de bande. Tout se passe comme si les porteurs appartenaient à une bande d'énergie et non pas à une seule orbitale moléculaire.



• Figure 5 : Diagramme des orbitales moléculaires pi. Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne.

La position par rapport au vide du niveau haut de la bande de valence (HOMO) de la molécule correspond à l'énergie d'oxydation ou potentiel d'ionisation. La position du niveau LUMO, bas de la bande de conduction correspond à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron, c'est à dire, l'affinité électronique. Une représentation simplifiée du schéma de bandes d'un semi conducteur organique est donnée figure 6.

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, dans les semi-conducteurs organiques on parle de matériau de type donneur ou type p, si celui-ci possède une valeur d'affinité électronique importante (typiquement 4 eV) et on parle de matériau de type accepteur ou type n, si la valeur de son potentiel d'ionisation est faible (typiquement 5 eV). On considère qu'un accepteur conduit mieux les électrons que les trous et inversement dans le cas d'un donneur.



- Figure 6 : Schéma de bandes d'énergie d'un semi-conducteur organique avec χ l'affinité électronique, Φ le travail de sortie et I_p le potentiel d'ionisation

Rappelons enfin, que ce sont les liaisons π qui permettent la conduction au sein d'un matériau organique. Les composés qui présentent des liaisons π sont obtenus par la formation de systèmes conjugués, c'est-à-dire qui possèdent une alternance de simples et de doubles liaisons. On peut aussi remarquer que les propriétés électriques, les mécanismes de transports et les processus optiques de ces matériaux sont étroitement liés à leur structure de bandes et donc à leur structure moléculaire.

1.2.3 Les charges dans un matériau organique.

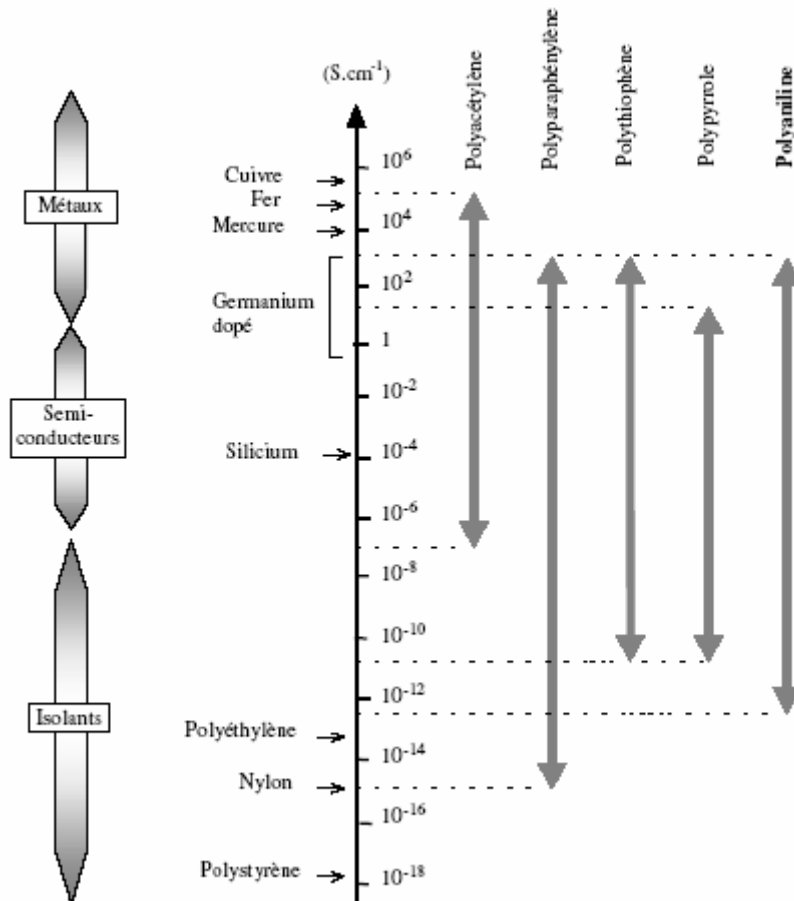
Nous avons vu comment nous pouvons utiliser la structure de bandes dans les matériaux organiques et quelles étaient les propriétés structurelles indispensables aux matériaux organiques pour pouvoir les considérer comme semi-conducteurs. Essayons à présent de comprendre comment est générée une charge au sein de ce matériau et comment s'effectue la conduction.

1.2.3.1 Génération de charges dans le polymère - Dopage

Les charges qui transiteront au sein du matériau organique peuvent avoir plusieurs origines. Le travail présenté traite d'un polymère conducteur intrinsèque et dont la seule

source de charges est l'injection à l'interface polymère – métal. Dans ce cas, le transfert n'a lieu que durant l'application de la tension. Cependant, il existe beaucoup d'applications dans lesquelles les polymères semi-conducteurs sont dopés. Afin d'être le plus complet possible, ce paragraphe traitera du dopage des polymères conducteurs.

Le dopage des polymères conducteurs relève d'un processus différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les impuretés dopantes, appelées dopants ou contre ions, sont introduites à proximité des chaînes de polymères et non insérées dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteurs classiques. Les valeurs de dopage équivalent des polymères conducteurs peuvent être très élevées et atteindre jusqu'à une impureté dopante pour trois unités monomères. Le dopage peut ainsi permettre d'augmenter considérablement la conductivité pour atteindre des valeurs comparables à celles des métaux (figure I-7). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant. Outre l'augmentation de la conductivité, le dopage peut avoir un rôle important dans la mise en solution du polymère [24] et dans l'organisation structurale de celui-ci [25].



• Figure 7 : Variation de la conductivité des principales familles de polymères conducteurs

Les impuretés dopantes n'étant pas liées directement à la chaîne, le processus de dopage des polymères conducteurs est réversible. Ceci peut conduire à un dédopage du matériau et avoir des effets sur la stabilité dans le temps de la conductivité.

Le dopage peut être de deux types. Soit de type N lorsque les impuretés dopantes sont donneuses d'électrons comme les métaux alcalins, les alcalino-terreux ou les composés organo-alcalins. Il s'agit de contre-ions du type Li^+ , Na^+ , K^+ . Soit de type P, grâce à des halogènes (I_2 , Br_2) ou des sels de métaux de transition (FeCl_3). Notons que les polymères dopés P sont généralement plus stables à l'air que ceux dont le dopage est de type N.

Il existe différentes méthodes de dopage : le dopage chimique, le dopage électrochimique ou encore le dopage par implantation ionique.

a) Le Dopage chimique :

Il peut se faire en phase gazeuse, les agents dopants et le polymère sont alors introduits dans une enceinte sous vide primaire. Ce type de dopage est difficilement contrôlable. Il peut aussi être réalisé en phase liquide, soit en mélangeant en solution le polymère conducteur et les agents dopants. Il peut aussi se faire par trempage d'un dépôt de polymère dans une solution de dopants, comme cela peut se faire pour le poly(3-octyl)thiophène [26].

b) Le dopage électrochimique :

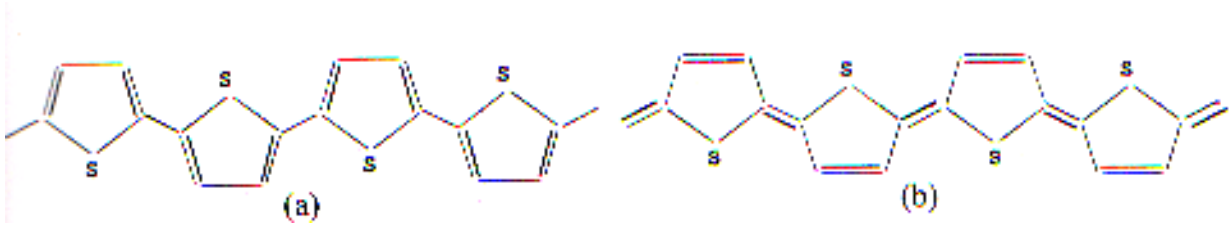
Ici, le polymère à doper est placé sur une électrode métallique et plongé dans une solution organique. L'application d'une tension entre cette électrode et l'électrode de référence (Li, Pt), entraîne par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent, son dopage. Ce type de dopage est plus homogène et plus facilement contrôlable que le dopage chimique. De plus, il peut permettre le dépôt d'un film mince de polymère dopé ou non sur une électrode métallique [27].

c) Le dopage par implantation ionique :

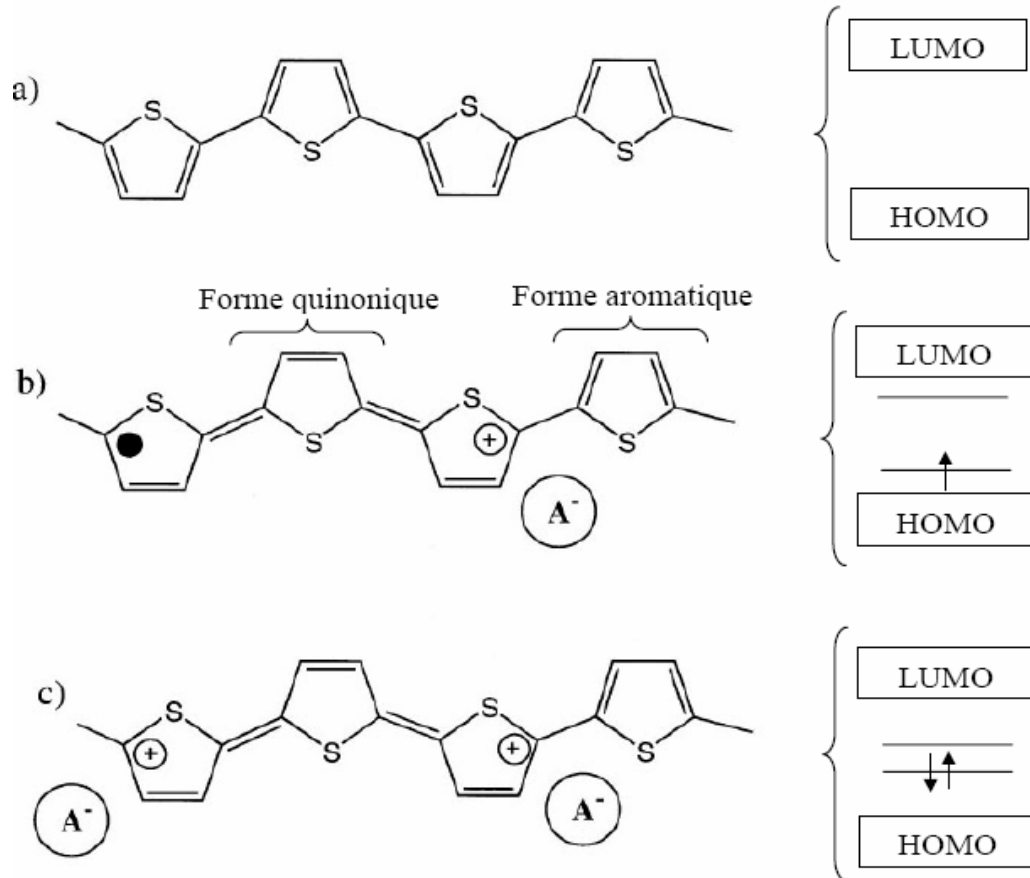
Il s'agit de bombarder les films de polymères par des ions alcalins (Na^+ , Cs^+ ...) et de générer ainsi, des défauts par rupture des liaisons chimiques. Cette technique peu utilisée car coûteuse et destructive a permis de doper des films de polyparaphénylène [28, 29].

1.2.3.2 Le polaron

La différence fondamentale entre les matériaux organiques et les semi-conducteurs classiques (inorganiques) réside dans la grande faculté de déformation des molécules organiques, alors que les réseaux cristallins tridimensionnels sont bien décrits par des modèles de bandes rigides. Ainsi, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, l'introduction d'une charge dans un matériau organique ne se traduit pas nécessairement par l'apparition d'un trou dans la bande de valence ou d'un électron dans la bande de conduction mais entraîne une déformation locale de la molécule. La structure aromatique, très souvent rencontrée dans les matériaux organiques conducteurs permet d'illustrer ce phénomène. Elle possède deux structures de résonance, une forme quinonique instable et une forme aromatique plus stable (voir figure 8). La présence d'une charge dans cette structure déforme localement la chaîne (sur 3 ou 4 unités monomériques). La déformation la moins coûteuse d'un point de vue énergétique est la permutation de liaisons simples et doubles. C'est le passage de la forme aromatique stable à la forme quinonique qui, bien que plus énergétique, possède un potentiel d'ionisation plus bas et favorise ainsi la polarisation. L'interaction charge/déformation donne naissance à une quasi-particule : le polaron. Il est associé à deux niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite (voir figure I-9 b). Si une seconde charge est introduite, soit un deuxième polaron peut naître sur un autre niveau d'énergie, soit la charge se place sur le défaut déjà existant, formant ainsi un bipolaron (I-9c). En réalité, d'un point de vue énergétique, la formation de bipolarons est plus favorable [30] que celle de deux polarons mais les répulsions coulombiennes [31] peuvent favoriser la création de polarons à partir de la dissociation d'un bipolaron. Les deux phénomènes sont en compétition et il est difficile de prédire la configuration la plus stable. La formation de polarons ou de bipolarons a pu être mise en évidence à partir de mesure RPE (Résonance Paramagnétique Électrique) [32] et par des mesures optiques [33]. L'augmentation du nombre de bipolarons peut entraîner le recouvrement des niveaux d'énergie et créer des bandes polaroniques.



• Figure 8 : Forme aromatique (a) et quinonique (b) du polythiophène



• Figure 9 : Chaîne de polythiophène neutre (forme aromatique) et structure de bandes associée a), représentations schématiques d'un polaron b) et d'un bipolaron c)

1.2.3.3 Le déplacement des charges

Il faut souligner que la physique des semi-conducteurs n'est pas transportable aux semi-conducteurs organiques. Comme nous l'avons déjà précisé, le modèle des bandes est approximatif et permet d'appréhender de manière qualitative les phénomènes dans les matériaux organiques. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques où les porteurs se déplacent librement dans une bande à travers des états délocalisés, les polarons dans les matériaux organiques, sont localisés sur la chaîne. Ainsi, le transport de ces charges se fait par sauts successifs entre états localisés. Ce processus de transport est complexe et constitue

l'explication de la mobilité plus faible des matériaux organiques comparés aux semi-conducteurs classiques. En effet, on peut distinguer deux types de conduction [34, 35] :

- D'une part la conduction le long de la chaîne conjuguée. Il s'agit, d'une **conduction intrachaîne**. Si la conjugaison des électrons π est suffisamment étendue, on pourrait penser que la mobilité des porteurs serait assez importante. Cependant, l'existence quasi systématique de défauts structuraux entraîne une rupture de la conjugaison. La mobilité s'en trouve considérablement réduite. La longueur de conjugaison le long d'une chaîne de polymère n'est donc jamais suffisante pour assurer à elle seule le transport des charges le long d'une chaîne dans un film de polymère.

- Par conséquent, la conductivité électrique nécessite la contribution d'un transport entre les chaînes de polymère. c'est la **conduction interchaîne**. Le transport interchaîne est issu du chevauchement des orbitales pz de deux chaînes voisines, offrant la possibilité aux charges de passer d'une chaîne à une autre. Ce type de sauts (hopping) demande une énergie d'activation plus importante. La conduction interchaîne n'est donc possible que si la structure du polymère permet un bon empilement. Or, les polymères ne sont jamais à l'état cristallin et les valeurs de mobilité atteintes pour les polymères sont encore loin de celles des semi-conducteurs inorganiques.

1.2.3.4 Les phénomènes de transport dans les polymères conducteurs.

L'étude des phénomènes de transport dans les matériaux amorphes, et en particulier dans les polymères, est toujours une source de travaux importants. En effet, il n'existe pas à ce jour de théories générales sur les propriétés de conduction dans les polymères conducteurs. On peut cependant, essayer de dégager un certain nombre d'éléments essentiels à la compréhension des phénomènes de transport dans les polymères.

a) La conductivité :

Le comportement de la conductivité des polymères conducteurs est intermédiaire entre celui des semi-conducteurs et celui des métaux :

D'une part, le nombre de porteurs de charge est indépendant de la température comme dans le cas d'un métal et à l'opposé de celui des semi-conducteurs inorganiques où la création de porteurs peut être activée thermiquement.

D'autre part la conductivité diminue avec la température contrairement à celle des métaux mais cette diminution est moins rapide que pour les semi-conducteurs inorganiques. On peut exprimer la dépendance en température de la conductivité par :

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right] \quad (\text{I.1})$$

où $\gamma=1$ pour des semi-conducteurs inorganiques et $\gamma= 0,25$ à $0,5$ pour un polymère conducteur.

Plusieurs modèles basés sur des représentations microscopiques du matériau sont proposés pour expliquer l'évolution des conductivités statiques et dynamiques des polymères conducteurs. Ils conduisent au même type de dépendance de la conductivité en fonction de la température.

Tous les modèles de hopping utilisés pour les polymères conducteurs s'appuient sur le taux de transition entre deux états localisés i et j étudiés par Miller et Abrahams [36] dont l'expression générale est :

$$\Gamma_{ij} = \Gamma t_{ij}^2 \exp\left(-\frac{\Delta_{ij}}{k_B T}\right) \quad (\text{I.2})$$

Γ est une constante indépendante de la température, k_B est la constante de Boltzmann, t_{ij} une énergie de transfert électronique et Δ_{ij} l'énergie d'activation du processus de saut. Ces deux derniers termes dépendent bien entendu directement du cadre du modèle choisi. Le terme t_{ij}^2 correspond à la transparence d'une barrière de potentiel et s'écrit :

$$t_{ij}^2 = \exp\left(-\frac{2r}{\chi}\right) \quad (\text{I.3})$$

Où χ correspond à la longueur typique de délocalisation de la fonction d'onde et r est la distance entre états localisés.

Utilisant les travaux de Miller et Abrahams, plusieurs modèles ont été élaborés en fonction des représentations microscopiques choisies.

La première représentation est celle du désordre homogène qui s'appuie sur une répartition homogène et isotrope des états localisés. Ainsi, le système paraît homogène à toutes les

échelles de longueur (supérieures à quelques fois la distance interatomique). La seule longueur critique est la longueur de délocalisation χ . Le modèle de Mott [37] ou de saut à distance variable (VRH – Variable Range Hopping) décrit le cas de la localisation des états électroniques autour du niveau de Fermi, E_F , avec une décroissance exponentielle de la fonction d'onde. L'auteur suppose que la densité d'états au niveau de Fermi est constante. Le taux de transition entre deux états localisés devient dépendant de la distance de saut entre états r_{ij} :

$$\Gamma_{ij} \propto \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\chi} - \frac{1}{k_B T r_{ij}^D}\right) \quad (I.4)$$

où D est le dimensionnement de l'espace.

A partir de cette expression on obtient la distance optimum entre états en fonction de la température :

$$r_{opt}(T) \propto T^{\frac{-1}{D+1}} \quad (I.5)$$

et la dépendance thermique de la conductivité macroscopique en dimension 3 :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right] \quad (I.6)$$

Efros et Shklovskii [38] compléteront ce modèle en prenant en compte les interactions coulombiennes entre états. Cette interaction modifie la densité d'état au niveau de Fermi et la conductivité devient :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (I.7)$$

La seconde représentation microscopique, utilisée pour étudier la conductivité dans les polymères est celle du désordre hétérogène. Il semble [39, 40] qu'il existe une hétérogénéité des propriétés de conduction au niveau microscopique dans les polymères conducteurs. Le modèle le plus général pour décrire les propriétés de transport dans les polymères conducteurs désordonnés est celui du modèle de grains conducteurs séparés par des barrières isolantes. Contrairement au cas du désordre homogène, il faut tenir compte de 2 longueurs, la

dimension des grains d et leur espacement s qui deviennent prépondérantes par rapport à la longueur de délocalisation. Ce modèle a d'abord été développé sur des matériaux granulaires [41]. Ce modèle qui fut ensuite transposé sur les polymères conducteurs par Zuppiroli et al. [42] conduit à une dépendance en température de la conductivité suivant la loi :

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (I.8)$$

Ces différents modèles permettent de décrire la dépendance en température de la conductivité dans les matériaux organiques.

L'exploration des phénomènes de conduction continue de se développer aujourd'hui parallèlement à la réalisation de composants électroniques organiques de plus en plus performants. Nous allons essayer, dans le paragraphe suivant, de détailler le principe de fonctionnement des diodes et des transistors réalisés à base de matériaux organiques.

1.3 Les composants réalisés à partir de matériaux organiques

Ce paragraphe est consacré aux composants les plus classiques de la microélectronique organique, les diodes et les transistors. Dans un premier temps nous parlerons de la jonction métal - semi-conducteur, nous traiterons ensuite des diodes électroluminescentes organiques (OLED) avant de terminer par une revue détaillée des transistors organiques. Le travail réalisé au cours de cette thèse se consacre plus à l'étude du contact métal – semi-conducteur organique et à l'étude des transistors qu'à celle des OLED et de leurs propriétés optiques. Cependant il semble important d'aborder le principe de fonctionnement de ces composants et de faire un état de l'art de ces diodes qui sont à l'origine du développement de l'électronique organique.

1.3.1 Les interfaces, les diodes

L'étude des interfaces dans le domaine des semi-conducteurs organiques s'avère plus complexe que dans celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les matériaux

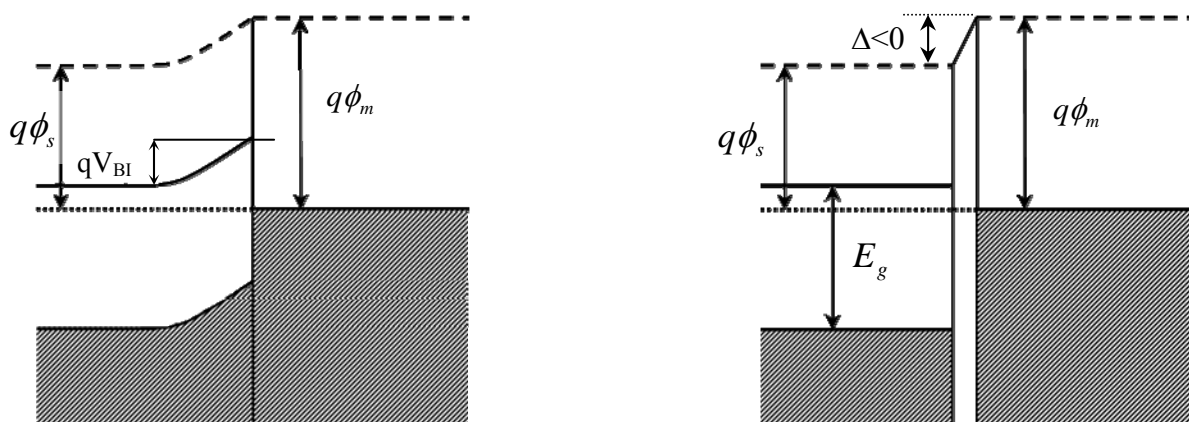
organiques présentent souvent une certaine réactivité chimique et peuvent former de nouveaux complexes notamment à l'interface métal/organique.

Dans le cas particulier des diodes électroluminescentes les matériaux organiques sont en général non dopés. Ils présentent intrinsèquement le caractère accepteur ou donneur d'électrons. Les centres dopants doivent être bannis car ils agissent comme des centres d'extinction de la luminescence [43, 44]. Aussi, les matériaux utilisés pour ce type d'applications sont plutôt du type isolant.

Il convient alors d'étudier deux processus. D'une part, l'injection des porteurs aux électrodes, d'autre part, le transport dans ces couches organiques. Différents mécanismes peuvent être envisagés mais l'étude des phénomènes d'injection et des caractéristiques I-V des composants de ce type sera abordée dans les chapitres suivants. Ce paragraphe constitue plus une approche du principe du contact métal - semi-conducteur et du fonctionnement des diodes.

1.3.1.1 La jonction métal – semi-conducteur

Aujourd'hui, de nombreuses études ont démontré que l'utilisation du modèle de Mott-Schottky appliqué aux matériaux inorganiques est abusive. En effet, ce modèle est basé sur deux hypothèses, l'alignement du niveau du vide à l'interface des deux matériaux et l'alignement des niveaux de Fermi, rendu possible par la courbure des bandes d'énergie du semi-conducteur au niveau de l'interface (voir figure 10 [45]). Dans le cas des matériaux organiques, des dipôles situés à l'interface métal/semi-conducteur peuvent se créer et perturber le système entraînant un non alignement du niveau du vide [46].



- Figure 10 : Bandes d'énergie à l'interface métal/semi-conducteur organique selon le modèle de Mott (à gauche) et avec des dipôles entraînant le non alignement des niveaux du vide à l'interface (à droite), Δ correspond à la différence d'énergie entre les niveaux

L'origine de ces dipôles est souvent difficile à expliquer et plusieurs phénomènes sont à prendre en compte :

- Le décalage vers le haut du niveau du vide se traduit par un transfert d'électrons du métal vers le matériau organique [47, 48].

- La formation de liaisons chimiques entre un métal et un matériau organique peut contribuer à la formation de dipôles. Les interactions chimiques à l'interface sont accompagnées d'une redistribution de charge à l'interface [49].

- La présence d'états d'interface est également à l'origine de l'apparition de dipôles à l'interface. Elle se traduit par une dépendance de la population des états dans le gap avec le niveau de Fermi du métal. Dans les matériaux organiques, ces états d'interface sont générés par des niveaux d'impuretés [50].

- Enfin, l'extraction d'un électron provoque un abaissement du potentiel à l'interface dû à la force image. L'effet d'image résulte d'une interaction entre les électrons et leurs images dans le métal. Ces interactions induisent un déplacement vers le bas du niveau du vide à l'interface [51].

Certains auteurs ont montré, notamment dans le cas du TPD [52], la présence d'un non alignement des niveaux de Fermi entre le métal et le matériau organique.

Enfin, il est important de noter que les matériaux organiques, souvent sensibles à l'oxygène et à la vapeur d'eau présents dans l'atmosphère ambiante, peuvent être dopés (souvent de manière non contrôlée) par ces molécules. Une courbure des bandes d'énergie à l'interface métal - semi-conducteur existe alors et le modèle de Mott-Schottky devient applicable.

On peut cependant distinguer deux types de contacts métal - semi-conducteurs organiques, le contact redresseur et le contact "ohmique".

a) Le contact ohmique :

Un contact est dit ohmique lorsque l'électrode se comporte comme une source infinie de charges, ainsi, le courant n'est conditionné que par le volume du matériau. Autrement dit, le contact semi-conducteur organique – métal est dit ohmique lorsque sa résistance est négligeable devant celle du volume de l'isolant ou du semi-conducteur. Il en résulte que la densité des porteurs libres au voisinage du contact doit être beaucoup plus grande que celle du volume. Le contact se comporte alors comme une réserve de charges et la conduction est contrôlée par la résistance du volume du matériau. En réalité, il s'avère que le terme de

contact "ohmique" est malheureux car la concentration de porteurs dépasse rapidement (à champ élevé) la concentration générée dans le matériau. La loi $I(V)$, n'est plus linéaire et donc plus ohmique.

b) Le contact redresseur :

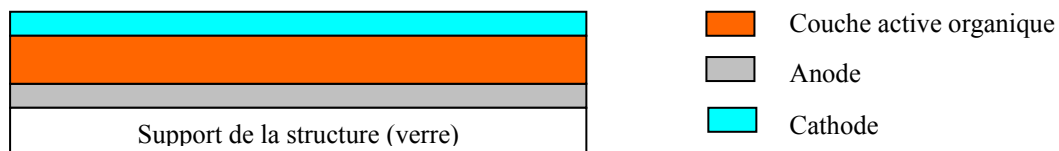
Le contact redresseur est lié à l'apparition d'une charge d'espace à l'interface semi-conducteur - métal. L'étude du contact redresseur sera détaillée dans le chapitre consacré aux diodes organiques.

1.3.1.2 Principe de fonctionnement d'une OLED

Le principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente organique (OLED) fait intervenir successivement cinq étapes qui conduisent à l'émission de lumière :

Les électrons (trous) sont **injectés** de l'anode (cathode) dans la couche organique. Ces porteurs sont alors entraînés par le champ électrique vers l'électrode de signe opposée. Durant ce trajet lorsqu'un électron passe à une distance suffisamment faible d'un trou pour que leur interaction coulombienne mutuelle ne soit plus négligeable ($>kT$), ces porteurs se **recombinent** pour former des excitons. Les photons **émis** doivent alors être extrait par une électrode transparente [53].

La configuration la plus simple pour une OLED est celle d'un film de matériau organique pris en sandwich entre deux électrodes (Figure I-8) dont l'un réalise un contact redresseur et l'autre un contact ohmique. Nous verrons aussi, que de nettes améliorations peuvent être apportées en réalisant des OLED à plusieurs couches de matériaux différents entre les deux électrodes. Notons, enfin, que la faible mobilité des couches organiques utilisées peut être un atout pour la recombinaison des porteurs.



• Figure 11 : Représentation en coupe d'une diode organique monocouche

a) Injection des porteurs

Cette étape est primordiale dans la mesure où les porteurs assurant le fonctionnement de la diode doivent être injectés au moyen de l'électrode. En effet, l'absence de dopage du

matériau et la valeur importante du gap défavorise la présence d'une concentration importante de porteurs libres dans le matériaux organiques à l'équilibre thermodynamique.

L'injection des trous dans l'HOMO doit se faire par l'intermédiaire d'un matériau présentant un travail de sortie élevé. Ce contact doit être ohmique. Généralement, compte tenu de la nécessité d'avoir une électrode transparente pour l'extraction des photons, c'est un oxyde transparent et conducteur qui jouera le rôle d'anode. Le meilleur candidat pour l'injection des trous se trouve donc être un oxyde d'indium et d'étain, l'ITO (9 ~10 mol % d'oxyde d'étain dans de l'oxyde d'indium). Sa bonne transparence, sa faible résistivité et la facilité avec laquelle il peut être mis en forme (sa surface peut être gravée pour faire des motifs) en font le matériau le plus utilisé dans les études publiées. De plus il possède un travail de sortie élevé, typiquement 4,7 eV, qui complète la liste des avantages que possède cet oxyde pour jouer le rôle de l'anode des diodes organiques.

L'injection des électrons par la cathode dans la LUMO du matériau organique se fait généralement par des métaux de faible travail de sortie (Al, Mg, Ca...) [54]. En effet, plus le travail de sortie du métal choisi est faible, meilleure est l'injection des électrons. Toutefois, la diminution du travail de sortie s'accompagne d'une augmentation de la réactivité des métaux choisis et par conséquent d'une dégradation des OLED réalisées. Pour parer à ce problème la cathode peut être constituée d'un alliage de métaux afin de combiner un travail de sortie convenable à une meilleure stabilité de l'électrode [55].

b) Recombinaison des porteurs

Il a déjà été mentionné que les matériaux organiques peuvent favoriser suivant leur type, le passage des électrons ou le passage des trous. On parlera alors, de matériaux de type N ou P. Nous avons déjà précisé qu'il ne s'agissait pas de dopage extrinsèque comme dans les matériaux inorganiques. Ainsi, la difficulté majeure dans le transport et la recombinaison des porteurs dans les OLED est due au fait que suivant le type (P ou N) du matériau choisi pour le transport, la mobilité des trous et des électrons sera différente. A l'application d'un champ entre deux électrodes, les différents types de porteurs n'ayant pas la même mobilité dans la couche organique, les porteurs les plus mobiles peuvent traverser le film avant que les porteurs les plus lents ne puissent s'éloigner de leur électrode d'injection. Les recombinaisons auront lieu au voisinage de cette électrode ce qui entraîne une extinction (quenching) des états excités sur les défauts localisés à ces interfaces. Afin de s'affranchir de ce problème, les porteurs peuvent être confinés pour que les recombinaisons s'effectuent loin des électrodes. La première solution consiste à réaliser des diodes bicouches pour lesquelles une couche

émettrice de matériau de type p (n) est ajoutée à une couche de transport de type n (p). L'évolution suivante a consisté à séparer les couches de transport des couches émettrices. Les couches de transport de type n et p entourent une couche luminescente. Ces diodes bicouches ou multicouches permettent de confiner les recombinaisons électrons-trous dans la zone où les porteurs de chaque type sont les plus nombreux.

La recombinaison des charges joue un rôle primordial dans l'efficacité des diodes. Elle ne dépend pas du champ appliqué mais seulement de la mobilité des porteurs dans la couche organique. La mobilité des porteurs constitue donc un paramètre crucial dans la fabrication des OLED.

c) Extraction des photons

Aussi bien, dans le cas des polymères conducteurs que des matériaux faibles masses, la recombinaison des électrons et des trous (par double injection électrique) conduit à la formation d'un état neutre excité de durée de vie limitée, c'est une quasi-particule nommée exciton. Cet exciton peut avoir deux états, l'un singulet qui correspond à un état représenté par une fonction d'onde de spin et l'autre triplet qui correspond à trois états possibles représentés par trois fonctions d'onde de spin. La statistique de spin indique donc, qu'il se formera trois fois plus d'états triplets que d'états singulets. A la suite de l'injection aléatoire de porteurs on suppose que l'on retrouve cette même répartition d'états sur le niveau excité. Le retour à l'état fondamental des excitons dans un état singulet provoque une radiation lumineuse. La recombinaison des électrons - trous menant à la formation d'un exciton à l'état singulet est appelée recombinaison radiative. Au contraire, la désexcitation des excitons dans un état triplet entraîne un phénomène de phosphorescence. La recombinaison menant à la formation de ce type d'excitons est la recombinaison non radiative. On comprend donc, que seule la recombinaison radiative est utile à l'électroluminescence de la diode, en conséquence seuls 25% des photons formés seront utiles. Ceci est la limite supérieure du rendement quantique pour une diode réalisée à partir d'un matériau sans piège. Nous verrons dans le paragraphe consacré aux performances de ces diodes qu'en réalité les rendements atteignent au maximum quelques pourcentages pour des diodes optimisées.

La couche émettrice du composant est constituée, généralement, d'un matériau désordonné permettant une émission isotrope à l'intérieur même de la couche. L'émission de la diode est donc de type Lambertien. Ainsi, l'intensité lumineuse émise ne dépend pas de l'angle de vue avec lequel on regarde le composant. Ceci explique le grand intérêt de ce type de diode pour des applications d'affichage comparé au LED. Toutefois, seule une petite partie de la lumière

totale générée parvient à sortir du substrat. La plus grosse fraction est réfléchiée ou absorbée à l'intérieur du composant.

Enfin, on peut conclure que le bon fonctionnement d'une diode électroluminescente organique est soumis aux conditions suivantes :

La quantité de trous injectés au niveau de l'anode doit être égale à la quantité d'électrons injectés au niveau de la cathode pour favoriser la recombinaison des porteurs de charges.

Le matériau utilisé doit présenter une mobilité voisine pour les deux types de porteurs de charges.

Le confinement des porteurs de charges dans la zone de recombinaison (la couche émettrice) permet d'augmenter la probabilité de formation des excitons.

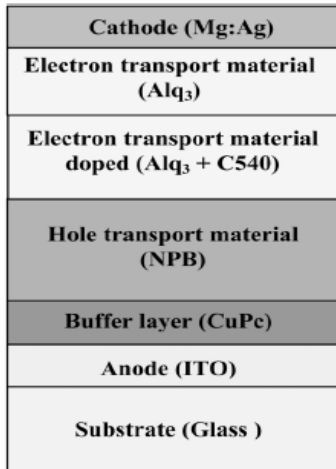
Les principaux défauts qui s'opposent à des rendements élevés dans les matériaux organiques sont les réactions aux interfaces entre les matériaux et les électrodes, l'influence de l'oxygène et de l'eau présents dans l'atmosphère ambiante et la réactivité des électrodes. Tous ces éléments sont limitatifs pour la durée de vie des OLED.

1.3.1.3 Les matériaux utilisés

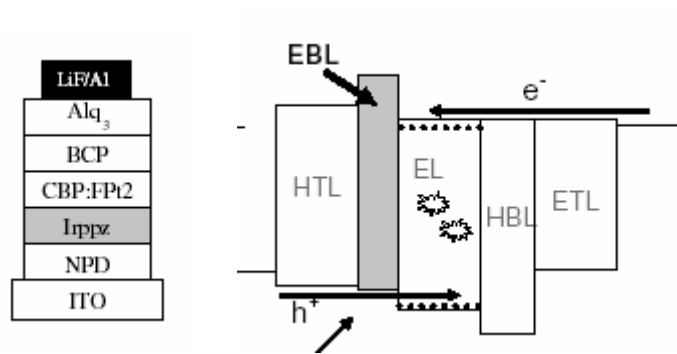
Comme nous l'avons déjà évoqué la structure basique d'une diode électroluminescente organique, qui fut aussi la première structure utilisée dans la littérature, consiste en un matériau électroluminescent placé entre deux électrodes. Nous savons aussi que l'anisotropie de mobilité des charges au sein d'un même matériau a conduit à l'élaboration de diodes multicouches. Dans ce cas, la diode est constituée de couches de fonctions différentes. On retrouve ainsi, des couches de transport de trous ou HTL (Holes Transport Layer), des couches de transport d'électrons ou ETL (Electronics Transport Layer) ou encore des couches d'émission EL (Electroluminscent Layer). Dans certains cas, la couche d'émission joue aussi le rôle de transport de charge. Ainsi, les travaux de la littérature font état de différentes structures de diodes basées sur l'empilement de toutes ou seulement de certaines de ces couches.

Enfin, certains travaux font aussi état de diodes ayant des couches supplémentaires facilitant l'injection des charges [56] (figure 12a)) ou encore leur confinement et celui des excitons dans la couche émettrice [57] (figure 12 b)). Dans ce chapitre nous citerons les principaux matériaux utilisés, molécules à faibles masses moléculaires et polymères, en fonction de leurs propriétés.

a)



b)



- Figure 12 : Exemple de diodes multicouches. a) Structure de principe d'une diode multicouche. Elle est constituée outre les deux électrodes par deux couches de transport de charges et une couche de CuPc dont la fonction est l'injection de trous, HIL (holes injection layer). b) Schéma de principe et structure d'une diode comprenant, deux couches de transport, HTL (assuré par le NPD) et ETL (Alq₃), une couche électroluminescente, EL (CBP :FPt2) et deux couches de confinement ou de blocage, EBL (Irppz) et HBL (BCP).

a) Les transporteurs de trous HTL :

La fonction de cette couche est de favoriser le transport des charges positives vers la région d'émission de la diode. Parfois, elle joue aussi le rôle de blocage des porteurs de charges négatives. Ainsi, cette couche requiert un matériau ayant une bonne mobilité des trous, un faible potentiel d'ionisation et une HOMO élevée. De nombreux matériaux possédant ces propriétés sont étudiés dans la littérature. La plupart d'entre eux sont des dérivés amines aromatiques dont les plus répandus sont le N,N'-diphényl-N,N'-bis(3-méthylphényl)4,4'-diamine ou TPD et le N,N'-bis-(1-naphtyl)-N,N'-diphényl-1,1'-bipényl-4,4'-diamine ou NPB [58, 59, 60]. Ces molécules sont peut stables [61] et une des voies explorée pour remplacer ces matériaux est l'utilisation de matériaux amorphes à plus hautes températures de transition vitreuse. On peut citer dans ce cas des oligomères de triphénylamine [62, 63] ainsi que des dérivés aminés tels que le MTDATA [64]. La durée de vie a aussi été améliorée par l'utilisation de structures formées d'un cœur de 1,3, 5-triaminobenzène [65] et des fluorènes contenant des triarylamine [66]. Dernièrement certains travaux font état de dopage par l'azote de la HTL pour améliorer la stabilité des diodes et leur efficacité lumineuse [67].

b) Les matériaux transporteurs d'électrons (ETL) :

Pour être efficace cette couche doit favoriser le transport des électrons, avoir une faible valeur de LUMO et contrairement à la couche HTL avoir un fort potentiel d'ionisation. Parmi les matériaux transporteurs d'électrons le plus répandu est un organométallique, le tri(8-hydroxyquinoline) aluminium, Alq3 [68]. Ce matériau est aussi très utilisé comme couche émettrice, Emitting Layer (EL). Compte tenu de son fort potentiel d'ionisation il est un candidat parfait pour jouer le rôle de couche de transport d'électrons. Dans la littérature d'autres exemples de couches de transport d'électrons sont exposés tels que des dérivés de 1, 3, 4-oxadiazoles comme le PBD et de triazoles (TAZ). D'autres composés tels que les hétérocycles DQP, TPQ et OAN à fort potentiel d'ionisation sont aussi étudiés comme candidat potentiel [69]. Là aussi, la volonté d'améliorer la stabilité des diodes a conduit à l'utilisation de nouveaux matériaux à plus forte température de transition vitreuse comme ETL [70].

c) Les matériaux émissifs et les dopants :

La plupart des matériaux utilisés en couche émettrice sont des composés cités au préalable pour des propriétés de transport. En effet, historiquement les diodes monocouches exigeaient pour les matériaux utilisés une bonne aptitude à conduire les charges et une bonne fluorescence. Ainsi, l'Alq3, le TPD et le NPB [71] se retrouvent souvent dans la littérature comme couches émettrices. La recherche des performances dans le domaine des écrans a entraîné l'apparition d'un grand nombre de composés aux performances inhomogènes. La solution la plus fréquemment développée consiste à utiliser des dopants dans une matrice de couche de transport. Ceci permet d'obtenir diverses longueurs d'onde de luminescence à partir de matériaux déjà connus. En effet, l'intégration de dopants dans la matrice d'une couche conductrice peut permettre de modifier la longueur d'onde d'émission [72]. L'introduction de dopants mène aussi à l'amélioration des performances des diodes [73]. La lumière provient alors du transfert d'énergie entre la matrice et le dopant. Le dopant, doit avoir un rendement de fluorescence élevé et offrir un bon transfert d'énergie entre la matrice d'accueil et le dopant (celui-ci étant assuré par le recouvrement du spectre d'émission de la matrice avec le spectre d'absorption du dopant). Compte tenu du nombre important d'études dans la littérature faisant état de nouveaux dopants [74,75], nous ne ferons pas ici, une liste exhaustive de ces composés mais nous pouvons évoquer les plus répandus, le coumarin6 et le pérylène dont la structure est présentée sur la figure 13.

d) Les couches d'injections :

Les couches d'injections ont pour but de faciliter l'injection des charges dans les autres couches de la diode et ainsi de diminuer les tensions de fonctionnement. Pour cela, les couches sont choisies pour leur valeur d'HOMO élevée ou de LUMO faible suivant si elles doivent faciliter respectivement l'injection des trous ou des électrons. Si l'utilisation de ces couches tend à se développer avec l'utilisation en particulier du phtalocyanine de cuivre, le CuPc [76, 77, 78] ou le PTCDA [79] comme matériaux favorisant l'injection des trous, il existe toutefois quelques études qui contestent l'efficacité du CuPc suivant l'épaisseur de la couche [80, 81].

e) Les polymères :

La famille de polymères la plus citée dans la littérature est celle du poly(p-phenylene vinylene), PPV [22, 82] et de ces dérivées tels que le MEH-PPV [83]. Alors que le PPV émet dans des couleurs vert jaune, le MEH-PPV émet plutôt vers le rouge. Comme dans le cas des diodes à molécules de faible masse moléculaire, la réalisation de diodes multicouches tend à se développer afin d'améliorer les performances des composants. Les polymères étant déposés à partir de solution les problèmes de comptabilité de solvants sont importants dans les structures multicouches et limitent le nombre de couches utilisables. Ainsi, la structure la plus usitée est une diode bicouche, composée d'une couche HTL et EL. La couche HTL permettant d'éviter la diffusion par l'ITO d'ions métalliques et d'atomes d'oxygène dans la zone émettrice qui se trouve autour de l'interface entre les deux couches. Parmi les polymères utilisés comme couches de barrage aux impuretés on peut relever le polyaniline (PANI) [84] et le poly-(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) [85, 86]. Outre le PPV et ses dérivés, bon nombre d'autres polymères sont utilisés comme couche émettrice dans la littérature. Les polyfluorènes par exemple ont permis d'obtenir des diodes émettant dans le vert avec une émission à plus de 10 000 cd/m² à moins de 6 Volts [87]. Afin, les polythiophènes très étudiés dans le cadre des transistors organiques font aussi l'objet d'études pour leurs propriétés électroluminescentes [88]

La liste des matériaux faite dans les lignes ci-dessus n'est en aucun cas exhaustive, elle est simplement représentative des matériaux les plus utilisés dans le domaine des DELO. Le nombre de matériaux étudiés pour la réalisation de diodes électroluminescentes, dont certains sont représentés sur la figure 13, est d'autant plus important [89] que les applications industrielles pour ces composants sont émergentes. La commercialisation de ce type de

diodes implique un effort important dans l'amélioration de leur durée de vie [90, 91] et l'amélioration de leur luminescence [92, 58]. Les dernières améliorations permettent d'atteindre des rendements lumineux de 60 Lumen/W [93, 94] pour des durée de vies supérieures à 50 heures [95, 96] et des tensions de fonctionnement inférieures à 5 Volts. D'autre part, notons qu'aujourd'hui, toutes les couleurs sont émises, de l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet. [97, 98, 99] et permet aussi de générer de la lumière blanche [100, 72]. Malheureusement la plupart des diodes émettant en lumière blanche grâce au mélange convenable de dopants souffre d'une variation de la couleur d'émission en fonction de la tension et d'une faible efficacité [101].

La multitude de matériaux et la diversité des structures imaginées pour élaborer des DELO performantes impliquent l'utilisation de techniques de réalisation variées.

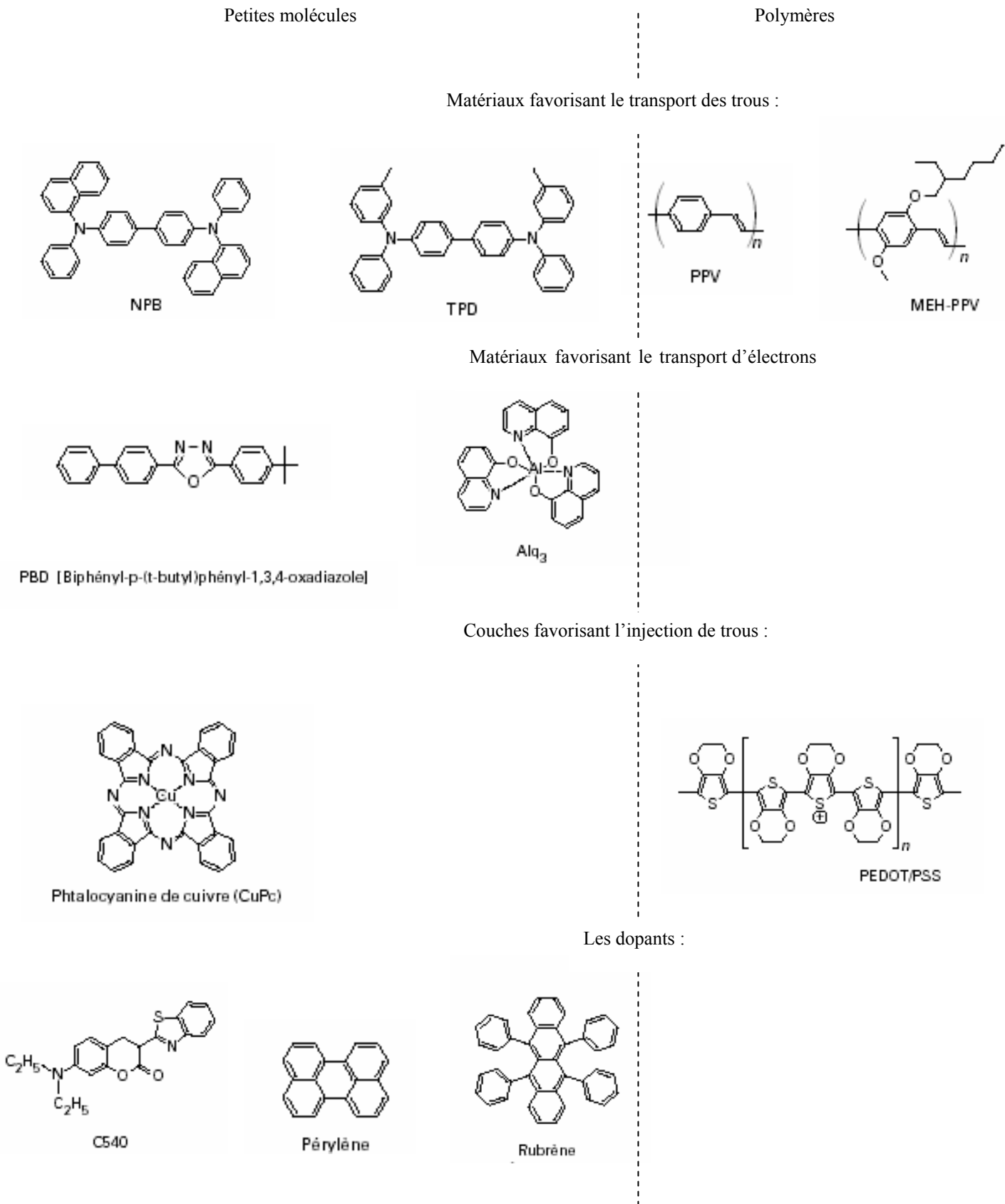


Fig. 13 :Exemple de matériaux utilisés dans la réalisation de DELO répartis en fonction de leurs propriétés. Certains d'entre eux tels que le PPV, Alq3 ou encore le TPD sont aussi très utilisés comme couche émettrice. A gauche les petites molécules et à droite les polymères.

1.3.1.4 Les techniques de réalisation

Le choix des technologies de dépôt des couches organiques dans la réalisation des diodes est surtout dicté par la nature du matériau. Les techniques de réalisation sont les mêmes que celles que nous détaillerons au sujet des transistors organiques. Les plus répandues étant l'évaporation sous vide pour les petites molécules et la centrifugation pour les polymères.

Le point commun à toutes les techniques de mise en œuvre est la nécessité de faire un dépôt préservant la pureté du matériau en l'exposant le moins possible à l'air au cours du procédé d'élaboration.

Les petites molécules sont donc classiquement déposées par évaporation sous vide [15, 72, 73]. Cette technique permet de faire des couches de bonnes qualités mais s'avère coûteuse à mettre en œuvre.

Les polymères sont quant à eux déposés par centrifugation (spin coating) [15, 72] ou par trempage (dip coating). L'avantage de ces méthodes est la facilité d'élaboration de couches bien contrôlées en épaisseur. Par contre, la pureté de ces couches est plus contestable d'autant que le dépôt de l'électrode métallique est lui obligatoirement fait par évaporation.

Des couches déposées par langmuir blodgett on déjà été exposées dans la littérature mais de manière exceptionnelle car ce type de technologie est longue à mettre en œuvre est aboutie à des films fragiles. Cette technique a par exemple été utilisée pour déposer du PPV [102] dans la réalisation de diode à luminescence polarisée. Une autre technique est celle des monocouches auto assemblées (self assembly monolayer ou SAM). Cette technique permet l'obtention de couches très ordonnées. Elle a notamment permis la réalisation de diodes électroluminescentes très stables [103, 104].

La difficulté supplémentaire réside dans la réalisation d'un motif de la couche organique. La technique la plus aboutie aujourd'hui pour le dépôt localisé de couches organiques est le jet d'encre [105, 106]. Les techniques dites de soft lithographie représentent elles aussi un espoir important pour la réalisation de diodes organiques précises [107].

1.3.2 Le Transistor organique

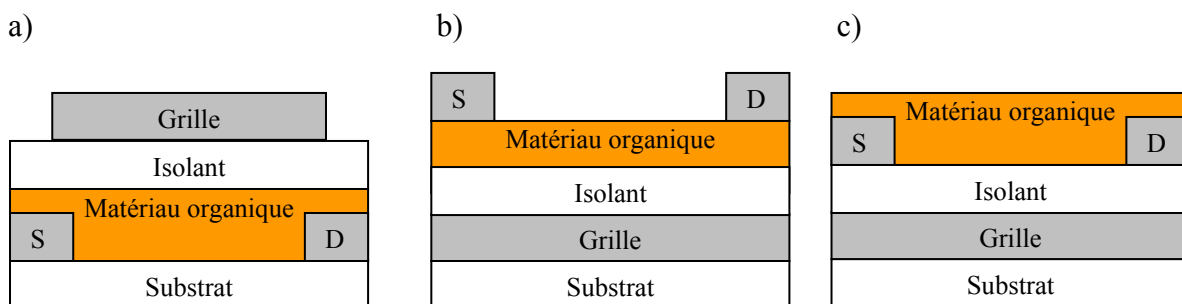
L'idée de réaliser des transistors organiques est née à la fin des années 80 [16, 20]. Depuis, les transistors élaborés à partir de polymères ou de petites molécules sont envisagés comme une alternative aux transistors inorganiques classiques pour certaines applications telles que les matrices actives d'écrans. Bien évidemment, à cause des faibles

mobilités des matériaux organiques, ce type de transistors ne peut rivaliser avec les performances des transistors à effet de champ à base de Si ou de Ge qui possèdent des mobilités 1000 fois plus importantes. Les transistors à effet de champ organiques ne sont pas adaptés pour un usage à hautes fréquences. Toutefois, ils se placent comme de très bons candidats pour des applications faibles coûts à faible complexité technologique, avec de basses températures de réalisation et sur de grandes surfaces. La souplesse de ces matériaux est aussi exploitable. On pense à des matrices actives d'écrans à cristaux liquides [108] ou à base de diodes organiques mais on peut aussi évoquer la réalisation de capteurs [109, 110], de circuits intégrés [111], de papiers électroniques [112, 113, 114], des badges d'identification électronique. Nous allons aborder dans un premier temps, le principe de fonctionnement des transistors organiques avant de faire un état de l'art sur les performances, les matériaux utilisés et les techniques de réalisation de ces composants.

1.3.2.1 Principe de Fonctionnement d'un Transistor organique

Les transistors à effet de champ organiques sont basés, pour la plupart, sur le principe du transistor à couche mince appelé thin film transistor (TFT) utilisé en microélectronique inorganique avec le silicium amorphe.

Le concept du transistor à couche fine, TFT, a d'abord été introduit par Weimer en 1962 [115]. Sa structure est bien adaptée aux matériaux à faible conductivité, c'est pourquoi il est utilisé pour des transistors à base de Si amorphe [116].



• Figure 12 : Les différentes configurations des transistors organiques à couches minces, OTFT, a) le dispositif "Top gate", b) le dispositif "Top contact" et c) le dispositif "Bottom contact"

Comme le montre la figure 12, le OTFT présente 3 électrodes, la source et le drain qui forment le canal de conduction et la grille, séparée du canal par une couche isolante. Basés sur cette ossature commune, il existe trois types de TFT dans la littérature. Le premier est appelé

Top gate (figure 12 a)). Dans ce type de transistor, l'isolant de grille et le métal de grille sont déposés en dernier lors de l'élaboration du transistor. Cette structure est très rarement utilisée et ne présente pas d'avantage par rapport aux deux autres configurations alors qu'elle implique des complications dans la réalisation dues au dépôt d'une couche d'isolant sur le matériau organique actif. Pour les deux structures suivantes appelées, Top contact (figure 12 b)), ou structure empilée inversée et bottom contact (figure 12 c)) ou configuration coplanaire inversée, la réalisation du métal de grille et de l'isolant de grille constitue les 2 premières étapes de mise en œuvre du transistor. La différence entre les deux structures est due à la position des électrodes de Drain et de Source.

Dans le cas d'un transistor Top contact, les électrodes de Drain et Source sont déposées sur le matériau actif qui constitue le canal de conduction. Leur dépôt clôt la réalisation du composant.

Dans le cas d'un transistor Bottom contact, c'est le dépôt de la couche de matériau actif sur les électrodes qui termine l'élaboration du transistor.

Plusieurs travaux [117] ont démontré que la configuration en top contact offrait de meilleures performances. Toutefois la structure en bottom contact est la plus utilisée. Le choix de ce type de OTFT s'explique principalement par des raisons technologiques :

Le dépôt de la couche active en dernière étape évite au matériau qui constitue le canal de conduction de subir des traitements lors de la réalisation technologique qui pourrait l'altérer.

Ensuite, la réalisation du drain et de la source avant le dépôt de la couche active permet de réaliser ces électrodes par photolithographie classique. Dans le cas d'une configuration en top contact les électrodes sont déposées par évaporation sous vide à travers un masque mécanique. Cette dernière méthode limite la possibilité de réduire la longueur de canal constitué par la distance entre le Drain et la Source.

Enfin, le dépôt de la couche active en dernier permet de minimiser son épaisseur. L'originalité de la structure du OTFT implique des différences de fonctionnement entre ce type de transistors et les transistors à effet de champ classiquement connus en microélectronique inorganique.

a) Du transistor à effet de champ inorganique au transistor à effet de champ organique

Outre par sa structure particulière, le transistor à effet de champ se distingue du transistor à effet de champ inorganique sur plusieurs points.

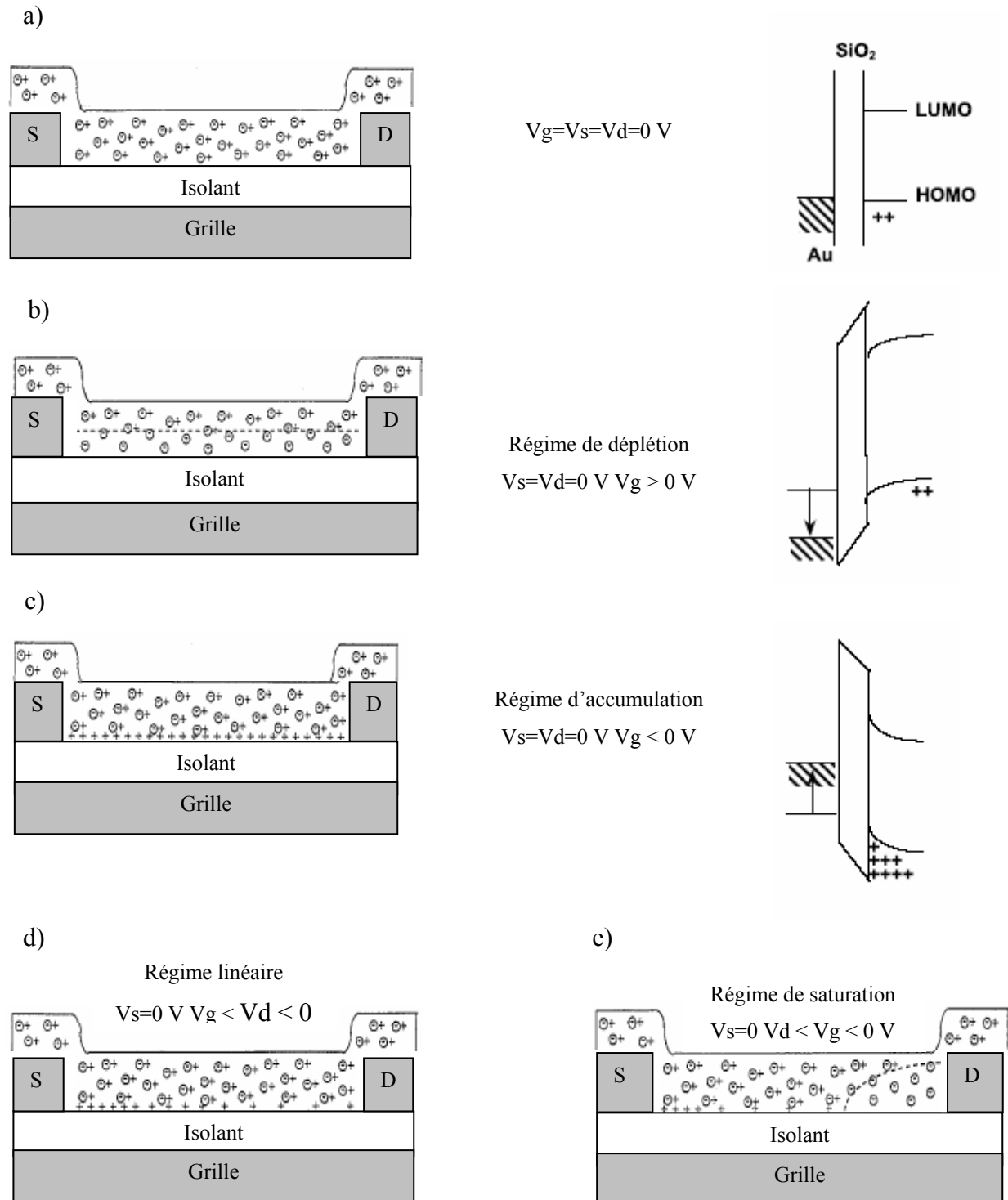
La première différence notable est due aux contacts de drain et source. En effet, dans le cas d'un transistor à effet de champ organique, ces électrodes forment un contact ohmique avec le canal de conduction. Par conséquent, et contrairement au cas des transistors inorganiques, aucune zone de déplétion ne peut isoler le drain et la source du canal de conduction. Ainsi, un courant résiduel peut circuler entre les deux électrodes, dans le semi-conducteur organique constituant le canal, même en l'absence de polarisation sur la grille. Ceci constitue un inconvénient pour ce type de transistors car l'état bloqué (non passant) est alors simplement dû à la résistivité du matériau. Néanmoins compte tenu de la faible conductivité des matériaux organiques, le courant de fuite peut être attendu comme faible.

Bien que le TFT organique (OTFT) soit un système à grille isolée, il fonctionne en régime d'accumulation et non pas en régime d'inversion. Ceci constitue la seconde différence importante par rapport aux transistors à effet de champ inorganiques. En effet, dans ces derniers, le canal se forme dans le substrat par attraction de porteurs minoritaires entre le drain et la source à l'interface de l'oxyde de grille. Au contraire, dans le OTFT le canal conducteur est constitué par une couche de matériau organique dont on améliore la conductivité par accumulation de charges à l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur organique qui constitue le canal.

La grande majorité des matériaux organiques sont de type P. Le mode de fonctionnement de ce type d'OTFT est illustré sur la figure 13, inspirée de [118] et de [119].

Comme nous l'avons précisé, les contacts de drain et de source sont ohmiques, ainsi, pour une tension de grille nulle, le courant de drain I_d , est directement proportionnel à la conductivité du matériau (figure 13 a)). Lorsqu'une tension négative est appliquée sur la grille les porteurs de charges, les trous, sont accumulés à l'interface oxyde / semi-conducteur et la conductivité du canal augmente, c'est le régime d'accumulation qui correspond au régime de fonctionnement des OTFT (figure 13 c)). Au contraire si l'on applique une tension positive sur la grille les trous sont repoussés de l'interface isolant – semi-conducteurs (figure 13 b)). En régime d'accumulation et pour une tension de drain, V_{ds} (la source est reliée à la masse) inférieure en valeur absolue à la tension de grille, le courant de drain varie linéairement en fonction de la tension de drain. C'est le régime linéaire (figure 13 d)). En augmentant négativement V_{ds} , la répartition des charges accumulées à l'interface n'est plus homogène le

long du canal. Lorsqu'on atteint le régime saturé, $V_{ds} < V_g$ ($|V_{ds}| > |V_g|$), une zone de déplétion se crée à proximité du drain et le courant de drain devient indépendant de la tension de drain (figure 13 e)).



- Figure 13 : a) Représentation du fonctionnement d'un transistor organique de type p. + symbolise un trou et - un électron. b) représentation du mode de déplétion lorsque l'on impose une tension de grille positive. c) représentation du mode d'accumulation lors de l'application d'une tension négative sur la grille. d) régime linéaire, $V_g < V_d < 0 \text{ V}$. e) régime saturé, $V_d < V_g < 0 \text{ V}$.

Les caractéristiques $I_d(V_d)$ à différentes tensions de grille et de transfert sont analogues à celles du transistor à effet de champ classique.

Compte tenu des différences exposées jusqu'ici, il faut prendre le plus grand soin au transfert des équations donnant l'expression du courant de drain dans les TFT organiques. En régime linéaire, l'absence de zone de déplétion conduit à exprimer I_d selon l'équation I.9 :

$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i (V_g - V_t - \frac{V_d}{2}) V_d \quad [120] \quad (I.9)$$

Avec C_i = la capacité de l'isolant par unité de surface

Z et L représentent respectivement la largeur et la longueur du canal

μ = mobilité des porteurs de charges dans le matériau

La tension de seuil, V_t , correspond dans ce type de transistor à la tension de grille pour laquelle la conductance du canal à faible tension de drain est égale à la conductance de toute la couche de semi-conducteur organique. L'expression de la tension de seuil est donnée par l'équation I.10

$$V_t = \frac{q N_d}{C_i} \quad [120] \quad (I.10)$$

Avec q : la charge de l'électron et N_d la densité de porteurs

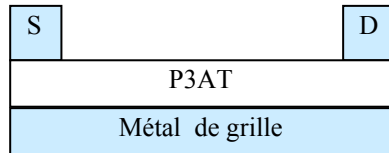
En régime de saturation le courant de drain est donné par l'expression I.11

$$I_{d\text{sat}} = \frac{Z}{2L} \mu C_i (V_g - V_t)^2 \quad [120] \quad (I.11)$$

Il faut cependant rappeler que la légitimité de l'utilisation de ces équations est limitée. En effet, le transfert de ces équations tirées de la microélectronique inorganique dépend de certaines hypothèses qui ne sont pas toujours vérifiées dans les matériaux organiques. En particulier, dans les matériaux organiques, la mobilité n'est pas constante en fonction de la tension de grille appliquée. Nous reviendrons en détail sur les modèles de conduction et sur la caractérisation des transistors organiques dans le chapitre 3.

b) Le transistor Schottky

Ohmori et al [121] [122] ainsi que Yoshino et al [123] ont montré que des transistors à jonction Schottky (un contact redresseur) au niveau de la grille peuvent être réalisés. Ces transistors ont été réalisés à partir de Poly(3-alkylthiophène), P3AT, comme couche active.



- Figure 14 : Représentation schématique d'un transistor Schottky. La grille en Al forme un contact Schottky avec la couche de polymère.

Ce type de transistor est très intéressant car il permet de créer une zone de charges d'espace et donc de réellement bloquer la conduction dans la couche de semi-conducteur organique. La figure 14 qui présente la structure d'un tel transistor, montre que contrairement au transistor à effet de champ, la grille n'est pas isolée du canal. En effet, dans ce cas, le métal de grille en contact avec le canal réalise un contact redresseur. En polarisant la grille, on peut donc former une zone de déplétion entre la grille et le drain (ou la source) et bloquer ainsi la conduction. Ce transistor permettrait de s'affranchir du courant de fuite dû aux contacts ohmiques en obtenant réellement un état bloqué. Ainsi, l'état bloqué ne serait plus dépendant de la conductivité du matériau.

Malheureusement, beaucoup d'équipes ont essayé, en vain, de réaliser des transistors performants basés sur ce principe. Le nombre de travaux sur ce type de transistors n'est pas à la hauteur de l'intérêt qu'il présente car il implique de grandes difficultés de réalisation. En effet, les risques de court-circuits entre les électrodes Drain, Source et le métal de grille dans ce type de structure sont importants. En effet, il faut comparer l'épaisseur de la couche active (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre typiquement dans les transistors organiques) et la longueur du canal (distance entre Drain et Source – quelques dizaines de μm) pour comprendre que la tension à appliquer entre le drain et la source pour recueillir un courant suffisant est sans commune mesure avec la tension nécessaire à la création de la zone de déplétion. Ainsi, si on applique une différence de potentiel de 10 ou 20 volts entre le drain et la source, on obtient la même différence de potentiel entre la grille et le drain mais un champ beaucoup plus important. Cet inconvénient paraît difficilement surmontable compte tenu du

fait que l'épaisseur de la couche active et la longueur du canal pourront difficilement être du même ordre de grandeur. Les travaux de Ohmori font état d'une longueur de canal de 100 μm pour une épaisseur de matériau de 5 μm sans obtenir des performances satisfaisantes.

De plus, ce type de composants présente au niveau de l'élaboration les mêmes défauts que la configuration top contact du transistor à effet de champ, à savoir que la couche active n'est pas la dernière étape de la réalisation.

1.3.2.2 Les performances.

Depuis le premier transistor réalisé à base de polymère en 1986, les progrès n'ont cessé d'augmenter en franchissant un pas significatif depuis la fin des années 90. Les transistors organiques affichent aujourd'hui des performances qui en font de bons concurrents aux TFT à base de silicium amorphe. La chronologie des améliorations des performances des transistors organiques est en général composée de trois étapes successives. En premier lieu, un nouveau matériau organique est synthétisé ou un matériau déjà connu est utilisé pour la première fois comme matériau actif dans un OFET, ensuite, le procédé de dépôt du matériau semi-conducteur est optimisé enfin, les contacts de drain et sources sont à leur tour optimisés. L'état de l'art présenté abordera tour à tour les différents principaux matériaux utilisés comme couche active dans les transistors organiques, les oligothiophènes, le pentacène, les polythiophènes, les matériaux de type n. Nous insisterons particulièrement sur deux caractéristiques dans les performances des OTFT, qui seront le rapport Ion/Ioff, révélateur de la possibilité d'utiliser le transistor comme un interrupteur et la mobilité à effet de champ. La structure chimique de la plupart des matériaux que nous allons évoquer dans ce chapitre est représentée sur la figure 1.

a) Les oligothiophènes :

Ces petites molécules ont été les premières à être utilisées dans un transistor organique [20]. Les oligothiophènes dont la structure est visible sur la figure 1 sont utilisés dans les transistors organiques avec ou sans groupements alkyl à leurs extrémités. Ces groupements alkyles ont permis de mettre en exergue l'importance de l'ordre dans la structure de la couche déposée [124] et son influence sur l'amélioration de la mobilité dans le matériau. Des mesures de diffraction rayon X sur des couches de 6T substitué aux extrémités par un dihexyl (DH6T) [125] ont montré que l'augmentation de la mobilité était directement liée à l'arrangement du film en couches superposées régulièrement. Ceci fût corroboré par l'obtention de mobilités

équivalentes à celles du DH6T à partir de films 6T non substitué [126] pour un transistor dont l'isolant de grille était constitué d'un polymère, le polyméthylmethacrylate (PMMA). En effet, en chauffant le substrat et en diminuant la vitesse de dépôt (dépôt par évaporation sous vide) le film obtenu présentait un arrangement régulier des chaînes sans nécessiter des substituants à ses extrémités. Les mêmes constatations avec le 6T [127, 128] et le DH6T [129] ont été faites par des études menées dans les Laboratoires Bells sur des transistors dont l'oxyde était en SiO₂. Enfin, en 1998, Dimitrakopoulos [130] a relevé les différentes valeurs de mobilité pour du DH6T en utilisant différents oxydes de grille. Ainsi, pour un oxyde en parylene-c il obtient des mobilités variant entre 0,095 cm².V⁻¹.s⁻¹ et 0,13 cm².V⁻¹.s⁻¹, en utilisant un oxyde de grille en polyimide, les variations sont entre 0,09 cm².V⁻¹.s⁻¹ et 0,1 cm².V⁻¹.s⁻¹, enfin, avec le PMMA, il obtient des valeurs comparables à celles obtenues par Garnier et al. [125], comprises entre 0,04 cm².V⁻¹.s⁻¹ et 0,08 cm².V⁻¹.s⁻¹. Plusieurs autres oligothiophènes de différentes longueurs ont été étudiés [67, 131, 132, 133]. Les travaux de Garnier et al. constituent une étape importante de l'évolution des transistors organiques car ils ont mis en évidence l'importance d'une grande longueur de conjugaison π le long de la chaîne qui compose la molécule et la nécessité d'un rapprochement des molécules entre elles pour favoriser le recouvrement des orbitales π (π -stacking). Cet arrangement de la structure est toujours recherché pour obtenir de bonnes mobilités dans les matériaux organiques. Notons, que le même groupe a réalisé un transistor organique à grille PMMA avec un cristal macroscopique de 6T comme canal de conduction [134]. Les mobilités mesurées à partir de ce transistor atteignent des valeurs égales à 0,1 cm².V⁻¹.s⁻¹ [135], soit seulement 10 fois supérieures aux mobilités atteintes pour des 6T polycristallins. On peut donc s'interroger sur cette mobilité. Représente-t-elle la limite intrinsèque du matériau ou est-ce les défauts du composant (contact, isolant) qui limitent cette mobilité ? Il semble que la structure du transistor puisse être une cause de la limitation de la mobilité car des mesures par temps de vol sur différents cristaux moléculaires montrent de bien meilleures mobilités [136]. Ces petites molécules ont atteint leurs meilleures mobilités lors de dépôt par évaporation sous vide (voir tableau 1) mais dernièrement des efforts ont été faits pour les utiliser en solution en conservant de bonnes mobilités variant entre 10⁻² cm².V⁻¹.s⁻¹ et 10⁻¹ cm².V⁻¹.s⁻¹ [137, 138].

b) Le pentacène

Le pentacène appartient à la famille des polyacènes très étudiés au début du développement des semi-conducteurs organiques. Il est constitué de cinq cycles benzoïques condensés (voir

figure 1). Si dans la plupart des transistors, la couche de pentacène est déposée par évaporation sous vide, notons que certains composants ont été réalisés par centrifugation [139, 140], ou par l'intermédiaire d'un dépôt par laser pulsé [141]. Il s'avère que les meilleures mobilités pour ce matériau sont obtenues par évaporation sous vide, technique pour laquelle on reporte des mobilités allant jusqu'à $4,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [142]. Obtenir des mobilités aussi élevées nécessite une telle précision dans les paramètres de dépôt que se pose alors le problème de la reproductibilité. Notons par ailleurs, que pour de telles mobilités les rapports Ion/Ioff atteignent des valeurs supérieures à 10^6 mais que d'autres rapports Ion/Ioff de l'ordre de 10^8 ont déjà été mesurés [143, 144, 145]. Compte tenu de l'avantage (diminution du coût, rapidité, grandes surfaces) des techniques de réalisation qui utilisent les matériaux organiques en solution, beaucoup d'efforts sont fournis pour déposer le pentacène par centrifugation ou par jet d'encre. Malheureusement, les performances atteintes par les composants ainsi réalisés sont moins élevées [139, 141].

c) Les polythiophènes :

Cette classe de polymères a donné lieu à de nombreuses études sur les transistors organiques. Le polythiophène déposé électrochimiquement a été le premier matériau organique utilisé dans un transistor organique [17]. Il n'a cessé d'être étudié depuis. Le greffage de chaîne alkyl en position 3 du thiophène (qui donne naissance au poly(3-alkylthiophènes), voir figure 1) a fortement favorisé son développement en le rendant soluble. Ainsi, le dépôt du polymère peut se faire à partir d'une solution, ouvrant la possibilité de réaliser des transistors à la tournette. Les premières valeurs de mobilité obtenues pour des transistors à effet de champ avec ces matériaux étaient relativement faibles, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} [146]. En 1996, Bao et al. mesurent une mobilité de 0,045 dans un poly(3-hexylthiophène) régiorégulier [147]. Une aussi bonne mobilité obtenue avec ce matériau est due à un arrangement correct des chaînes de polymère dans la couche organique. Cet ordre résulte essentiellement de l'organisation tête à queue des chaînes alkyles (appelée régiorégularité). Cette conformation minimise l'encombrement stérique entre les chaînes de polymères, favorisant l'empilement des cycles aromatiques [148] (distance typique de 3,8 Angströms [149, 150, 151]) et par conséquent le transport inter-chaînes. Il existe différents types de poly(3-alkylthiophènes) qui diffèrent par la longueur de leurs chaînes alkyles (poly(3-butylthiophène, poly(3-hexylthiophène), poly(3-octylthiophène)). Le poly(3-hexylthiophène), P3HT, est le plus utilisé comme couche organique dans des transistors organiques. Il est aussi le plus performant. Des mobilités atteignant les 0,1 ont été reportées [152, 153, 154] avec ce matériau.

Encore une fois, l'ordre dans la couche organique est primordial [155, 156]. Ainsi, de nombreux travaux sur l'arrangement dans les couches de poly(alkylthiophènes) ont été réalisés montrant que plusieurs paramètres influent sur l'arrangement des chaînes :

- L'augmentation du taux de régiorégularité, permet un arrangement des chaînes favorable à une meilleure mobilité [157], alors que la réduction de la longueur de la chaîne alkyle permet un meilleur recouvrement des orbitales pi et donc une meilleure mobilité [154]
- Le dépôt par goutte ou par tournette offre un arrangement différent. Le dépôt par goutte permet une meilleure conformation pour un taux de régiorégularité plus faible [157].
- Le traitement de la surface du substrat, en général l'oxyde de grille, permet d'améliorer la mobilité en modifiant la structure de la couche de poly(3-alkylthiophène) [152, 158].
- Différents solvants utilisés pour réaliser la solution de polymère ont été comparés. Le chloroforme est celui qui offre les meilleures performances [147].

En terme de rapport Ion/Ioff, Siringhaus a relevé des valeurs supérieures à 10^6 [152].

Notons, enfin, qu'en 1998, les laboratoires Bells [159] et Cavendish [152] publient leur travaux sur l'intégration d'un transistor à effet de champ organique à base de poly(3-hexylthiophène) commandant une diode organique.

Les polythiophènes sont particulièrement intéressants car ils permettent d'associer de bonnes performances à la facilité de réalisation. En effet, le dépôt à partir de matériaux en solution semble être la seule méthode adaptée à un développement industriel de la microélectronique organique. L'évaporation sous vide du pentacène, plus performante, est trop coûteuse et ne permet pas de déposer le matériau sur des surfaces importantes. Ainsi, les polythiophènes sont les matériaux solubles les plus performants. Si le poly(3-hexylthiophène) a été très étudié, on ne peut pas en dire autant du poly(3-octylthiophène) ou P3OT. Ce matériau dont l'étude présente un caractère original fait l'objet de cette thèse. Les composants réalisés dans cette étude, diodes et transistors, sont basés sur ce polymère.

d) Les matériaux de type n :

Si la majorité des matériaux organiques sont de type p, de gros efforts sont faits pour étudier des matériaux de type n. En effet, on voit rapidement l'intérêt de ce type de matériaux dans un

circuit logique organique. Le tableau 2 répertorie les principaux matériaux et leurs performances. On peut noter que les mobilités et les rapports Ion/Ioff sont, en général, plus faibles que dans le cas des matériaux de type p. Il convient toutefois de se rappeler que les recherches sur ces matériaux n'ont qu'une dizaine d'années et que le nombre de ces recherches est bien moins important. Une explication à cette disproportion est sans aucun doute, l'instabilité à l'air et à l'humidité de ces matériaux qui possède une affinité électronique importante. Les travaux de Haddon et al. sur le C60 illustrent bien ce phénomène [160]. L'étude montre des mobilités allant jusqu'à $0,08 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sous un vide très poussé mais une fois exposé à l'air le composant devient inexploitable car sa résistivité est multiplié par 3 ou 4. Ces travaux montrent par ailleurs, que certains traitements des interfaces électrodes / matériau peuvent améliorer la mobilité d'un facteur 3 mais c'est au détriment du rapport Ion/Ioff.

Certains matériaux ont été étudiés pour le transport des deux types de charges, électrons et trous. Ils affichent des mobilités différentes en fonction de la charge et de leur type préférentiel. Le pentacène, par exemple, atteint des mobilités plus faibles que pour le transport de trous, $0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, mais offre de bonnes performances comparé aux matériaux de type n. Pour tous ces matériaux de type n, une fois de plus, l'arrangement de la couche déposée est crucial pour l'obtention de bonnes performances [161].

En conclusion, on peut dire que même si des améliorations importantes ont été réalisées pour les matériaux de type n permettant d'atteindre des mobilités supérieures à $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [162] et un rapport Ion/Ioff supérieur à 10^5 , ils restent néanmoins instables à l'air. De plus, l'amélioration de cette stabilité se fait au dépend des performances électriques du matériau. Ils sont, d'autre part, pour la plupart, difficilement solubles. Notons, comme le montre le tableau 1, qu'un matériau ne présente jamais une bonne mobilité et un bon rapport de courants. Le meilleur compromis est le DHF-6T, ayant une mobilité de 0,02 pour un rapport Ion/Ioff de 10^5 [163].

Il est important de noter que contrairement à ce que l'on pourrait penser les électrodes de drain et source responsables de l'injection des électrons dans la couche organique sont généralement en or comme dans le cas des matériaux de type p. En effet, on pourrait penser que la nécessité d'accorder le niveau de Fermi du métal des électrodes avec le niveau LUMO du matériau pour ne pas limiter l'injection des charges imposerait des métaux à plus faible travail de sortie. Cependant, il semble que la mise en contact de la couche organique sur les électrodes modifie le travail de sortie apparent du métaux d'environ 1 eV [164]. Une hypothèse que nous avons déjà évoquée pourrait être la formation de dipôles à l'interface électrode matériaux qui faciliterait l'injection d'électrons dans la couche organique [165].

e) Les autres matériaux

En dehors de ces principaux axes de recherches que sont les thiophènes (polymères et petites molécules) et le pentacène, d'autres matériaux utilisés comme couches actives dans les transistors organiques. Si leurs performances sont, en général, moindres que pour les matériaux précédents, il est toutefois intéressant de faire une revue de ces matériaux.

Les premiers semi-conducteurs organiques reportés dans la littérature sont certainement les phthalocyanines [166]. L'utilisation comme couche active dans des transistors organiques de ces petites molécules date de 1988 [167]. Cependant, leurs performances sont limitées, les mobilités atteintes sont comprises entre $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [168, 169, 170]. Ces matériaux sont très sensibles à l'oxygène. Toujours parmi les petites molécules, le pérylène a permis d'obtenir des mobilités de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [171].

Pour sa part, le PPV, polymère le plus utilisé dans les diodes électroluminescentes organiques, présente de faibles mobilités comprises entre $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [172] et $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [173]. Une autre famille de polymère peu exploitée comme couche active dans les matériaux organiques est celle des fluorènes. Les quelques travaux font état de transistors atteignant des valeurs de mobilité de $0,02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec du poly (9,9'-dioctylfluorène-co-bithiophène) [174, 175]. Les fluorènes à base d'oligomères et de bithiophène ont pour leur part permis d'atteindre des mobilités de $0,11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [176]. Enfin, de nouveaux polymères sont synthétisés laissant entrevoir la possibilité de la découverte de nouveaux matériaux prometteurs pour l'électronique organique. Citons par exemple, les polyarylamines (PTAA) qui proposent des mobilités de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec des rapports Ion/Ioff supérieurs à 10^4 [177]. Ces matériaux sont, de plus, solubles et très stables.

Le tableau ci-dessous récapitule les meilleures performances de différents matériaux depuis le premier transistor réalisé en 1986 jusqu'à aujourd'hui. Ce tableau est une mise à jour de celui établi par Dimitrakopoulos [178]. Lorsqu'un matériau n'est plus cité c'est que de meilleures mobilités n'ont plus été établies depuis l'année de référence. Ce tableau permet d'avoir rapidement un aperçu des matériaux les plus performants. Toutefois, il convient de relativiser la comparaison de certaines performances. En effet, tous les paramètres ne sont pas mesurés dans les mêmes conditions, sous vide ou sous air, à la température ambiante ou à des températures plus élevées, à différentes tensions de grille. Les conditions de mesures sont importantes car comme nous le verrons dans le chapitre consacré aux transistors organiques, la mobilité augmente avec la tension de grille et avec la température [179]. D'autre part, le

rapport des courants Ion/Ioff n'est pas toujours relevé aux mêmes tensions de grille. En effet, comme nous le précisons dans le principe de fonctionnement du transistor, l'état bloqué n'est dû qu'à la faible conductivité du matériau et le courant est rarement bloqué à une tension de grille de 0V [180]. Ainsi, certains travaux peuvent rapporter le courant passant à une tension de plus de 50 V et l'état bloqué à -50 V [143]. Il n'en demeure pas moins vrai que certains matériaux se détachent par leurs bonnes performances. Ainsi, parmi les petites molécules le pentacène et le D6HT offrent les meilleures mobilités et rapports de courant alors que dans le cas des polymères seuls les polythiophènes, particulièrement le P3HT, permettent d'atteindre des performances comparables.

Année	Matériau	Mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Rapport Ion/Ioff	TECHNIQUE DE DEPOT	Référence
1986	Polythiophene	10^{-5}	Non Rapporté (NR)	En solution (electrochimique)	[17]
1988	Polyacetylene	10^{-4}	N R	solution	[201]
	Phtalocyanine	10^{-3}		Evaporation	[181]
	P3HT	10^{-4}		solution	[146]
1989	P3AT	10^{-3}	NR	solution	[182]
	α -sexithiophène	10^{-3}	NR	Evaporation	[20]
1990	Pc2Lu	$2 \cdot 10^{-4}$	NR	Evaporation	[183]
	Pc2Tm	$1,4 \cdot 10^{-3}$			
1992	α -sexithiophène	0,027	NR	Evaporation	[184]
	Pentacène	$2 \cdot 10^{-3}$	NR	Evaporation	[184]
1993	DH6T	0,03	NR	Evaporation	[125]
	PTV	0,22 (jamais reproduit)	NR	solution	[203]
	C60/C70	10^{-4}	NR	Evaporation	[185]
1994	DH6T	0,06	NR	Evaporation	[216]
	TCNQ	$3 \cdot 10^{-5}$	450	Evaporation	[186]

1995	α -sexithiophène	0,03	$>10^6$	Evaporation	[127]
	C60	0,08	10^6	Evaporation	[160]
		0,3	22		
1996	Pentacène	0,038	140	Evaporation	[143]
		0,062	10^8	Evaporation	[187]
	Phthalocyanine	0,02	2.10^5	Evaporation	[169]
	P3HT	0,045	340	Solution	[147]
	TCNNQ	0,003	8	Evaporation	[188]
	NTCDI	10^{-4}	10^2		
	NTCDA	3.10^{-3}	10^3		
1997	Pentacène	1,5	10^8	Evaporation	[145]
	DH6T	0,13	$>10^4$	Evaporation	[130]
	Bis(dithienothiophène)	0,05	10^8	Evaporation	[189]
	PTCDA	$10^{-4} - 10^{-5}$	NR	Evaporation	[190]
1998	P3HT	0,1	$>10^6$	Solution	[152]
	DH4T	0,23	NR	Evaporation	[191]
	Dihexyl-anthradithiophène	0,15	NR	Evaporation	[192]
	F16CuPc	0,03	5.10^{-4}	Evaporation	[193]
2000	DH5T	0,1	NR	Solution	[194]
	Pentacène	2,4	10^8	Evaporation	[195]
	NTCDI-C8F	0,06	10^5	Evaporation	[196]
	DHF-6T	0,02	10^5	Evaporation	[163]
2001	P3HT	0,2	NR	Solution	[197]
2002	Pentacène	3	NR	Evaporation	[198]
2003	Pentacène	4,8	$2,3.10^6$	Evaporation	[142]

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des différents matériaux les plus communément utilisés dans la littérature. Les lignes grises correspondent à des matériaux de type n et la mobilité rapportée est celle des électrons.

Un point commun à l'obtention de bons transistors organiques, quelque soit le matériau utilisé, est l'arrangement de la couche déposée. C'est cet ordre qui, par un meilleur

alignement des chaînes et un meilleur recouvrement des orbitales pi, va influencer le plus la mobilité des charges dans un matériau. Remarquons que si le traitement de l'interface isolant – semi-conducteur organique influe sur l'arrangement de la couche de semi-conducteur [152, 158], le choix et la maîtrise de la technique de dépôt sont cruciaux.

1.3.2.3 Les techniques de réalisation

La réalisation d'un transistor en microélectronique inorganique est en général basée sur un wafer de silicium. Le procédé d'élaboration débute par l'implantation (ou diffusion) du drain et de la source dans le substrat, s'en suit la croissance de l'oxyde de grille puis la métallisation des électrodes. Comme nous l'avons vu, le transistor organique a une structure inversée dans laquelle la grille est réalisée avant le dépôt de la couche active, lieu de la conduction, qui sera le plus souvent la dernière étape du procédé.

La plupart des études publiées font état de transistors pour lesquels seul le canal est en matériau organique. Les OTFT sont classiquement constitués par un substrat de silicium fortement dopé qui fait office de métal de grille sur lequel on fait croître un oxyde de silicium qui sera l'isolant de grille du transistor (les électrodes de drain et de source en or sont alors la dernière étape avant le dépôt de la couche active). L'avantage de s'appuyer sur une base en silicium est la possibilité d'utiliser les technologies classiques de la microélectronique qui sont mieux maîtrisées et qui offrent la possibilité de réduire les dimensions. Toutefois, ce type d'architecture n'est qu'une étape dans la maîtrise de la fabrication d'un transistor tout organique. Il est évident que les applications de la microélectronique organique nécessitent d'avoir des composants tout organique.

Cependant, il reste que l'étape la plus critique qui va nous intéresser en premier lieu est celle du dépôt de la couche de semi-conducteur organique qui va constituer le canal de conduction du transistor. Nous nous intéresserons plus particulièrement au dépôt de cette couche active dans la configuration bottom contact. Nous avons, en effet, déjà mentionné que cette configuration était la plus utilisée. Néanmoins, notons que dans les deux cas, top contact, bottom contact les techniques de dépôt de la couche semi-conductrice sont les mêmes. La différence se situe dans la technique de dépôt des électrodes que nous avons déjà évoquée.

Dans un second temps nous aborderons la réalisation des autres étapes de l'élaboration d'un transistor tout organique, l'oxyde de grille et les électrodes.

La réalisation des différentes étapes qui jalonnent l'élaboration d'un transistor organique sont évidemment cruciales pour les performances du composant. Le choix des différentes

techniques de réalisation va surtout dépendre des matériaux utilisés comme couche active et de leur facilité de mise en œuvre.

a) L'électropolymérisation.

Nous avons déjà évoqué cette technique au sujet du dopage des polymères conducteurs. Elle permet de doper un matériau au cours de sa synthèse. L'électropolymérisation fut aussi une des premières méthodes utilisée pour la croissance de la couche active sur un transistor organique [16, 17]. Bien que la possibilité de doper le polymère soit un avantage, cette technique possède beaucoup de défauts pour la réalisation de transistors organiques. D'une part, la croissance de la couche organique ne peut se faire que sur un support conducteur. Ceci oblige à faire croître la couche dans un premier temps sur les électrodes drain et source avant de compléter la couche par une croissance latérale. Par conséquent, les films déposés par cette technique sont très désordonnés et offrent une mauvaise qualité d'interface semi-conducteur – isolant. D'autre part, les polymères déposés par cette technique sont obtenus sous leur forme conductrice oxydée et nécessitent d'être réduits par électrochimie pour devenir semi-conducteurs. Cette nouvelle étape va ajouter au désordre de la couche. Toutes ces raisons font que cette technique n'est plus guère utilisée aujourd'hui.

b) Tournette.

Une des meilleures et des plus utilisées méthodes pour le dépôt de polymères est le dépôt par centrifugation réalisé à la tournette. Cette technique peut coûteuse permet lorsqu'elle est bien maîtrisée de déposer des couches homogènes de polymère sur des surfaces relativement importante tout en contrôlant l'épaisseur du film obtenu. Cette technique de dépôt implique que le polymère soit soluble hors les chaînes conjuguées présente une rigidité suffisante pour empêcher leur mise en solution. Le problème peut être résolu soit par le greffage de groupement fonctionnel (par exemple des chaînes alkyl) ayant pour but de faciliter l'interaction polymère – solvant sur la chaîne du polymère [199, 200], soit par la réalisation de copolymères dont l'un est conjugué et l'autre est soluble dans les solvants organiques [201, 202, 203]. Notons qu'il est nécessaire après le dépôt d'évaporer le solvant, soit par un recuit thermique, soit par mise sous vide. Cette technique simple à mettre en œuvre est principalement utilisée pour le dépôt des polymères peut être utilisée avec moins de réussite pour le dépôt de petites molécules [204].

c) Dépôt sous vide

La méthode qui semble la plus adaptée au dépôt de petites molécules est celle du dépôt par évaporation sous vide. En effet, la centrifugation nécessite une certaine viscosité, difficile à obtenir avec des solutions à partir de petites molécules, alors que le dépôt par évaporation leur est totalement adapté. Les avantages de cette technique sont :

- La possibilité de bien contrôler l'épaisseur du film.
- L'obtention de films très purs.
- Par contrôle du taux de déposition et de la température du substrat, cette technique permet d'atteindre un ordre très important dans la couche organique réalisée.

En fait, c'est cette technique qui est utilisée dans l'élaboration des transistors qui ont conduit aux meilleures performances en terme de mobilité car elle permet d'obtenir de bons cristaux de pentacène [142]. Toutefois, cette technique nécessite une mise au point compliquée et difficile pour obtenir de si bonnes performances, elle requiert un équipement plus coûteux que le dépôt à la tournette. L'autre inconvénient du dépôt par évaporation sous vide est la limitation de la taille des surfaces couvertes.

d) Langmuir- Blodgett Technique (LB)

Cette technique permet, elle aussi, de déposer des films de petites molécules très organisés. Elle est basée sur le principe qu'une goutte d'huile, molécule amphiphile (c'est à dire, possédant une extrémité hydrophile (fonction acide) et une extrémité hydrophobe (chaîne carbonée)) déposée sur une surface statique d'eau, s'étale jusqu'à former un film monomoléculaire. Ce film peut, moyennant quelques précautions, ensuite être récupéré et déposé sur un support. Cette méthode permet d'obtenir des films très minces, dont l'épaisseur est précisément contrôlée (superposition de couches moléculaires) et dont la structure est hautement ordonnée. Des études montrant des transistors réalisés à partir de cette technique ont déjà été menées [205 - 68]. Les premières études portaient sur un mélange de poly(3-hexylthiophène) et d'acide arachidique [206, 207]. Bien évidemment la présence de l'acide isolante en quantité suffisante pour permettre la constitution du film et son transfert sur un substrat de transistor a un effet néfaste sur la mobilité qui varie entre 10^{-4} et 10^{-7} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ dans le cas de multicouches. Une étude montre la possibilité de réaliser une couche stable de poly(3-hexylthiophène) par la technique LB en évitant les longues chaînes d'acide, grâce à une surface hydrophobe[208]. Les mobilité atteintes dans ce cas sont de l'ordre de 3.10^{-3} $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 2.10^{-2} $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Toutefois, si elle permet d'obtenir de bonnes mobilités, cette

technique s'avère très contraignante car elle n'est applicable que pour des molécules amphiphiles et nécessite donc de modifier la structure des matériaux classiquement utilisés pour associer leurs fonctions de conduction à des fonctions qui les rendent amphiphiles [209] et ce, au détriment de la mobilité.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la plupart des études sur les transistors organiques s'appuient sur un composant élaboré à partir d'un wafer de silicium dont les électrodes sont en métal (généralement de l'or) et l'isolant de grille est constitué d'oxyde de silicium. Finalement, seule la couche active est organique. Une telle structure présente un intérêt dans l'étude des phénomènes de conduction mais doit seulement constituer une première étape vers la réalisation d'un transistor tout organique. En dépit de quoi, ce type de transistor perdrait tous les avantages de la technologie organique c'est à dire, le faible coût de réalisation et la flexibilité du support.

1.3.2.4 Vers un transistor tout organique

Les transistors organiques ne peuvent concurrencer en terme de rapidité les MOSFET silicium, ils sont cependant très intéressants pour des application faibles coûts, grandes surfaces et souples. Dans ce sens, de nombreuses études ont conduit à la réalisation de transistors et de circuits intégrés sur supports souples et rigides ayant des performances suffisantes pour certaines applications comme des matrices actives d'écrans ou des capteurs chimiques. Ces composants, ont été élaborés en utilisant les techniques traditionnelles de la microélectronique classique, la photolithographie, gravure sèche et humide et lift-off. Dans une perspective de faibles coûts et de réalisation à grande échelle sur support souple il est nécessaire de mettre en œuvre de techniques de réalisation moins onéreuses et compatibles avec des matériaux organiques tout en conservant de bonnes performances. Ainsi, depuis plusieurs années de nouvelles techniques telles que l'impression par jet d'encre ou le micro contact printing sont étudiées comme alternative aux techniques classiques de la microélectronique telles que la photolithographie et le dépôt par évaporation sous vide pour la réalisation des électrodes et de la couche active des transistors organiques.

Si la couche active a été la première étape dans la réalisation de transistors tout organique, le diélectrique de grille est aussi un point critique dans la réussite du transistor. Il a une grande importance sur l'arrangement de la couche active donc sur les performances du composant [210, 211]. Cette couche doit être d'un point de vue technologique, processable à faible

température à partir d'une solution et sa réalisation doit être compatible avec la couche active du transistor (solvant et interface), avoir une faible rugosité et être stable à l'air. D'un point de vue électrique, il doit avoir une tension de claquage la plus importante possible, une densité de pièges faible en surface et une grande pureté. Plusieurs matériaux organiques ont été utilisés comme couche isolante de grille, on peut citer l'organosilsesquioxane [212], le polyvinylphenol (PVP) [111, 174, 213], le polyvinylphenol (PVP) [214] ou le PMMA [215], le polyester ou encore les polyimides [215].

La première étude sur des transistors tout organique réalisés avec ce type de techniques fait état d'un transistor dont les électrodes de grille, de drain et de source sont réalisées par sérigraphie à partir d'encre conducteurs à base de graphite [216]. La couche active organique en DH6T était déposée par évaporation sous vide. La mobilité mesurée à partir de ces transistors était de 0,06 et un rapport I_{on}/I_{off} de 10 avec un oxyde de grille en polyester. Finalement, seules les électrodes sont réellement réalisées par impression. L'étape suivante a consisté à réaliser un transistor complet par ce type de techniques à partir d'un substrat de polyester couvert d'ITO [217]. Dans cette étude, des laboratoires Bells, toutes les couches, isolant de grille en polyimide, couche active en P3AT et électrodes en encre conductrice, sont réalisées par impression à travers un masque métallique. Gelink et al. a reporté un transistor tout organique (diélectrique et couche active déposées par centrifugation et contacts à partir d'encre de polymère conducteur) atteignant une mobilité de 0,01 et un rapport de courant de 10^3 . Siringhaus a utilisé l'impression par jet d'encre avec des polymères conducteurs (mettre lesquels) pour définir les électrodes d'un transistor organique sur un support en verre [174]. Il a ainsi réalisé un circuit inverseur avec une longueur de canal de 5 μm . Cette longueur est, en fait, atteignable grâce à l'utilisation d'une couche isolante de polyimide photolithographiée pour améliorer la précision de cette technique. En effet, la précision de ce type de technique est classiquement de quelques dizaines de microns.

D'autres méthodes d'élaboration adaptées aux transistors tout organique ont été développées telles que la nano-impression [218], l'impression par nanotransfert [219, 220] et l'impression par transfert thermique qui a permis de réaliser un transistor ayant une mobilité de 0,3 et une matrice souple de 5000 transistors [221]. Le microcontact printing a aussi été utilisé pour réaliser des transistors organiques [222]. Les travaux impliquent généralement l'utilisation d'électrodes en métal [223, 224], les transistors ne sont pas tout organique conservent tout de même des propriétés de flexibilité. Notons que de bonnes performances sur un support souple (PEN) et sur une feuille de papier ont été atteintes pour un transistor avec une couche de

diélectrique de grille en polyvinylphenol (PVP) et une couche active en pentacène [225]. La mobilité et le rapport I_{on}/I_{off} reportés sont respectivement de 0,3 et de 10^6 . Ces performances sont les meilleures atteintes pour un transistor souple à oxyde organique. Cependant on peut s'interroger sur la possibilité de l'utilisation de cette technique dans la réalisation de surfaces importantes.

Finalement, la technologie idéale permettrait de réaliser des composants sur des surfaces importantes, sur support souple et à faible coût. Tout cela en conservant une certaine précision car la longueur de canal d'un OTFT doit être au maximum de quelques dizaines de microns pour conserver une vitesse de fonctionnement et un courant de sortie raisonnables. L'idée d'une telle technique qui permettrait une fabrication industrielle efficace a été donnée par Bao [226]. Certains travaux utilisant cette technique ont déjà été conduits avec du P3OT menant à des valeurs de $7.10^{-5} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour la mobilité et de 31 pour le rapport I_{on}/I_{off} [227].

1.4 Conclusion du 1^{er} chapitre

Ce travail de thèse se situe dans le contexte particulier de l'ouverture d'un nouveau champ de recherche au sein du LAAS, il s'agissait en effet de démontrer la faisabilité de composants électroniques organiques au sein d'une salle blanche dédiée à la microélectronique classique. Ainsi, la connaissance de la microélectronique organique et de ses nombreuses particularités n'était pas très développée. Le premier chapitre avait pour but de donner les principes généraux des caractéristiques des matériaux organiques conducteurs et de donner un aperçu du principe de conduction dans ces solides. Enfin, nous avons abordé le fonctionnement et l'état de l'art des deux principaux composants de base de la microélectronique, les diodes et les transistors. De cette première partie, nous pouvons déjà extraire quelques paramètres qui seront développés dans les chapitres suivants. Les modèles de conduction et d'injection et de déplacement des charges dans les composants microélectroniques organiques sont encore étudiés et développés aujourd'hui. Parallèlement aux études théoriques beaucoup de travaux ont permis l'essor des composants électroniques organiques et l'amélioration de leurs performances. Ainsi, les diodes électroluminescentes organiques sont aujourd'hui utilisées dans des objets commerciaux et les transistors à base de matériaux organiques atteignent des performances suffisantes permettant d'entrevoir leur utilisation dans de nombreuses applications commerciales. Deux points critiques se sont déjà dégagés pour le bon fonctionnement de ces composants. La pureté et la maîtrise de la synthèse des matériaux organiques sont les premières étapes importantes, la précision des techniques de réalisation des couches de matériaux actifs et le traitement des interfaces tiennent aussi un rôle important. Notons que l'encapsulation de ces matériaux est impérative tant leurs caractéristiques et leurs propriétés peuvent évoluer avec leur environnement.

Dernièrement on peut remarquer (tableau 1) que les performances, en matière de mobilité notamment, des matériaux organiques ont tendance à se stabiliser. En effet, les mobilités atteintes aujourd'hui sont suffisantes pour concurrencer le transistor à base de Si amorphe dans les applications faibles coûts. Ainsi, ces dernières années les efforts les plus importants sont faits pour développer des composants tout organique et flexibles. L'accent est mis sur le développement de technologies originales d'élaboration des composants à faible coût pour de grandes surfaces.

-
- [1] Y. Kaminorz, *mstnews S/03*, pp 4-6, Août 2003
- [2] A Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* 1953, 50, 261
- [3] A Bernanose, *J. Chim. Phys.* 1955, 52, 396
- [4] A Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* 1955, 52, 509
- [5] E. Guerne, R. Fernandez, *US Patent 3 172 862*, 1965
- [6] M. Pope, H. Kallman, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* 1963, 38,2042
- [7] W. Helfrich and W.G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, 14, 229 (1965)
- [8] J. Dresner, *RCA Rev.*, 30, 322 (1969)
- [9] N. V. Vityuk and V. V. Mikho, *Soc. Phys. Semicond.*, 6, 1479 (1973)
- [10] D.J. Berets, D. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, (1968), 823
- [11] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098 (1977)
- [12] W. P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 42, (1979), 1698
- [13] J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, *Phys. Rev.B.*, 26 (10), (1982), 5843
- [14] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986), 183
- [15] C. W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1987), 913
- [16] A. Tsumura, H. Koezuka, S. Tsunoda and T. Ando, *Chem. Lett.* (1986), 863.
- [17] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 49, (1986), 1210
- [18] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synthetic Metal* 18, 699 (1987)
- [19] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Synthetic Metal* 25, 11 (1988)
- [20] G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. Xu and F. Garnier, *Solid State Commun.* 72, 381 (1989)
- [21] F. Garnier, G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.* 2, 592 (1990)
- [22] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R.H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, 347, 539 (1990).
- [23] A. Moliton, « Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants », Springer, (2003)
- [24] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 69 (1995), 85
- [25] R. S. Kholman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995), 773
- [26] J.-L. Ciprelli, C. Clarisse, D. Delabouglise, *Synth. Met.*, 217-222, (1995)

-
- [27] N. Embale, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, "Poly(N-alkyl 3,6 carbazolène) : Electrosynthèse, caractérisation et propriétés à l'état neutre et à l'état dopé », Université Paris-Nord (1992).
- [28] C. Le Hue, C. Moreau, A. Moliton, B. Guille et G. Froyer, *Synth. Met.*, Vol 55-57 (1993), 4906-4911.
- [29] A. Moliton, B. Lucas, C. Moreau, R. H. Friend et B. François, *Phyl. Mag. B*, 69, (1994), 1155-1171
- [30] J.L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985), 309
- [31] D. Betho, A. Laghdir and C. Jouanin, *Phys. Rev B*, Vol 38-17 (1988), 12531 - 12539
- [32] F. Genoud, M. Guglielmi, N. Nechtschein, E. Genies, M. Salmon, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985), 118
- [33] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys. Rev. B*, 30 (1984), 1023
- [34] S. Roth, H. Bleier and W. Pukacki, *Chem Soc.*, Vol 88 (1989), 223-233
- [35] K. Lee, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 9191, 2002, 1-4
- [36] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, **120** (1960), 745
- [37] N. F. Mott and E. A. David, *Electronic in Non Crystallin Materials*, Oxford University Press, Oxford (1979)
- [38] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of doped Semiconductors*, Springer, Heidelberg (1984)
- [39] J. P. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P. A. Albouy, M. Laridjani, E. J. Oh, Y. Min, A. G. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro A. J Epstein, *Synth. Met.*, **65** (1994), 131
- [40] J. P. Pouget, C. H. Hsu, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69** (1995), 119
- [41] P. Sheng, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972), 34
- [42] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 5196
- [43] P. J. Hamer et al., *Phil. Mag. B*, 73 (2), 367-382, (1996).
- [44] S. Hayachi, K. Kaneto, K. Yoshino, *Solid State Comm.*, 61 (4), 249-251, (1987)
- [45] S. Archambeau, « Etude des propriétés de films minces de cristaux liquides discotiques pour la conversion photovoltaïque organique », Thèse de l'Université Paul Sabatier, (2004)
- [46] P. F. Van Hutten, V. V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Synt. Metals*, 122 (2001) 83-86
- [47] S. Park, T.U. Kampen, T. Kachel, P. Bressler, W. Braun, D.R.T. Zahn, *Appl. Surf. Sci.*, 190 (2002) 376–381
- [48] I.G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn, *Organic Electronics*, 1 (2000) 5-13

-
- [49] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.* 11, (1999) 605-625
- [50] C. Shen, A. Kahn, *Organic electronics*, 2 (2001) 89-95
- [51] I.G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, A. Kahn, *Appl. Surf. Sci.*, 166 (2000) 354–362
- [52] K. Seki, N. Hayashi, H. Oji, E. Ito, Y. Ouchi, H. Ishii, *Thin Solid Films*, 393 (2001) 298-303
- [53] I. Séguy, *Diodes électroluminescentes organiques*, thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, (2001)
- [54] A. K. Mahapatro and S. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (25), 4880, (2002)
- [55] E. I.Haskel, A. Curioni, W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1151 (1997)
- [56] J. Kovac, L. Peternai, O. Lengyel, *Thin Solid Films*, 433, pp 22–26, (2003)
- [57] V. I. Adamovich et al., *Organics Electronics*, 4, pp 77-87, (2003)
- [58] H. Mu, H. Shen, D. Klotzkin, *Solid-State Electronics*, 48 (2004) 2085–2088
- [59] H.H. Fong, K.C. Lun, S.K. So, *Chem. Phys. Lett.*, 353, p 407, (2002)
- [60] E.W. Forsythe, M.A. Abkowitz, Y. Gao, *J. Phys. Chem. B*, 104, p 3948, (2000)
- [61] C. H. Chen, J. Shi, and C. W. Tang, *Macromol. Symp.*, 1, 125, (1997)
- [62] S. Tanaka, T. Iso, Y. Doke, *Chem. Comm.*, 2063 (1997)
- [63] I. K. Yakushchenko et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1783, (1999)
- [64] Y. Shirota, Y. Kuwabara, and H. Inada, *Appl. Phys.*, 65, p 807, (1994)
- [65] M. Thellakkat et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, p 1693, (1999)
- [66] C.W. Ko, Y.T. Tao, *Synth. Met.* 126, 37, (2002).
- [67] W.J. Lee, Y.K. Fang, H.-C. Chiang, S.F. Ting, S.F. Chen, W.R. Chang, C.Y. Lin, T.Y. Lin, J.-J. Ho, *Solid-State Electronics*, 47, pp 1127–1130, (2003)
- [68] C. Y. Kwong et al., *Materials Science and Engineering B*, 116, pp 75–81, (2005)
- [69] M. B. Casu et al., *Synth. Met.*, 124, pp 70-81, (2001)
- [70] F.-I. Wu et al. *Synth. Met.* 148, pp133–139, (2005).
- [71] K. L. Tong, S.K. So,., H.F. Ng, L.M. Leung, M.Y. Yeung, C.F. Lo, *Synth. Met.*, 147, pp 199–203, (2004)
- [72] J. Kalinowski, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32, p 179, (1999).
- [73] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, C.H. Chen, *J. Appl. Phys.*, 65, 3610,(1989).
- [74] H.H. Sung et al., *Current Applied Physics*, 5, pp 345–347, (2005)
- [75] D.-H. Hwang et al., *Current Applied Physics*, 5, pp 244–248, (2005)
- [76] X. Y. Jiang et al., *Synth. Met.*, 129, pp 9-13, (2002)
- [77] J. Kido, Y. Iizumi, *Appl. Phys. Lett.*, 73, p 2721, (1998).

- [78] S.T. Lee, Y.M. Wang, X.Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.*, 74, p 670, (1999).
- [79] T. P. Nguyen, P. Molinie, P. Destruel, Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices vol 10. Organic and polymer-based light emitting diodes, edited by H. Sing Nalwa, (San Diego: Academic press), pp. 3-42, 2001.
- [80] H. Aziz, Z.D. Popovic, N.X. Hu, A.M. Hor, G. Xu, *Science*, 283, p 1900, (1999).
- [81] E.W. Forsythe, M.A. Abkowitz, Y. Gao, *J. Phys. Chem. B*, 104, p 3948, (2000).
- [82] Q. G. Zeng, Z. J. Ding, X. Ju, Z. M. Zhang, *European Polymer Journal*, 41, p 743, (2005)
- [83] T. P. Nguyen, P. Le Rendu, N. N. Dinh, M. Fourmigué, C. Mézière, *Synth. Metal.*, 138, p 229, (2003)
- [84] Y. Yang, A. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 64, p 1245, (1994).
- [85] L. Groenendaal et al., *Adv. Mater.*, 12, p 481, (2000).
- [86] R. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, *Polymer diodes, Physics World*, pp. 35-40, (Juin 1999).
- [87] R. Friend, R. Gymer, A. Holmes, J. Burroughes, R. Marks, C. Taliani, D. Bradley, D. Dos Santos, J. Bredas, M. Logdlund, W. Salaneck, *Nature*, 397, p 121, (1999).
- [88] V. Saxena, V. Shirodkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, p 1050, (2001).
- [89] P. Le Barny, C. M. Bouché-Wietzke, G. Vériot, *Techniques de l'Ingénieur*, E-1830, (2000)
- [90] T. Tsutsui, K. Fujita, *Adv. Mater.* 14 (2002) 949.
- [91] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, L. S. McCarty, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 65, p 2922, (1994)
- [92] X. Gong, M.R. Robinson, J.C. Ostrowski, D. Moses, G.C. Bazan, A.J. Heeger, *Adv. Mater.*, 14, p 581, (2002).
- [93] C. Adachi, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 90, p 5048., (2001)
- [94] A.J. Heeger et al., *Adv. Mater.*, 14, p 581, (2002).
- [95] T. Tsutsui, K. Fujita, *Adv. Mater.*, 14, p 949, (2002).
- [96] Vi-En Choong et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33, p 760, (2000)
- [97] Proceedings of the 2000 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, *Synth. Met*, 119-121, p. 1-1905, (2001).
- [98] J. R. Sheats et al., *Science*, 273, p. 884-888, (1996)
- [99] H. Suzuki, *Adv. Mater*, 8, p. 657-659, (1996)
- [100] B.W. D'Andrade et al, *Adv. Mater.*, 14, p. 147-150, (2002).

- [101] C.H. Kim, J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.*, 80, p 2201, (2002).
- [102] A. Marletta, D. Goncalves, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria, F.E.G. Guimaraes, *Synth. Met.*, 119, p 207, (2001).
- [103] A. Andreev et al., *Adv. Mater.*, 12, p 629, (2000).
- [104] A. Andreev et al., *Synth. Met.*, 121, p 1379, (2001).
- [105] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.*, 72, p 519, (1998).
- [106] R. F. Service, *Science*, 279, p 1135, (1998)
- [107] Granlund, T., et al., *Advanced materials*, 12, No. 4, pp. 269-273, (2000).
- [108] Y. H. Kim, S. K. Park, D. G. Moon, W. K. Kim, J. I. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43 (6A), pp 3605-3608, (2004)
- [109] B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H. E. Katz, A. J. Lovinger, Z. Bao, *Appl. phys. Lett.*, 2001, 78, 2229.
- [110] L. Torsi, M. C. Tanese, N. Cioffi, M. C. Gallazzi, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, *Sensors and Actuators B*, 98, 204-207, (2004)
- [111] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73, 108.
- [112] R. Wisnieff, *Nature* **394**, 225 (1998).
- [113] B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, *Nature* **394**, 253 (1998).
- [114] N. K. Sheridan, U.S. Patent 4,126,854, 1978.
- [115] P. K. Weimer, *Proc. IRE* 1962, 50, 1462
- [116] M. Shur, *Physics of Semiconductor Devices*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1990, pp 437-446.
- [117] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Maseo, *IBM J. Res. & Dev.*, 45 (1), pp 11-27, (2001)
- [118] A. R. Brown et al., *Synth. Met.*, 88, 37-55, (1997)
- [119] L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, T. Bleve-Zacheo, *Solid State Elec.*, 45, 1479, (2001)
- [120] G. Horowitz, *Adv. Mater.*, 1998, 10, n° 5, pp 365-377
- [121] Y. Ohmori, H. Takahashi, K. Muro, M. Uchida, T. Kawai, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30, 610.
- [122] K. Yoshino, K. Muro, M. Onoda, Y. Ohmori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31, 646.
- [123] K. Yoshino, H. Takahashi, K. Muro, Y. Ohmori, *Jpn. Appl. Phys.*, 1991, 70, 5035.

-
- [124] H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano, H. Sakati, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58, 1500
- [125] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 8716
- [126] B. Servet and al., *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1809.
- [127] A. Dodabalpur, L. Torsi, H. E. Katz, *Science*, 1995, 268, 270
- [128] A. Dodabalpur, A. J. Lovinger, H. E. Katz, R. Ruel, D. D. Davis, K. W. Baldwin, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 2247.
- [129] H. E. Katz, A. Dodabalpur, L. Torsi, D. Elder, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 2238.
- [130] C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, F. Graham, S. Hegde, S. Purushothaman, *Synth. Met.*, 1998, 92, 47
- [131] H. E. Katz, A. Dodabalpur, L. Torsi, D. Elder, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 2235.
- [132] R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nassakh, M. Constant, F. Garnier, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 557
- [133] R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Garnier, A. Arce-Brouchet, L. Laigre, A. Elkasmi, F. Demanze, F. Kouki, *Adv. Mater.*, 1997, 9, 557.
- [134] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yasser, P. Lang, F. Demanze, J. L. Fave, F. Garnier, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1337
- [135] G. Horowitz, F. Garnier, A. Yasser, R. Hajlaoui, F. Kouki, *Adv. Mater.*, 1996, 8, 52
- [136] N. Karf, J. Marktanner, R. Stehle, W. Warta, *Synth. Met.*, 1991, 42, 2473
- [137] H. E. Katz, W. Li, A. J. Lovinger, J. G. Laquindanum, *Synth. Met.*, 102, 897, (1999).
- [138] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. E. Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, F. Provasoli, *Chem. Mater.*, 10, 3334, (1998).
- [139] A. R. Brown, A. Pomp, C. M. Hart, D. M. Deleeuw, *Science*, 270, 972, (1995).
- [140] A. R. Brown, A. Pomp, D. M. de Leeuw, D. B. M. Klaassen, E. E. Havinga, P. Herwig, K. Müllen, *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 2136.
- [141] A. J. Salih, J. M. Marshall, J. M. Maud, *Phil. Mag. Lett.*, 75, 169, (1997).
- [142] T. W. Kelley, D. V. Muires, Paul, F. Baude, T. P. Smith, T. D. Jones, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2003, 771, L6.5.1
- [143] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.*, (1996), 80, 2501
- [144] J. H. Schon, C. Kloc, B. Batlogg, *Org. Electron.* (2000), 1, 57
- [145] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.*, 1997, 18, 606.

-
- [146] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganäs, *Appl. phys. Lett.*, 53 (3), 195 (1988).
- [147] Z. Bao, A. Dodabalpur, A. J. Lovinger, *Appl. phys. Lett.*, 69 (26), 4108 (1996).
- [148] T. –A. Chen, X. Wu and R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 233 (1995)
- [149] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, *Synth. Met.*, 119, 245 (2001)
- [150] R. D. McCullough, S. Tristan-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 4910 (1993)
- [151] S. A. Chen, J. M. Ni, *Macromolecules* 25, 6081 (1992)
- [152] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, 280, 1741 (1998)
- [153] G. Wang, J. Swensen, D. Moses and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, 93, 6137 (2003)
- [154] K. Kaneto, W. Y. Lim, W. Takashima, T. Endo and M. Rikukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, L872 (2000)
- [155] S. Nagamatsu, N. Tanigaki, Y. Yoshida, W. Takashima, K. Yase, K. Kaneto, *Synt. Metals*, 137 (2003) 923–924
- [156] E. Johansson, S. Larsson, *Synth. Met.*, 144, 183-191, (2004)
- [157] H. Sirringhaus and al., *Nature*, 1999, 401, 685
- [158] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Synth. Met.*, 102, 857 (1999)
- [159] A. Dodabalpur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindanum, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Katz, J. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (2), 142 (1998)
- [160] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 121, (1995)
- [161] S. R. Forrest, M. Kaplan, P. H. Schmidt, Trouver l'original voir si 2?
- [162] T. Kanbara, K. Shibata, S. Fujiki, Y. Kubozono, S. Kashino, T. Urisu, M. Sakai, A. Fujiwara, R. Kumashiro, K. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.*, 379 (2003) 223–229
- [163] A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 4547, (2000).
- [164] I. H. Campbell, J. D. Kress, R. L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov, J. P. Ferraris, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 3528, (1997)
- [165] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 662, (1998)
- [166] D. D. Eley, *Nature*, 162, 819, (1948)
- [167] R. Madru, G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Martrot, J. J. André, J. Simon, R. Even, *Chem. Phys. Lett.*, (1988), 145, 343.
- [168] C. Clarisse, M. T. Riou, *J. Appl. Phys.*, 69, 3324 (1991)

- [169] Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 3066, (1996)
- [170] K. Xiao, Y. Q. Liu, G. Yu, D. B. Zhu, *Synth. Met.*, 137, 991-992, (2003)
- [171] S. H. Kim et al., *Optical Materials*, 21, 439-44, (2002)3
- [172] K. Pichler, C. P. Jarrett, R. H. Friend, B. Ratier, A. Moliton, *J. Appl. Phys.*, , 77, 3523, (1995)
- [173] S. Schneider, G. Paasch, S. Pohlmann, H. -H. Hörhold, R. Stockmann, *Solid State Elec.*, 44, (2000), 845-853
- [174] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science*, 290, 2123 (2000)
- [175] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (3) 406 (2000)
- [176] H. Meng, Z. Bao, A. J. Lovinger, B. C. Wang, A. M. Mujsce, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 9214, (2001)
- [177] J. Veres, S. Ogier, S. Leeming, B. Brown and D. Cupertino, *Mater. Soc. Symp. Proc.*, 708 (2002)
- [178] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malefant, *Adv. Mater.*, 14 (2), 99 (2002)
- [179] L. Burgi, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2913. (2002)
- [180] E. J. Meijer et al., *Appl. Phys. Lett.*, 80, 3838 (2002)
- [181] C. Clarisse, M. T. Riou, M. Gauneau, M. Le Contellec, *Electron. Lett.*, 24, 674, (1988).
- [182] J. Paloheimo, E. Punkka, H. Stubb, P. Kuivalainen, Lower Dimensional Systems and Molecular Devices, *Proceedings of NATO ASI*, (1989).
- [183] G. Guillaud, M. Al Sadound, M. Maitrot, *Chem. Phys. Lett.*, 167, 503, (1990).
- [184] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *Synth. Met.*, 51, 419, (1992).
- [185] J. Kastner, J. Paloheimo, H. Kuzmany, in *Solid State Sciences*, Springer, New York, pp. 521-515, (1993).
- [186] A. R. Brown, D. M. de Leeuw, E. J. Lous, E. E. Havinga, *Synth. Met.*, 66, 257, (1994).
- [187] Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, 54th Annual Device Research Conference Digest, p. 80, (1996).
- [188] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11 331, (1996).
- [189] H. Sirringhaus, R. H. Friend, X. C. Li, S. C. Moratti, A. B. Holmes, N. Feeder, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 3871, (1997).

-
- [190] J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T. M. Miller, M. Galvin, M. Berggren, H. E. Katz, *J. Appl. Phys.*, 81, 6804, (1997).
- [191] H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. G. Laquindanum, *Chem. Mater.*, 10, 457, (1998).
- [192] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 664, (1998).
- [193] Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 207, (1998).
- [194] H. E. Katz, J. G. Laquindanum, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.*, 10, 633, (1998).
- [195] J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Org. Electron.*, 1, 57, (2000).
- [196] H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7787, (2000).
- [197] A. Ullmann et al., *Materials Research Society Symposium Proceeding*, vol. 665, pp 265-270, (2001)
- [198] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, *Technical Digest of IEDM*, 557, (2002)
- [199] Z. Xie, M. S. A. Abdou, X. Lu, M. J. Deen, S. Holdcroft, *Can. J. Phys.*, 70, 1171, (1992)
- [200] M. Willander, A. Assadi, C. Svensson, *Synth. Met.*, 57, 4099, (1993)
- [201] J. H. Burroughes, C. A. Jones, R. H. Friend, *Nature*, 335, 137, (1988).
- [202] J. H. Burroughes, R. H. Friend, Allen, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 22, 956, (1989)
- [203] H. Fuchigami, A. Tsumura, H. Koezuka, *Appl. phys. Lett.*, 63, 1372, (1993).
- [204] H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano, H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1500, (1991)
- [205] W. Hu, Y. Liu, Y. Xu, S. Liu, S. Zhou, D. Zhu, *Synt. Metal.*, 104, 19-26, (1999)
- [206] J. Paloheimo, P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1157, (1990).
- [207] J. Paloheimo, H. Stubb, P. Yli-Lahti, P. Dyreklev, O. Inganäs, *Thin. Solid. Films.*, 210/211, 283, (1992).
- [208] G. Xu, Z. Bao, and J. T. Groves, *Langmuir* 16, 1834, (2000)
- [209] T. Bjornholm and al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 120, 7643, (1998)
- [210] J. Veres, S. Ogier, S. Leeming, D. Cupertino and S. Mohialdin Khaffaf, *Adv. Funct. Mater.*, 13 (3), pp 199-204, (2003)
- [211] Z. Bao, J. A. Rogers, H. E. Katz., *J. Mater. Chem.*, 9, 1895 (1999)
- [212] Z. Bao, V. Kuck, J. A. Rogers, M. A. Paczkowski, *Adv. Funct. Mater.*, 12, 526, (2002)
- [213] T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Thin Solid Film*, 438 – 439, pp 279 – 287, (2003)

- [214] U. Zschieschang, H. Klauk, M. Halik, G. Schmid, C. Dehm, *Adv. Mater.*, 15 (14), (2003)
- [215] C. Dimitrakopoulos et al., *Synth. Met.*, 92, 47-52, (1998)
- [216] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science*, 265, 1684, (1994)
- [217] Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, J. Lovinger, *Chem. Mater.*, 9, 1299, (1997)
- [218] M. D. Austin, S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 4431, (2002)
- [219] Y. -L. Loo, R. Willett, K. W. Baldwin, J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 562, (2002)
- [220] J. Zaumseil, T. Someya, Z. Bao, Y. -L. Loo, R. Cirelli, J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 793, (2003).
- [221] G. B. Blanchet, Y. -L. Loo, J. A. Rogers, F. Gao, C. R. Fincher, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 463, (2003).
- [222] J. A. Rogers, Z. Bao, A. Dodabalapur, A. Makhija, *IEEE Electron Device Lett.*, 21, 100, (2000).
- [223] P. Mach, S. J. Rodriguez, R. Nortrup, P. Wiltzius, J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3592, (2001)
- [224] P. M. Morgan, W. K. Ng, L. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3097, (2002)
- [225] G. Schmid, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, C. Dehm, *mstnews S/03*, pp 19-21, Aout 2003.
- [226] Z. Bao, *Adv. Mater.*, 12 (3), (2000).
- [227] M. Burghart, G. Liemann, G. Klink, K. Bock, *3rd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (Polytronic)*, Montreux (Suisse), pp 287-293, (2003)

Chapitre 2 – Les diodes organiques et le P3OT

Modèles théoriques de caractérisation des diodes organiques

Les composants réalisés et leur caractérisation

Conclusion du chapitre 2

2.1 Introduction

Si le domaine de l'électronique organique a déjà débouché sur les premiers produits commerciaux, et si les paramètres contrôlant les performances de ces systèmes sont pour la plupart identifiés, il n'en reste pas moins que de nombreuses propriétés font encore l'objet de recherches [1]. En effet, la compréhension des caractéristiques $I(V)$ des diodes organiques et plus précisément l'injection des charges aux interfaces entre les électrodes métalliques et les matériaux organiques sont encore en cours d'études. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de modèle unique permettant d'interpréter les résultats obtenus. Il est difficile de décrire les modèles de transport et d'injection des charges autrement qu'au cas par cas. On comprend aisément que le succès commercial de l'électronique organique dépendra de l'avancée des recherches en matière de compréhension des phénomènes d'injection et de transport des charges dans les composants organiques.

Dans le cas particulier des diodes électroluminescentes le dopage des matériaux doit être banni car les centres dopants agissent comme des centres d'extinction de la luminescence. Aussi, les matériaux organiques utilisés dans ces composants, sont plutôt de type isolant. Ainsi, les modèles de conduction utilisés sont ceux des films minces isolants entre deux électrodes métalliques.

Ce chapitre présente les différents mécanismes d'injection aux interfaces et le transport électronique envisageables dans ce type de films. Nous verrons que les caractéristiques courant – tension sont interprétées soit par des mécanismes d'injection aux électrodes (émission tunnel et Schottky) soit par des modèles dans lesquels, le courant dépend de son écoulement dans le volume du matériau (courant limité par charge d'espace). Une fois, les différents modèles exposés, nous présenterons les différentes structures réalisées au LAAS. Nous interpréterons, ensuite, les caractéristiques de nos diodes à base de P3OT.

2.2 Les modèles théoriques :

2.2.1 Le courant limité aux interfaces :

Lorsque l'électrode constitue un contact redresseur trois mécanismes peuvent contrôler l'injection des porteurs, l'émission par effet tunnel et l'émission thermoïonique ou effet Schottky qui sont les plus courants. Nous pouvons aussi citer le modèle de Kalinowski [2, 3] qui est peut utilisé dans la littérature et que nous n'aborderons pas ici. Nous verrons que le mécanisme prépondérant dépend de la valeur du champ appliqué.

2.2.1.1 Effet Tunnel :

La théorie de l'effet tunnel introduite d'abord par Frenkel [4] et développée ensuite par Strattons et Simons [5] permet de modéliser la conduction électronique à travers un film mince intercalé entre deux électrodes métalliques. Elle s'applique aux barrières de potentiel de formes quelconques et dans une large gamme de polarisation. En effet, la quantité de porteurs traversant la barrière de potentiel par unité de temps, ne dépend que de la forme de celle-ci et du nombre de places disponibles dans la bande de conduction du matériau. A fort champ, la forme de la barrière de potentiel vue par les porteurs devient triangulaire et très étroite (figure 1).

Dans ce cas, l'injection par effet tunnel est régit par l'équation de Fowler-Nordheim [6] dans laquelle la densité de courant, J , en fonction du champ électrique, F s'exprime ainsi :

$$J = \frac{q^3}{8\pi\hbar\phi_r} F^2 \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2} \phi_r^{3/2}}{3\hbar q F}\right) \quad (\text{II.1})$$

avec \hbar : constante de Planck, $\hbar = h/2\pi$

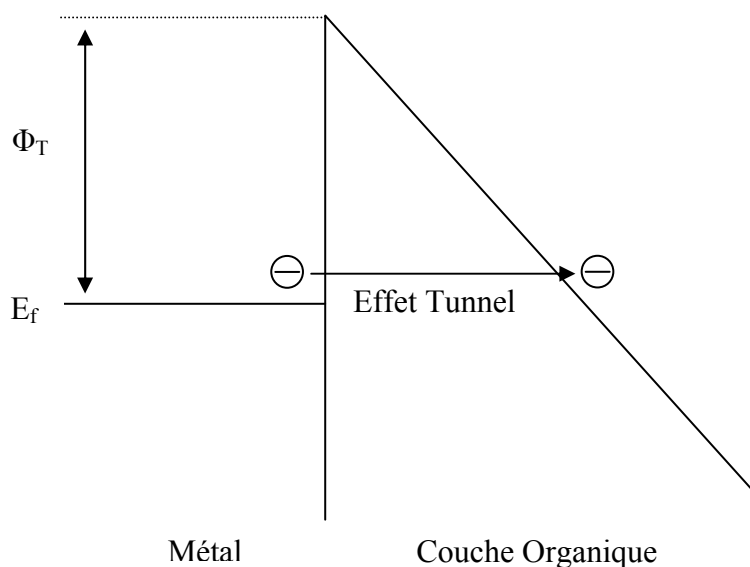
m^* : masse effective de la charge

q : charge de l'électron

Φ_T : barrière de potentiel (eV)

Le mécanisme d'injection de type Fowler-Nordheim peut être mis en évidence par la courbe $\log(J/F^2)$ en fonction de $1/F$ qui doit être linéaire si ce mécanisme est prédominant. La pente du tracé permet alors de déduire la valeur de Φ_T .

Ce mécanisme d'injection a déjà été observé dans des DELO [7, 8] par Parker qui a pu ainsi vérifier l'accord théorie - pratique de la valeur des hauteurs de barrières dans le MEH-PPV.



- Fig. 1 : Représentation schématique de l'injection d'une charge par effet tunnel de l'électrode métallique vers la couche organique.

2.2.1.2 Emission Thermoïonique :

La représentation de la barrière de potentiel à l'interface métal-isolant dans le diagramme de bande sous une forme triangulaire est approximative. En effet, ce type de représentation impliquerait un champ électrique infini à l'interface métal – isolant. On considère que la forme réelle de la barrière de potentiel peut être évaluée en tenant compte de l'effet de la force image (figure 2). Celle-ci représente l'attraction que subit un électron lorsqu'il quitte le métal pour atteindre la bande de conduction du matériau organique. Cet effet se traduit par un abaissement, $\Delta\Phi$, de la barrière d'injection [9]. La variation de $\Delta\Phi$ avec l'intensité du champ s'exprime par la relation :

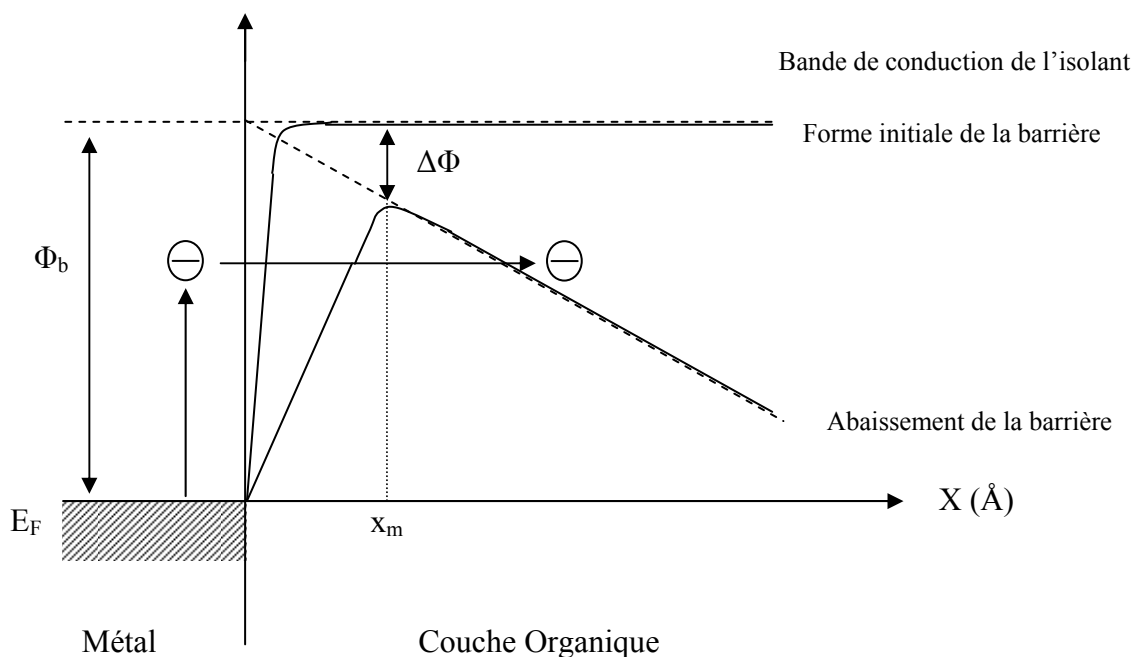
$$\Delta\phi(eV) = \left(\frac{q^3}{16\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2} F^{1/2} = \beta_{sc} F^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

avec ϵ : permittivité du matériau

β : constante de Schottky

La figure 2 illustre l'abaissement de la barrière de potentiel et la variation de la position de son maximum qui se trouve à présent à une distance x_m :

$$x_m = \left(\frac{q}{16\pi\epsilon\epsilon_0 F} \right)^{1/2} \quad (\text{II.3})$$



- Fig. 2 : Diagramme de bandes d'énergie d'une interface métal-isolant sans et avec abaissement de barrière sous l'effet d'un champ électrique.

Lorsqu'à l'interface métal/semi-conducteur, les porteurs de charges possèdent une énergie suffisante, ces derniers peuvent être injectés au dessus de la barrière de potentiel dans la bande de conduction du matériau organique. La densité de courant n'obéit pas à la loi de Richardson classique :

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_b}{kT}\right) \quad (\text{II.4})$$

mais à la loi de Richardson-Schottky [10] :

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_b - \Delta\phi}{kT}\right) \quad (\text{II.5})$$

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_b}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_{sc} F^{1/2}}{kT}\right) \quad (\text{II.6})$$

avec A^* : Constante de Richardson-Schottky, $A^* = 1,6 \cdot 10^6 \text{ A.cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$

T : Température

Φ_b : barrière de potentiel (eV)

k : Constante de Boltzmann.

A température constante, le tracé de $\log(J) = f(\sqrt{F})$ est en théorie linéaire si le mécanisme de Richardson - Schottky est dominant.

2.2.2 Courant limité par la charge d'espace :

Ce type de courant se produit lorsque le contact considéré est ohmique. Dans ce cas, l'amplitude du courant n'est plus contrôlée par les mécanismes d'injection mais par le volume du matériau. Ce modèle de conduction a été relevé de nombreuses fois dans les diodes électroluminescentes organiques [11, 12, 13]. D'un point de vue théorique, il a été décrit précisément par Mott et Gunney [14] ainsi que par Rose [15]. Dans ce type de conduction, la caractéristique courant-tension est représentative de la distribution des pièges dans le matériau étudié. Nous verrons que les courbes quelque soit la distribution des pièges laissent apparaître plusieurs transitions et que la densité de courant évolue en fonction du champ appliqué.

2.2.2.1 A faible tension de polarisation : V

Les caractéristiques $J(V)$ présentent généralement aux basses tensions une caractéristique linéaire, la conduction est ohmique. Les porteurs activés par le champ électrique appliqué à la structure sont des charges qui existaient à l'équilibre. La densité de courant qui traverse le matériau est donnée par la loi d'Ohm :

$$J_{ohm} = qn_0\mu\frac{V}{d} \quad (\text{II.7})$$

avec n_0 : densité d'électrons à l'équilibre

μ : mobilité des porteurs

d : épaisseur du matériau

2.2.2.2 Pour des tensions moyennes :

Dans cette gamme de tensions, l'allure de la caractéristique est représentative de la présence possible de pièges dans la couche organique et de leur distribution énergétique dans la bande interdite.

a) Cas d'un matériau sans pièges :

Lorsque le matériau ne comporte pas de pièges, la densité de courant suit la loi de Child :

$$J_{sp} = \frac{9}{8}\epsilon\mu\frac{V^2}{d^3} \quad (\text{II.8})$$

La tension correspondant à la transition entre le régime ohmique est le régime de charge d'espace s'obtient en égalisant les expressions (II.7) et (II.8), on obtient alors :

$$V_{\Omega-CH} = \frac{9}{8}\frac{qn_0d^2}{\epsilon} \quad (\text{II.9})$$

b) Cas d'un matériaux avec pièges :

La présence de pièges dans la couche organique entraîne une diminution du nombre de porteurs libres dans le volume, ainsi, pour une tension appliquée la densité de courant est abaissée. La densité de courant va alors dépendre de la distribution des pièges

✓ Pour des pièges peu profonds :

Si les pièges sont localisés à proximité de la bande de conduction, la densité de courant reste proche de celle obtenue par la loi de child :

$$J_{p1} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{II.10})$$

Dans cette équation θ représente la fraction de porteurs libres et $\mu\theta$ exprime la mobilité effective des porteurs en présence de pièges. La valeur de θ est déterminée par la distribution en énergie de ces derniers, la variation spatiale de cette distribution ne sont pas prise en compte.

✓ Pièges plus profonds :

Lorsque les pièges sont plus profonds et répartis dans la bande interdite, la densité de courant ne varie plus de façon quadratique en fonction de la tension appliquée. Dans le cas des pièges plus profonds, on peut considérer plusieurs types de distributions énergétiques, distribution gaussienne ou exponentielle [16, 17] par exemple. Nous nous limiterons ici à l'exemple de la distribution exponentielle. La densité des pièges est donnée par l'expression :

$$n \approx \exp\left(-\frac{E}{kT_c}\right) \quad (\text{II.11})$$

avec E : énergie d'un porteur piégé repérée par rapport au bas de la bande de conduction

kT_c : énergie caractérisant la distribution des pièges.

Dans ce type distribution, les pièges se remplissent progressivement et les nouvelles charges se répartissent de plus en plus vers les états libres, la mobilité effective croît selon une loi en puissance avec V . Dans ces conditions, la relation entre la densité de courant et la tension peut s'écrire :

$$J_{ppe} \approx V^{m+1} \quad \text{avec} \quad m \cong \frac{T_c}{T} \geq 1 \quad (\text{II.12})$$

Quelque soit la distribution des pièges, la transition entre le régime ohmique et celui de la charge d'espace intervient pour une tension V_t . Lorsque la tension augmente, au delà de cette valeur de transition, les pièges se remplissent progressivement jusqu'à ce que la caractéristique rejoigne celle d'un conduction sans piège (loi de Child) lorsque tous les pièges sont pleins. La tension correspondant à cette transition est VTFL (trap filled limit) est donnée par la relation :

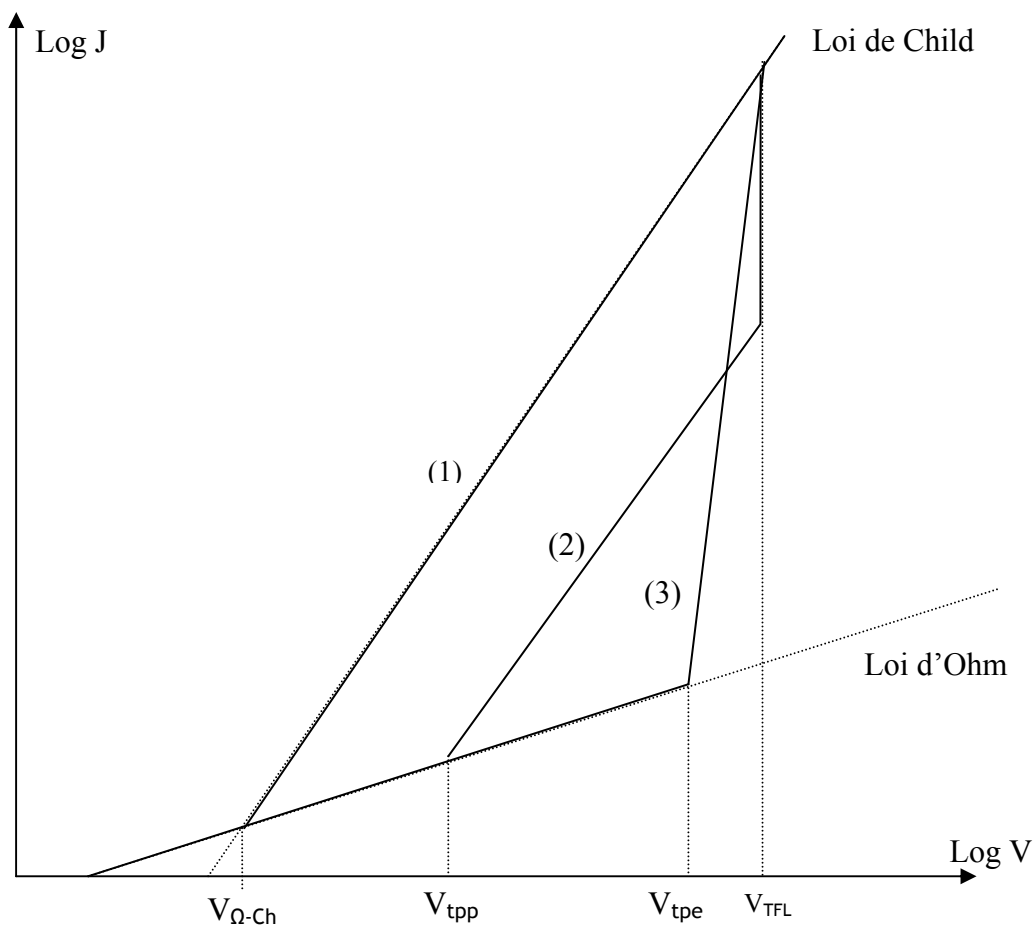
$$V_{TFL} = \frac{qNtd^2}{2\epsilon} \quad (\text{II.13})$$

avec N_t : Densité totale des pièges.

En résumé, l'évolution du courant limité par charge d'espace présente trois domaines représentés sur la figure 3 :

- Une évolution ohmique
- Une évolution avec participation des pièges (V_p)
- Une évolution après remplissage des pièges (Loi de Child)

Ce type de caractéristiques a été démontrée dans des DELOs mais on obtient généralement que les 2 premières zones de conduction, car la dégradation prématurée des dispositifs ne permet pas d'augmenter la tension appliquée jusqu'à VTFL.



- Fig. 3 : Caractéristiques courant-Tension en régime de charge d'espace pour un matériau organique (1) sans pièges, (2) avec des pièges peu profonds, (3) avec une distribution exponentielle en énergie des pièges [18]

2.2.2.3 Effet Poole-Frenkel

Ce modèle est lié à l'existence de pièges dans la couche organique. Lorsque l'on polarise le matériau, l'augmentation du champ électrique entraîne la libération des électrons piégés qui sont émis soit dans la bande de conduction, soit dans un piège voisin (effet Poole). Comme dans le cas de l'émission thermoïonique, les électrons doivent franchir une barrière de potentiel dont la forme dépend du champ électrique appliqué. L'expression du courant est donnée par la relation :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} F^{1/2}}{kT}\right) \quad (\text{II.14})$$

avec $\beta_{PF} = 2\beta_{SC}$

J_0 : densité de courant aux faibles champs.

On peut remarquer que cette loi de Poole-Frenkel est de la même forme que celle trouvée lors de l'émission Schottky. La différence de valeur de la constante β est due au fait que dans le cas de la loi de Poole-Frenkel c'est la force Coulombienne qui intervient alors que c'est la force image dans le cas dans l'émission Schottky. Par ailleurs, les deux mécanismes donnent lieu à une caractéristique linéaire pour le tracé de $\ln(J)$ en fonction de $F^{1/2}$. Il est cependant aisé de distinguer les deux phénomènes. En effet, l'émission thermoionique est un phénomène de conduction limité par l'injection, donc dépendant de la hauteur de barrière d'énergie à l'interface métal/semi-conducteur. En modifiant le métal d'électrode, c'est à dire en modifiant la hauteur de barrière, les caractéristiques $J(V)$ changent [18]. Dans le cas d'un effet Poole-Frenkel, c'est la variation de l'épaisseur des couches organiques qui provoque un changement de la caractéristique de la diode.

2.3 Choix du matériau

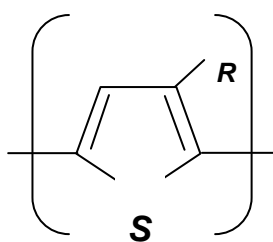
L'essor de l'électronique organique a souvent été guidé par l'élaboration de nouveaux matériaux ou l'adaptation de matériaux connus pour la réalisation de composants électroniques. En fait, les sciences des matériaux constituent jusqu'à présent le principal moteur des avancées dans le domaine de la microélectronique organique. Cependant l'amélioration de ces composants passe forcément par la connaissance et la maîtrise de la structure des composants en eux même et de leur principe de fonctionnement. Ainsi, la microélectronique joue un rôle important dans l'optimisation des composants et dans la modélisation de leur fonctionnement. Le LAAS qui possède une culture importante en microélectronique inorganique et qui offre l'accès à une salle blanche d'importance est un lieu intéressant pour l'étude des composants organiques. En ce sens, mon travail ne prétend pas permettre l'élaboration de composants organiques aux performances exceptionnelles mais plutôt d'être le premier pas vers le développement éventuel d'une activité plus importante dans le domaine de la microélectronique organique. Ainsi, le choix de notre matériau, comme expliqué ci-dessous, est plus guidé par la facilité de mise en oeuvre que par la recherche de la performance.

2.3.1 Le choix technologique :

Comme nous l'avons déjà précisé une condition nécessaire au développement de l'électronique organique réside dans le faible coût et la simplicité de réalisation des composants électroniques organiques. Ainsi, les méthodes d'élaboration de la couche active à partir de matériaux en solution sont les plus appropriées. Le choix du dépôt par centrifugation s'impose alors comme étant le moyen le plus adapté car peu coûteux et simples à mettre en oeuvre. Les polymères conducteurs, sont des matériaux généralement simples à solubiliser et pour lesquels la technique de dépôt à la tournette est, donc, le plus utilisée. Les petites molécules, de faibles masses moléculaires, peuvent, au contraire, être déposées par évaporation sous vide. C'est avec cette méthode qu'elles offrent les meilleures performances. Cette méthode, au delà de son coût et de sa difficulté de mise en œuvre, n'était pas utilisable au LAAS pour faire de l'évaporation de matériaux organiques. En effet, les bûches d'évaporation de la salle blanche sont tous réservés à une utilisation pour le dépôt de métaux appliqués à des technologies pointues à base de Silicium et de GaAs. Le dépôt d'un matériau organique entraînerait une pollution du bâti. En résumé notre choix s'est tourné vers l'utilisation d'un matériau soluble et déposable à la tournette, les polymères conducteurs se sont alors imposés.

2.3.2 Le choix du matériau : Le Poly(3-octylthiophène)

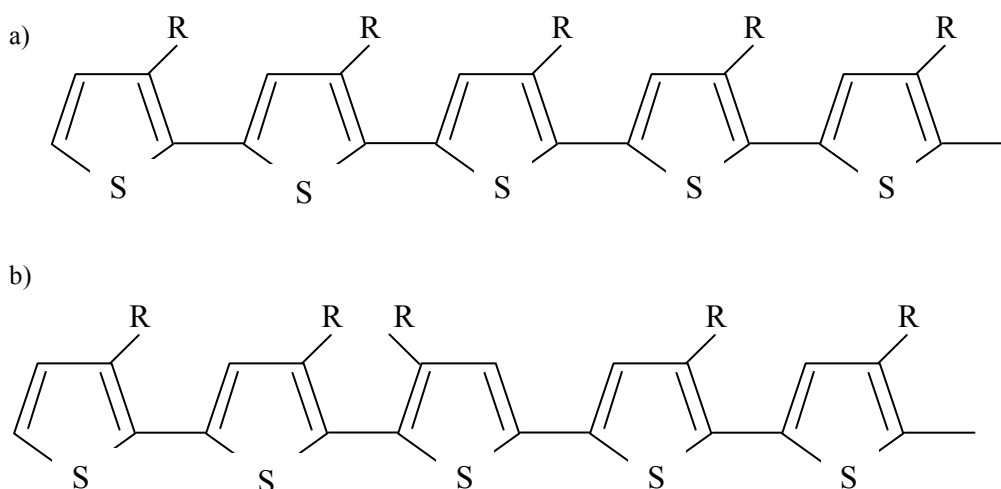
Si les contraintes technologiques nous imposent le choix d'un polymère, il s'agit alors de choisir la famille de polymères à utiliser. Comme l'atteste le tableau 1 du chapitre 1, la famille de polymères conducteurs la plus étudiée et la plus performante est celle des polythiophènes. Particulièrement le P3HT qui offre les meilleures mobilités ($0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et le meilleur rapport I_{on}/I_{off} (106). Le poly(3-octylthiophène), ou P3OT, est un polythiophène dont le radical est un octyle. Sa structure est représentée sur la figure 4. Les quelques travaux [19, 20, 21, 22, 23, 24] qui traitent de ce matériaux font état de mobilités plus faibles que celles du P3HT mais il reste un bon candidat compte tenu de ses propriétés électriques et photoniques intéressantes.



Le radical R est un alkyl de type C_nH_{2n+1} avec $n=8$

• Fig. 4 : Structure chimique du poly(3-octylthiophène)

Le polymère a été synthétisé par M. Delabouglise du Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI) selon la méthode de Mc Cullough [25]. Ceci permet de conférer à notre polymère conjugué une structure régio régulière. Ce type de structure indique que les groupements alkyles sont situés de manière régulière sur la macro molécule. Nous avons privilégié ce type de structure car elle est susceptible d'améliorer la conduction grâce à sa constitution ordonnée et régulière et la diminution de sa bande interdite [26, 27, 28]. La largeur de la bande interdite peut varier de 2eV dans le cas du P3OT regio random à 1,7 eV dans le cas de la structure régio régulière [29]. Ce type de structure est constituée uniquement de 3-alkylthiophènes de type « head to tail » (HT) par opposition à la structure régio random qui est constituée de 3-alkylthiophène de type HT et « head to head » (HH) agencés de manière aléatoire (figure 5).



• Fig. 5 : a) Structure régio régulière et b) régio random du P3OT.

Comme nous le précisons dans le chapitre 1, l'augmentation de la longueur des chaînes de polymère permet d'améliorer la mobilité des charges dans le matériau [30]. Ainsi, le P3OT synthétisé au Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI) possède des chaînes d'une longueur d'environ $n = 150$. Le tableau II.1 ci-dessous récapitule les principales caractéristiques de notre matériau.

Matériau	Longueur des chaînes	Température de Fusion	Eg (eV)	Affinité électronique (eV)
P3OT	150	190	1,7 [29]- 2,1 [20]	2,8 [31]

Tableau II.1 : Caractéristiques principales du P3OT

2.4 Les composants réalisés

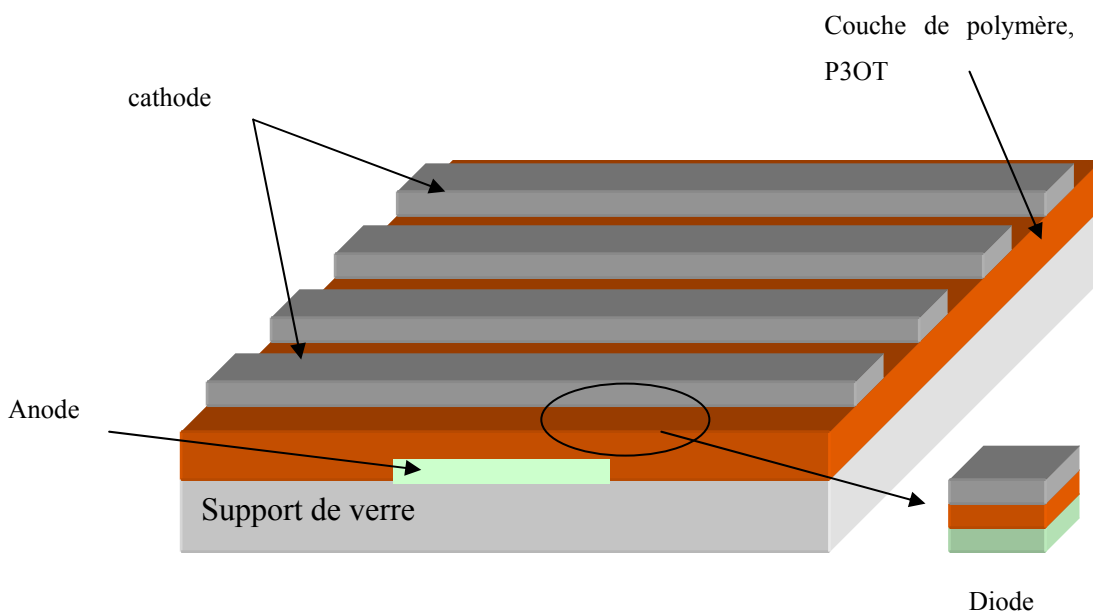
La réalisation de diodes électroluminescentes organiques a largement dépassé le stade de la recherche et se trouve aujourd'hui au stade de la commercialisation. Bien sûr, l'amélioration de ces composants fait toujours l'objet de travaux importants, sur la durée de vie des composants et sur la connaissance des phénomènes de conduction notamment. Le but de notre étude n'est pas de s'investir dans la réalisation et l'étude des diodes électroluminescentes organiques. Dans notre cas, l'élaboration des diodes ne représente qu'une étape vers l'élaboration des transistors organiques, un moyen de compléter la caractérisation de notre matériau par une étude de l'injection des charges. Il ne s'agit pas de travailler à l'amélioration des rendements lumineux et des niveaux d'injection dans les couches organiques. En effet, l'élaboration de diodes nous permettra de nous familiariser avec un des points critiques des composants organiques, les interfaces métaux / polymère, tout en développant des techniques de réalisation spécifiques aux matériaux organiques mais compatibles avec la microélectronique classique pratiquée au sein de la salle blanche du LAAS.

Dans cette perspective, nous avons choisi d'adopter une structure monocouche pour l'étude de la conduction dans notre matériau. En effet, cette structure, moins efficace en matière d'électroluminescence, est suffisante pour l'étude des phénomènes d'injection et l'appréhension de techniques de réalisation adaptées aux matériaux organiques. La structure de nos diodes est présentée sur la figure 4. La couche de polymère, lieu de la conduction, est

prise en sandwich entre les deux électrodes, l'anode et la cathode. Dans ce chapitre nous présenterons plusieurs types de structures en fonction de la technologie de réalisation et des matériaux utilisés en tant qu'électrodes. Le principe de la couche de polymère entre deux électrodes sera commun à toutes les structures, seuls les matériaux seront différents en fonction de l'étude que nous mènerons. Ainsi, nous décrirons l'étude de 3 structures différentes. En premier lieu nous aborderons les diodes schottky puis les structures dites ohmiques qui ne se différencient que par les métaux constituant les électrodes.

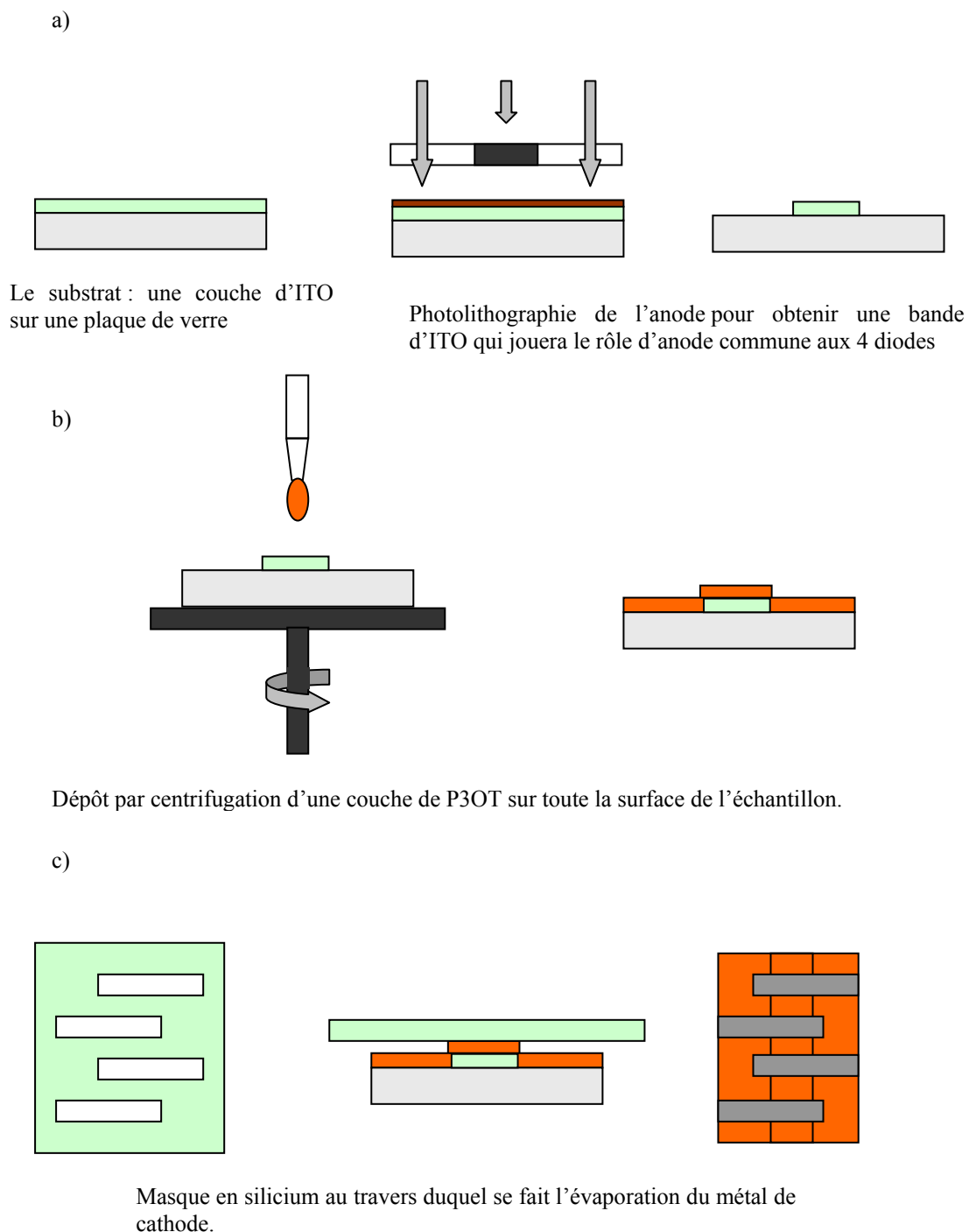
2.4.1 Les diodes organiques classiques : Mise au point du procédé technologique

La structure des diodes organiques réalisées au LAAS est donnée figure 6. Elles sont réalisées à partir d'un substrat de verre recouvert d'une couche conductrice d'ITO. Le substrat est un produit commercial acheté à la société Merck. Nous allons à présent, détailler les étapes successives de l'élaboration des diodes, la réalisation de l'anode, le dépôt de la couche de polymère et l'évaporation de la cathode.



• Fig. 6 : Structure des diodes monocouches réalisées au LAAS.

La figure 7 décrit les différentes étapes du procédé d'élaboration des diodes organiques réalisées au laboratoire.



- Fig. 7 : Représentation schématique des principales étapes d'élaboration des diodes organiques. a) photolithographie de l'anode en ITO, b) dépôt par centrifugation du P3OT et c) évaporation sous vide à travers un masque de silicium des anode.

2.4.1.1 Préparation de l'anode :

L'anode utilisée pour les diodes est l'ITO qui recouvre les supports de verre. L'épaisseur de la couche est d'environ 120 nm pour une résistance par carré de $14 \Omega/\square$.

L'ITO présent sur toute la surface du substrat est gravé afin d'obtenir une bande d'ITO de 30 mm de long pour 4 mm de large au centre du support qui formera l'anode commune à 4 diodes (voir figures 6 et 7). La gravure de l'ITO est réalisée par photolithographie classique. L'attaque de l'ITO se faisant par voie humide avec de l'acide chlorhydrique.

A la suite de la photogravure, l'ITO est nettoyé suivant deux étapes successives :

- Nettoyage dans un détergent pendant 20 min aux ultra-sons puis rinçage à l'eau déionisée.
- Rinçage acétone et eau déionisée puis séchage à l'azote.
- Nettoyage dans un bain $H_2O_2 + H_2SO_4$ pendant 2 minutes et séchage à l'azote.

Il a déjà été prouvé que les propriétés de l'ITO utilisé comme anode jouent un rôle important dans les performances des diodes [32, 33]. Si les propriétés physiques de l'ITO dépendent de la technique de dépôt [34], de nombreux travaux ont été menés pour étudier les modifications de la surface de l'ITO par des traitements thermiques [35], des traitements plasma [36] ou acide [37]. Ce type de traitement peut permettre d'améliorer les performances des DELOs [38]. Rappelons que nous ne souhaitons pas optimiser l'injection des porteurs dans la couche organique ou améliorer l'électroluminescence de notre composant, la structure monocouche en atteste.

Le choix de l'ITO est en général justifié dans le cas de la réalisation de diodes électroluminescente mais ne s'impose pas dans notre étude. Cependant, nous avons choisi d'utiliser ce matériau car il présente l'avantage d'avoir un travail de sortie très adapté à l'injection des trous dans la couche de polymère et il permet de nous consacrer à l'étude du contact cathode/polymère.

2.4.1.2 Elaboration de la couche de polymère :

Comme nous l'avons précisé ci-dessus, le poly(3-octylthiophène) est synthétisé selon la méthode de Mac Culloch au Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI). Il se présente sous forme de poudre qu'il s'agit de dissoudre pour qu'une fois mis en solution il puisse être déposé par centrifugation. Le P3OT est aisément soluble dans de nombreux solvants (Dichlorométhane, Tétrahydrofurane, Chloroforme ou Toluène) grâce à la présence des chaînes alkyles. Parmi les différents

solvants utilisables, nous avons opté pour le chloroforme qui permet d'obtenir des concentrations relativement élevées (30 g/L). Il présente une caractéristique importante, sa volatilité élevée. Sa pression d'évaporation à 20°C de 213 hPa ne pose cependant pas de difficultés particulières lors du dépôt par centrifugation. Toutefois, malgré sa pression d'évaporation élevée une mise sous vide est effectuée avant la métallisation de la cathode pour éliminer le solvant résiduel.

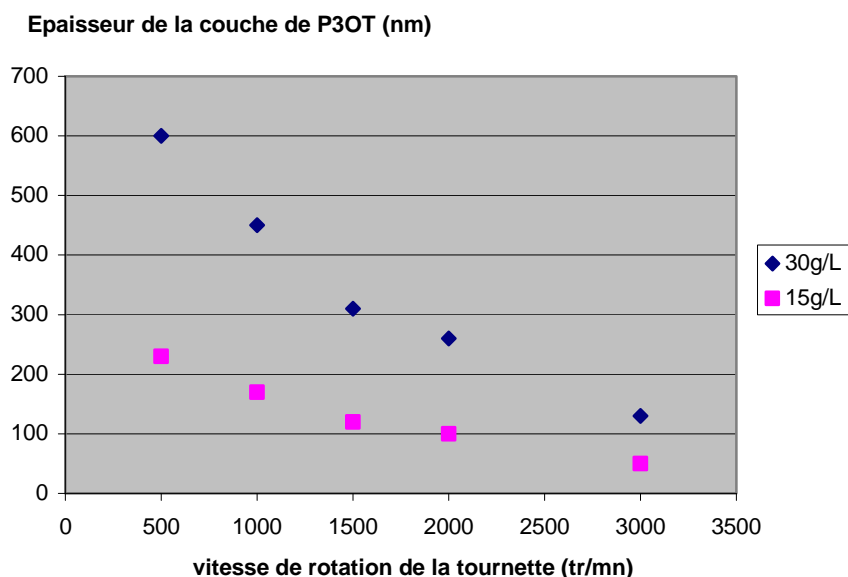
L'épaisseur de la couche déposée est de 600 nm pour une concentration de P3OT de 30g/L et pour les paramètres de dépôt à la tournette suivants :

Vitesse : 500 tr/min.

Accélération : 1000 tr/min/sec.

Temps : 30 sec.

La variation de la vitesse de rotation permet, bien sûr, de modifier l'épaisseur de la couche de polymère mais le paramètre le plus influent sur cette caractéristique est la concentration de la solution (figure 8). Notons que la solution est filtrée au moment du dépôt.



- Fig. 8 : Épaisseur du film de P3OT en fonction de la vitesse de rotation de la tournette pour deux concentrations de solution, 15g/L et 30g/L (P3OT/Chloroforme). L'accélération et le temps de rotation étant constant et respectivement égaux à 5000 tr/mn/sec et 30sec.

2.4.1.3 Dépôt de la cathode :

Le métal de cathode est déposé par évaporation sous vide à travers un masque de silicium. Le masque de silicium est un rectangle de 30 mm x 40 mm dans lequel sont percés 4 bandes de 5

mm de large qui formeront les quatre cathodes sur l'échantillon. Chaque intersection de ces cathodes avec l'anode en ITO forme une diode. Nous obtenons donc 4 diodes sur chaque échantillon (figures 6 et 7). Le métal choisi comme cathode est l'Al, il possède un travail de sortie de 4,28 eV et jouera le rôle d'injecteur d'électrons dans la couche organique compte tenu de son faible travail de sortie.

2.4.2 Les structures dites ohmiques :

Ces structures sont similaires aux diodes en terme de procédé d'élaboration. La structure finale est identique à celle des diodes présentées ci-dessus. La différence réside dans les métaux utilisés pour l'injection des charges. Contrairement au cas des diodes, nous utiliserons des métaux dont les travaux de sortie sont élevés pour les deux électrodes. En réalisant des structures du type ITO/P3OT/Au ou Au/P3OT/Au, nous considérerons que nous avons des structures dites ohmiques dans ce sens, qu'aucune des deux électrodes ne réalisera un contact schottky à l'interface métal/polymère. Si elles ne sont pas réellement ohmiques au sens de la microélectronique classique, nos structures présentent néanmoins des hauteurs de barrières faibles qui permettent ainsi d'étudier la conduction limitée par charge d'espace.

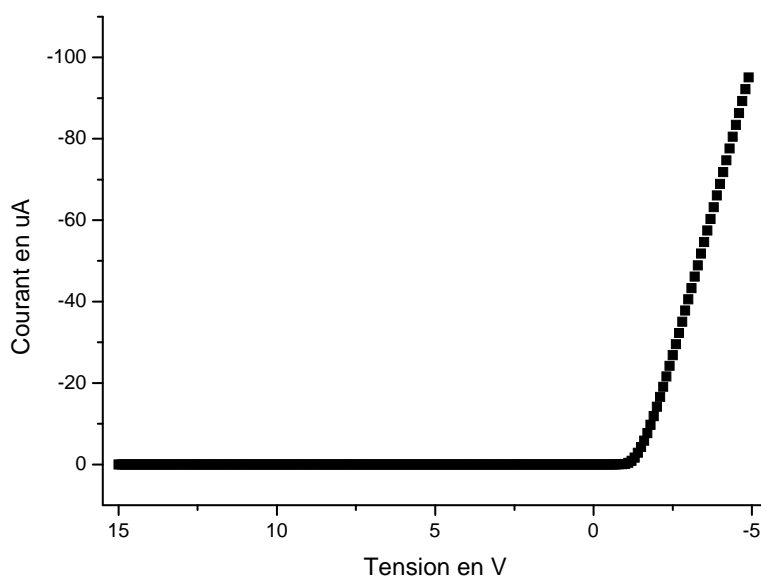
2.5 Caractérisation électrique des composants.

Tous les composants réalisés sont caractérisés à l'air et à la température ambiante. La caractérisation I(V) a été réalisée en utilisant le HP4155 qui permet de fixer la polarisation, de mesurer le courant et de contrôler les mesures en temps réel. La caractérisation C(V), a été réalisée en utilisant un impédance mètre HP4284 qui génère les signaux et mesure la capacité de la structure.

2.5.1 Caractérisation des diodes :

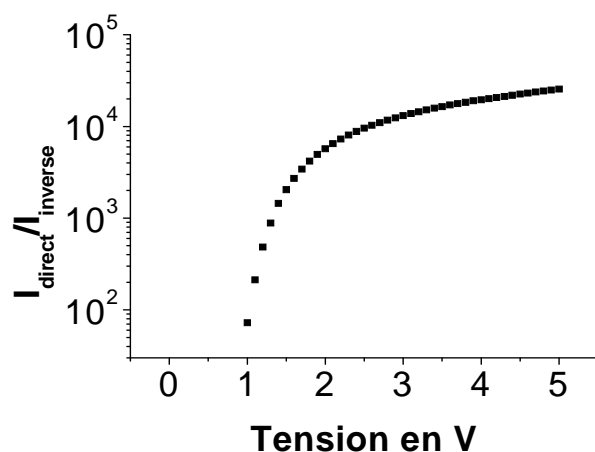
2.5.1.1 Caractérisation I(V)

La figure 9. montre le tracé I(V) d'une diode de structure ITO/P3OT/Al. Les tensions négatives correspondent à la polarisation directe dans la structure et sont appliquées sur la cathode en Al. La caractéristique I(V) met en évidence un comportement redresseur bien marqué et caractéristique de la diode. En polarisation inverse, le courant inverse est extrêmement faible. Il est représenté par une horizontale d'ordonnée 0.



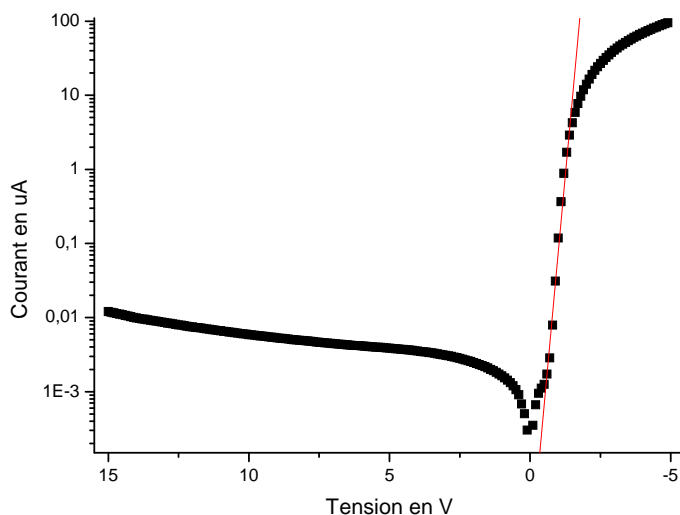
- Fig. 9 : Exemple de caractéristique I(V) d'une diode dont la cathode est en aluminium. La polarisation directe correspond à l'application de tensions négatives sur la cathode en Al

En polarisation directe, la caractéristique semble montrer une tension de seuil autour de 1V. Le courant croît ensuite en fonction de la tension selon une loi linéaire. Il nous est apparu intéressant, dans un premier temps, de mettre en évidence le rapport courant direct sur le courant inverse à différentes tensions. La figure 10 nous montre l'évolution de ce rapport. Les rapports obtenus pour une tension de 5V sont supérieurs à 10^4 .



- Fig. 10 : Evolution du rapport courant direct sur courant inverse en fonction de la tension.

Une meilleure analyse de la caractéristique I(V) peut être effectuée dans une représentation semi-logarithmique. La courbe $\text{Log}(I)$ en fonction de la tension est donnée sur la figure 11.



- Fig. 11 : Représentation semi-logarithmique de la caractéristique I(V) d'une diode ITO/P3OT/Al. La variation linéaire dans la zone d'injection apparaît clairement sur ce

L'étude de la courbe en polarisation directe, nous montre une évolution du courant en exponentielle de la tension appliquée sur plus de trois décades de courant ($0,01 < I < 10 \mu A$)

La barrière formée par l'interface P3OT/Al semble être gouvernée par un contact Schottky. Si nous nous concentrons sur la partie de la courbe qui correspond à l'injection des porteurs à travers la barrière de potentiel, nous pouvons dire que l'expression du courant dans la structure peut se traduire par l'équation II.15 :

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad \text{II.15}$$

où :

$$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{q\phi_0}{kT}\right) \quad \text{II.16}$$

A : Constante de Richardson.

ϕ_0 : Hauteur de barrière métal semi-conducteur.

T : Température en Kelvin

n : Facteur d'idéalité.

La linéarisation effectuée sur la figure 11 à faible tension nous permet de déduire la valeur de J_s (ordonnée à l'origine) et de n à partir de la pente de la droite.

On obtient :

D'après la formule II.15 :

$$J_s = 2,82 \text{ pA}$$

$$n = 3,67$$

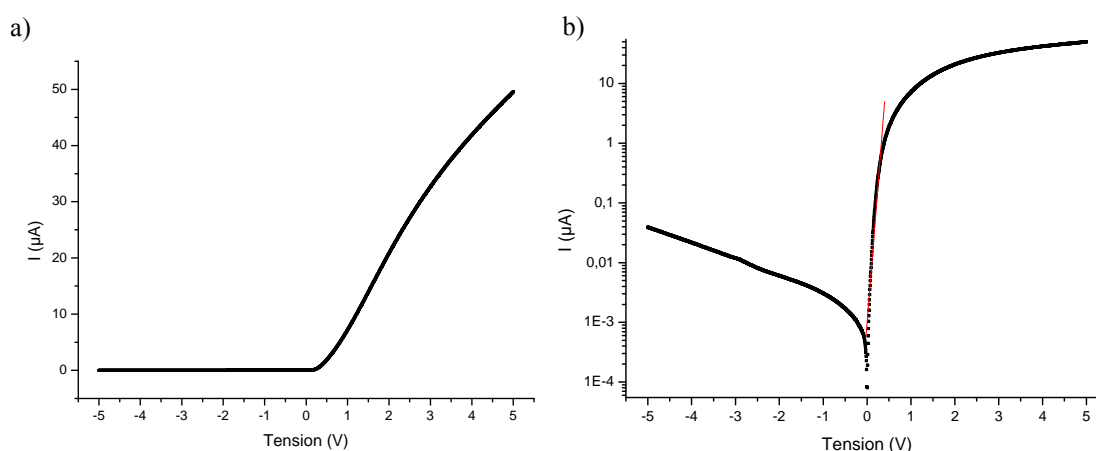
D'après la formule II.16 :

$$\phi_0 = 1,1 \text{ eV}$$

Le facteur d'idéalité équivalent à une diode classique est élevé par rapport à des diodes Schottky classiques ($n=1,1$) mais est comparable aux résultats cités dans la littérature pour des diodes à couches actives en polymère conducteur ($3 < n < 7$) [39]. Nous avons, ainsi, rapproché le comportement de notre diode de celui d'un contact Schottky d'une diode classique en silicium. Afin de vérifier le choix de ce comportement, nous avons voulu pousser notre étude en modifiant le métal de cathode.

2.5.1.2 Modification du métal de cathode :

Comme nous l'avons indiqué précédemment nous avons réalisé des diodes dont le métal de cathode est différent. La figure 12 présente la caractéristique I(V) dans le cas d'une cathode en nickel.



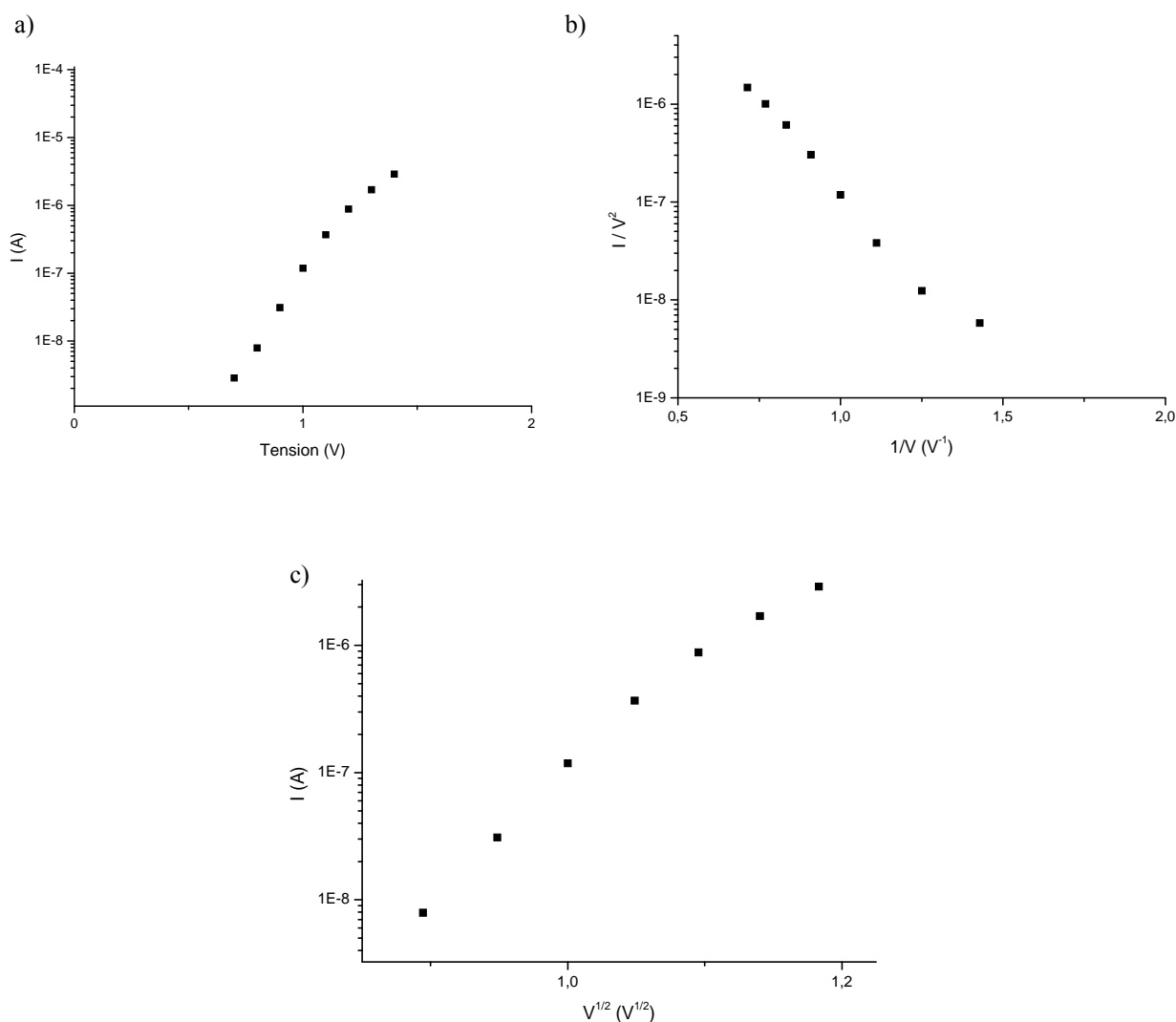
- Fig. 12 : Caractéristiques I(V) linéaire a) et semi-logarithmique b) d'une diode de structure ITO/P3OT/Al. La modification du métal de cathode ne modifie pas le comportement redresseur et la variation exponentielle du courant en fonction de la tension de la diode.

On note comme dans le cas d'une cathode en Al que le comportement redresseur de la diode est bien marqué. Toutefois la comparaison des tracés montre que le comportement redresseur est plus important dans le cas de la cathode en Al. Ceci est en accord avec la différence de hauteur de barrière dans le cas de l'Al dont le travail de sortie (4,12 eV) est plus faible que celui du Nickel (4,4eV).

2.5.1.3 Le mode d'injection

Les modèles utilisés généralement dans le cas des diodes organiques tel que l'injection par effet Fowler-Nordheim ou Richardson-Schottky sont adaptés à une interface métal-isolant. Les caractéristiques I(V) issues de nos diodes à base de P3OT semblent pouvoir être décrites par les équations Schottky classiques valables dans le cas d'une interface métal – semi-conducteur [39].

Toutefois, ce modèle a été choisit de manière arbitraire. Afin de vérifier l'effet des autres modèles sur la description des caractéristiques de notre matériau, nous avons tracé sur la figure 13, les courbes $\text{Log}(J/F^2)$ en fonction de $1/F$ (figure 13 b)) et $\text{Log}(J)$ en fonction de $F^{1/2}$ (figure 13 c)). Rappelons qu'un tracé linéaire pour ces courbes est représentatif d'un modèle d'injection par effet tunnel pour la première courbe et d'une émission thermoïonique pour la seconde. La figure 13 a) représente le tracé $\text{Log}(I)$ en fonction de V pour pouvoir comparer les modèles cités ci-dessus avec le modèle Schottky.



- Fig. 13 : Mise en évidence des différents modèles d'injection. Tracé $\text{Log}(I)$ en fonction de V a), $\text{Log}(I/V^2)$ en fonction de V^{-1} b) et finalement tracé $\text{Log}(I)$ en fonction de $V^{1/2}$ c). Le tracé a) est représentatif d'une injection selon le modèle schottky classique, le b) d'une injection par effet tunnel et le c) est tracé dans le plan de Richardson-Schottky.

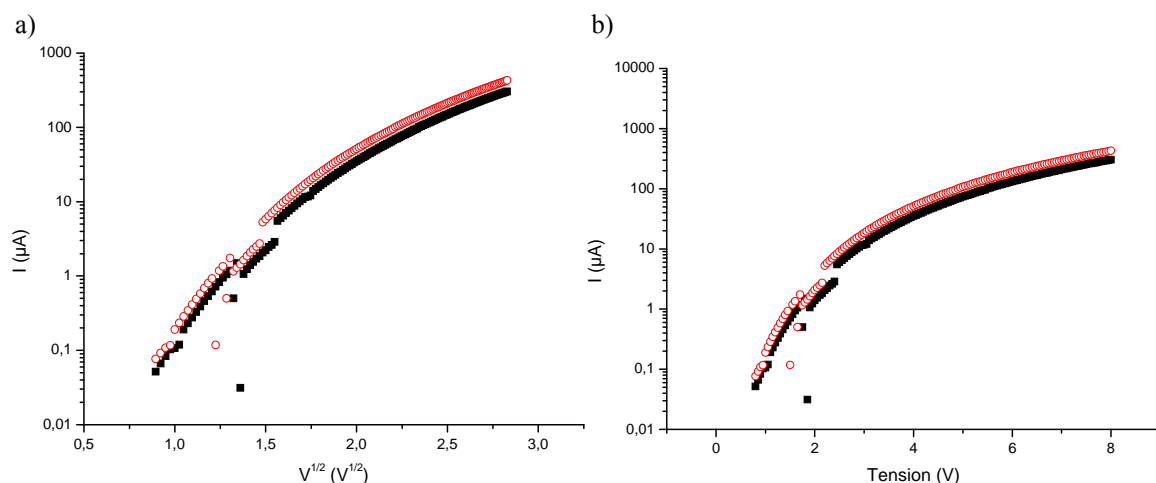
Ces courbes représentées sur la figure 13 dans le cas d'une diode ITO/P3OT/Al font la preuve qu'aucun de ces trois modèles ne peut vraiment être rejeté pour décrire les caractéristiques obtenues expérimentalement. En effet les variations sont linéaires sur plus de deux décades dans tous les plans de tracé.

Une étude thermique de nos caractéristiques $I(V)$ en direct nous permettra peut être d'identifier plus précisément le modèle utilisable pour nos diodes.

2.5.1.4 Caractérisation thermique :

Il semble donc qu'à température ambiante le modèle Schottky puisse être appliqué pour décrire l'injection des porteurs à travers la barrière métal / P3OT mais qu'aucun des deux autres modèles ne puisse être exclu. Afin d'identifier le modèle avec plus de précision, nous avons fait une étude en température de nos structures.

La figure 14 laisse apparaître la caractérisation $I(V)$ en tracé semi-logarithmique d'une diode ITO/P3OT/Al pour des températures de 100 K et 150 K.

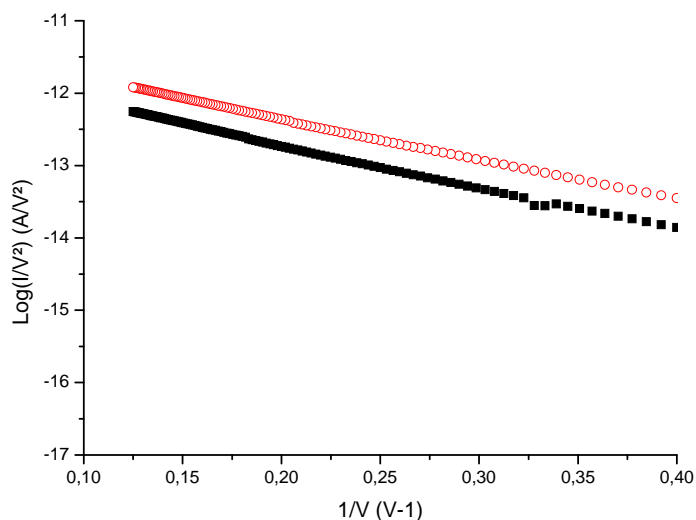


• Fig. 14 : Tracé dans le plan de Richardson-Schottky a) et dans le plan de Schottky b) pour une diode à $T = 100$ K (carrés noirs) et $T = 150$ K (cercles rouges)

A ces températures, le tracé du courant dans le plan de Richardson-Schottky et dans le plan du modèle Schottky classique ne suit plus de variation linéaire. De plus, on remarque que l'abaissement de la température n'a pas beaucoup d'influence sur la valeur du courant. Il semble qu'aux faibles températures le mécanisme d'injection prédominant devient le modèle de Fowler Nordheim. Le tracé visible sur la figure 15 atteste notre hypothèse. En effet, pour

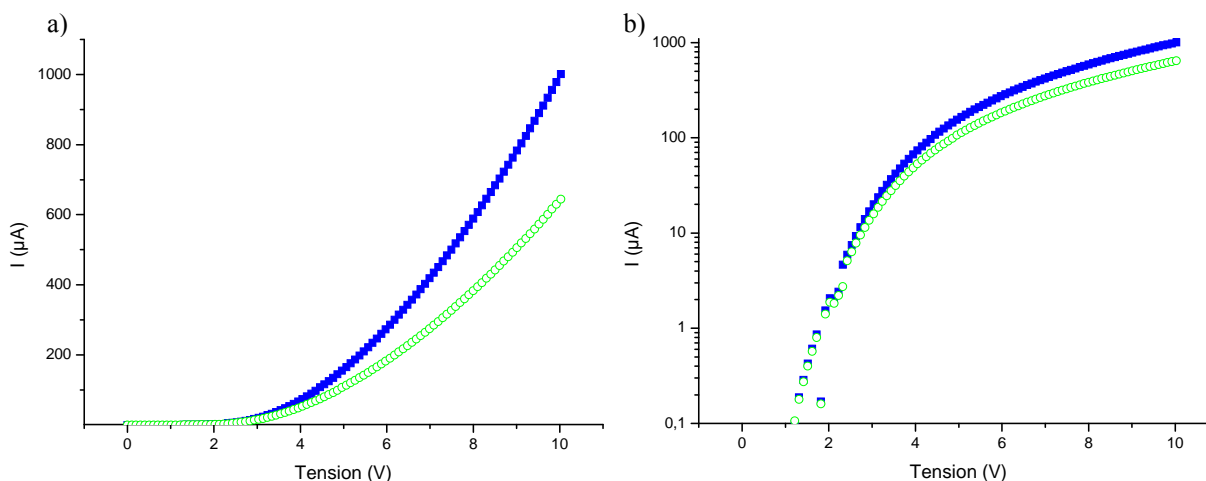
les faibles températures la variation de la caractéristique dans la zone d'injection est linéaire dans le tracé de Fowler-Nordheim.

Nous avons donc bien identifié le modèle prédominant aux faibles températures mais qu'en est il pour les températures supérieures.



- Fig. 15 : Tracé dans le plan Fowler Nordheim de la variation du courant en fonction de la tension pour des températures de 100 K (carrés noirs) et 150K (cercles rouges).

Le tracé 16 présente la caractéristique $I(V)$ linéaire figure 16 a) et en semi-logarithmique b) d'une diode ITO/P3OT/Al pour deux températures, de 300 K et 400 K. On constate que malgré une augmentation de 100 K, le courant ne varie pas de manière considérable. Ceci semble rejeter le modèle Richardson-Schottky qui implique une augmentation du courant bien plus importante pour une augmentation de température de 100 K.



• Fig. 16 : Caractéristiques I(V) linéaire a) et semi-logarithmique b) pour une diode ITO/P3OT/Al à deux températures, $T = 300\text{ K}$ (cercles verts) et $T = 400\text{ K}$ (carrés bleus).

Il semble alors que l'on puisse considérer le modèle de Schottky classique comme le plus adapté à nos diodes à la température ambiante. Aux températures plus faibles, il semble que l'injection par effet tunnel prenne le pas.

Notons, de plus, que dans le cadre d'une collaboration avec l'université d'Oujda au Maroc un outil de caractérisation des diodes organiques réalisées au LAAS a été développé. Il a été montré au cours de cette collaboration que l'injection pouvait se modéliser dans le cas d'une interface P3OT/Al aux faibles valeurs de tension par le modèle thermoélectronique de Schottky et qu'aux plus fortes valeurs c'est une injection par effet tunnel qui prime.

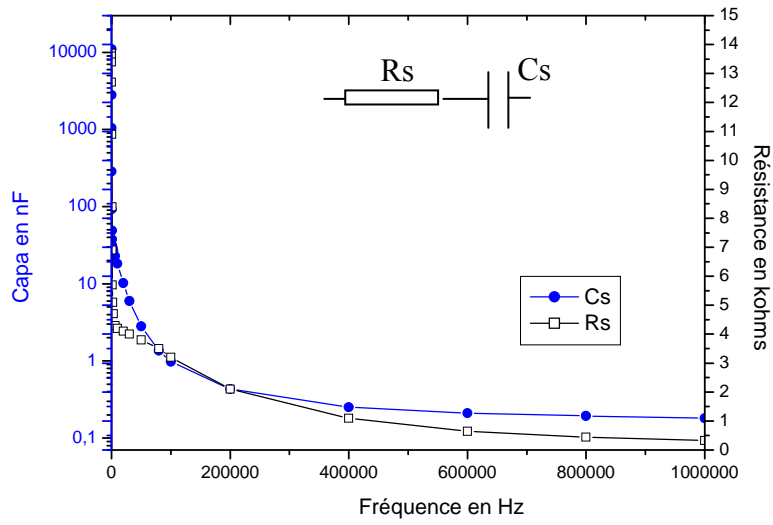
Nous appuyant sur l'hypothèse de bien fondé de l'utilisation du modèle Schottky classique aux températures comprises entre 150°K et 300°K , nous avons essayé de déterminer la hauteur de barrière P3OT/Nickel par le biais d'une étude thermique (Cf annexe 1).

2.5.1.5 Estimation de la permittivité relative du P3OT :

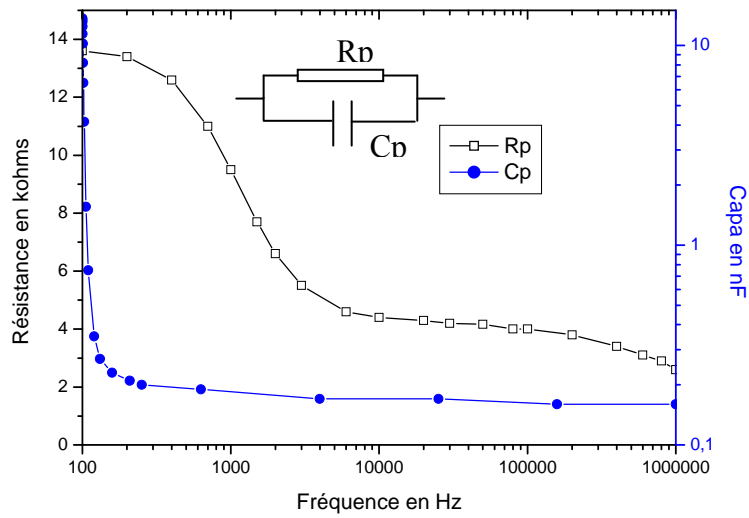
Afin d'estimer la permittivité relative de notre matériau, nous allons utiliser une étude fréquentielle de la structure ITO/P3OT/Au.

Les points expérimentaux issus de cette caractérisation sont reportés sur les courbes de la figure 17 ci-dessous selon un mode série a) et parallèle b).

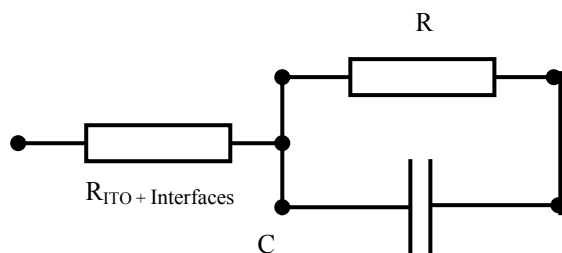
a)



b)



- Fig. 17 : Tracés de la résistance (carrés) et de la capacité (cercles pleins) équivalente de la structure ITO/P3OT/Au en fonction de la fréquence selon un schéma équivalent série a) et parallèle b).



• Fig. 18 : Schéma équivalent de la structure ITO/P3OT/Au.

Le schéma de la figure 18 représente le circuit équivalent de la structure ITO/P3OT/Au. La résistance $R_{ITO+interfaces}$ correspond à la résistance série équivalente du circuit. Elle prend en compte les résistances de contact et des électrodes. A partir de ce schéma, l'impédance équivalente de la couche de P3OT peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$Z_{total} = R_{ITO} + \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad (II.17)$$

Cette impédance équivalente peut s'identifier à l'impédance du schéma parallèle équivalent, pour obtenir :

$$Z_{total} = \frac{R_{ITO}(1 + jRC\omega) + R}{1 + jRC\omega} = \frac{R_p}{1 + jR_p C_p \omega} \quad (II.18)$$

Le développement et l'égalisation des parties imaginaires et réelles de ces deux impédances nous mène à l'expression de C suivante :

$$C(F) = \frac{R_p^2 C_p}{(R_p - R_{ITO})^2 + (R_p C_p R_{ITO} \omega)^2} \quad (II.19)$$

à 1 Mhz on obtient une valeur de C égale à 0,208 nF.

Sachant que :

$$C(F) = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (II.20)$$

avec d : épaisseur de la couche de P3OT

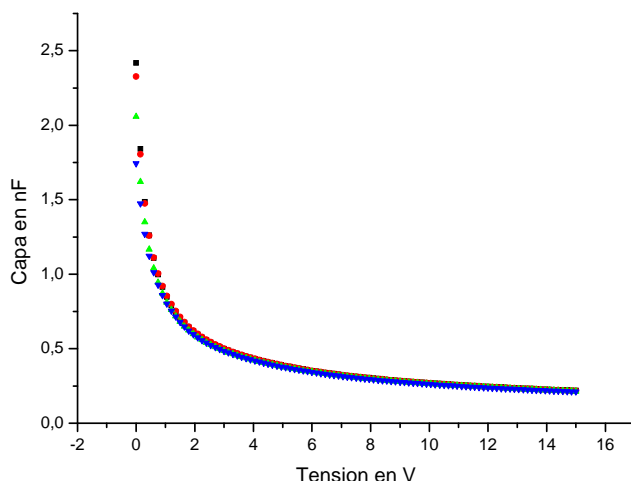
S : surface de la diode

ϵ_0 : permittivité du vide

On obtient une valeur de la permittivité relative du P3OT de 3,3.

2.5.1.6 Caractérisation C(V) :

Un élément caractéristique de la jonction Schottky est l'apparition d'une zone de charge d'espace à l'interface. Afin de vérifier la présence d'une zone de déplétion nous avons caractérisé nos diodes ITO/P3OT/Al en fréquence. La figure 19 représente l'évolution de la capacité, C, en fonction de la tension de polarisation pour des variations de fréquences allant de 100 Hz à 1kHz.



• Fig. 19 : Variation de la capacité pour différentes fréquences de 100 Hz à 1kHz

A basses fréquences et à température ambiante, toutes les courbes C(V) se superposent. Les variations très sensibles de capacité nous permettent de dire que la capacité qui intervient est celle qui correspond à la jonction (celle induite par la zone dépeuplée). Ceci est confirmé par le tracé de $1/C^2(V)$ qui suit une loi linéaire apparente sur la courbe de la figure 20. En régime de déplétion nous pouvons extraire la quantité de porteurs, la tension de diffusion, et l'étendue de la zone dépeuplée.

La variation linéaire de ce tracé est décrite par l'équation II.21 :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{S^2} \left[\frac{2(V_d + V_a)}{\epsilon_0 \epsilon_r q N_a} \right] \quad (\text{II.21})$$

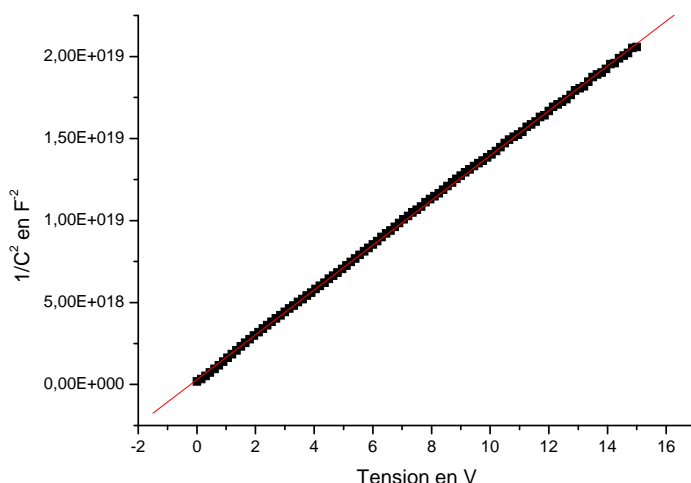
S : Surface active = 5,13 mm².

V_d : Tension de diffusion.

V_a : Tension appliquée.

ϵ_r : Permittivité du P3OT = 3,3

N_a : Concentration de porteurs



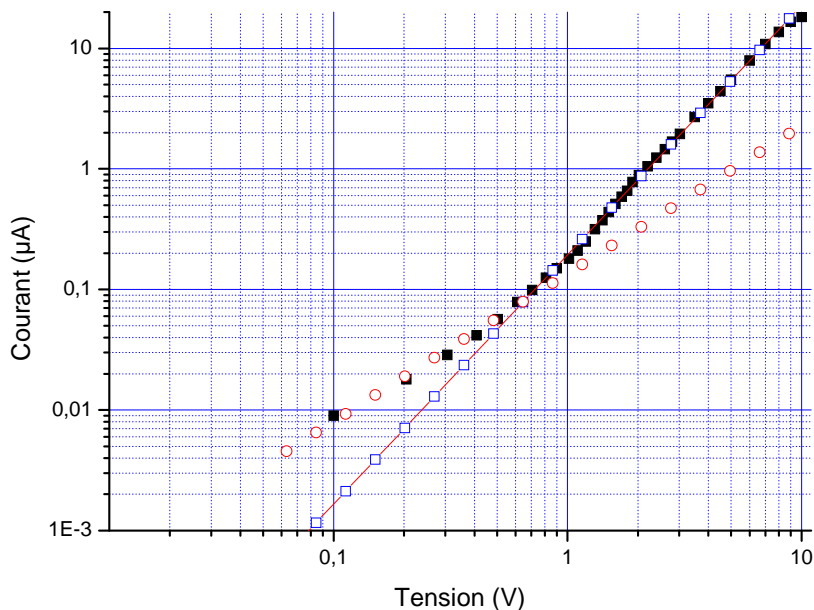
- Fig. 20 : Variation de $1/C^2$ en fonction la tension de grille à une fréquence de 100 Hz. La linéarité du tracé prouve la présence d'une charge d'espace au niveau de l'interface Al/P3OT.

L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses semble donnée une valeur de la tension de seuil, V_t , légèrement inférieure à 2V (1,11 V selon la lecture de la courbe en linéaire).

La pente de la courbe nous permet d'extraire la valeur du dopage équivalent dans notre matériau, $N_a = 1,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La valeur de N_a et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déduire : $V_d = 0,2188 \text{ V}$.

2.5.1.7 Les structures ohmiques :

Les structures dites ohmiques sont, en fait, des structures dont le métal utilisé comme cathode à un travail de sortie proche de celui de l'ITO. Selon, I. D. Parker [40], ces structures permettent d'étudier la limitation du transport par charge d'espace dans les matériaux organiques. Il faut admettre l'approximation de deux contacts symétriques et ohmiques pour les interfaces ITO/P3OT et Au/P3OT.



- Fig. 21 : Tracé log-log de la variation du courant en fonction de la tension appliquée dans le cas d'une structure « ohmique », ITO/P3OT/Au. Deux régimes caractéristiques d'une conduction par charge d'espace sont mis en évidence.

Les caractéristiques obtenues pour ces structures ITO/P3OT/Al sont représentées sur la figure 21. Deux régimes apparaissent clairement, un régime linéaire aux faibles valeurs de tension de polarisation et un régime limité par charge d'espace (pente égale à 2) aux plus fortes valeurs de tension. Ces deux régimes se distinguent par le passage d'une variation linéaire du courant en fonction de la tension appliquée à une variation quadratique. La zone de variation linéaire correspond à un régime ohmique alors que la zone de variation quadratique est révélatrice du régime de charge d'espace.

A partir de la pente en régime de charge d'espace, nous pouvons extraire une mobilité effective égale à $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en nous appuyant sur l'équation II.8 qui décrit la loi de Child. Rappelons que nous faisons l'approximation d'un matériau sans piège d'après la faible valeur de dopant obtenue de l'étude de $C(V)$. Toutefois, si nous devons considérer un matériau avec pièges, la mobilité obtenue correspondrait à une mobilité effective pondérée par la fraction de porteurs libres.

Ainsi, considérant une mobilité de $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ nous pouvons à présent, à partir de la zone ohmique obtenir une valeur de concentration de porteurs d'après l'équation II.7. Le calcul nous conduit à une valeur de concentration de $1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Notons que cette valeur est en adéquation avec la valeur obtenue à partir de l'étude capacitive ($1,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

2.6 Conclusion du Chapitre 2.

Ce travail a permis de démontrer la possibilité de réaliser au LAAS des diodes organiques à base de P3OT. La réalisation de diodes, composant passif simple, nous a permis de bien appréhender la réalisation de composants à base de matériaux organiques. Les composants réalisés affichent un bon comportement redresseur.

Nous avons pu identifier les différents modèles qui régissent l'injection des charges dans ce type de structure. Il apparaît difficile d'extraire un modèle en particulier. Si nous avons pu, grâce à une étude en température de nos composants, identifier des modèles privilégiés pour décrire le fonctionnement de nos diodes, notre étude n'est pas suffisante pour extraire avec certitude le modèle de Schottky classique comme étant le plus adapté. Toutefois, choisissant ce modèle, nous avons pu extraire les caractéristiques principales de nos diodes (facteur d'idéalité, hauteur de barrière).

L'étude de nos diodes mériterait d'être approfondie afin de confirmer les modèles choisis pour décrire les caractéristiques $I(V)$ obtenues. Rappelons, toutefois, que nous souhaitons avant tout, que la réalisation de ces diodes soit un premier pas vers la réalisation des transistors organiques.

-
- [1] J. C. Scott, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, Vol. 21, 3, p 521, (2003)
- [2] J. Klainowski, N. Camaioni, P. Di Marco, V. Fattori, G. Giro, *Int. J. Electronics*, 81, p 377, (1996)
- [3] I. Séguy, *Diodes électroluminescentes organiques*, thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, (2001)
- [4] Frenkel, *J. Phys. Rev.*, Vol 36, p 1604, (1930)
- [5] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, Vol 34, 6, p 1793, (1963)
- [6] R. H. Fowler, L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London*, Vol A119, p 1793, (1963)
- [7] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, 75, p 1656, (1994)
- [8] A. J. Heeger, I. D. Parker, Y. Yang, *Synth. Met.*, 67, p 23, (1994)
- [9] H. Mathieux, « *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques* », Edition Masson, (1996)
- [10] Sze, « *Physics of semiconductors devices* », Edition J. Wiley
- [11] J. Campbell, M. S. Weaver, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *J. Appl. Phys.*, 84, p 6737, (1998).
- [12] J. Shen et al., *SPIE*, San Diego California, 196, (1998)
- [13] D. Ma et al., *J. Appl. Phys.*, 87, p 312, (2000)
- [14] N. F. Mott and R. W. Gunney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, 172, (1940)
- [15] A. Rose, *Phys. Rev.*, 97, p 1538, (1955)
- [16] K. C. Kao, W. Hwang, “*Electrical transport in solids*”, Pergamon Press, (1981)
- [17] A. Moliton, « *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants* », Springer, (2003)
- [18] T. P. Nguyen, P. Molinie, P. Destruel, « *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* », H. S. Nalwa Ed, 10, 1, (2001)
- [19] K. Lminouni, “*Contribution à l'étude des structures metal/polymère conducteur/metal application à la réalisation de diodes électroluminescentes* », Thèse de l'Université des sciences et technologies de Lille, (1997)
- [20] S. Scheinert, W. Schliecke, *Synth. Met.*, 139, p 501, (2003)
- [21] G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger, *App. Phys. Lett.*, 64 (25), 3422, (1994)
- [22] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, D. Badt, H. Schindler, N. S. Sariciftci, *Synth. Met.*, 118, p 1, (2001)

-
- [23] F.Garten, A.R.Schlatmann, R.E.Gill, J.Vrijmoeth, T.M.Klapwijk, G.Hadziioannou, *Appl. Phys. Lett.*, 66, p 2540, (1995)
- [24] K.S.Narayan and N.Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (12), p 1891, (2001)
- [25] R. D. McCullough, S. P. Williams, S. Tristram-Nagle, M. Jayaraman, P. C. Ewbank and L. Miller, *Synth. Met.*, 69, p 279-282, (1995)
- [26] T. A.Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, p 233, (1995)
- [27] R. D. Mc Cullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 58, p 904, (1993)
- [28] N.Camaioni, M.Catellani, S.Luzzati, A.Martelli, A.Migliori, *Synth. Met.*, 125, p 313, (2002)
- [29] Sandmon, D.J. Trends, *Polym. Sci.*, 2, p 44, (1994)
- [30] Adv. Materials -15 (18) 1519, (2003) à compléter
- [31] T. A. Chen, R. B. Rieke, *Synth. Met.*, 60, pp 175-177, (1993)
- [32] J. S.Kim, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, F. Cacialli, *J. Appl. Phys.*, 84, p 6859, (1998)
- [33] M .Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, Y. Taga, *J. Lumin.*, 87-89, p 1165, (2000)
- [34] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, 83, p 2631, (1998)
- [35] F. Zhu, C. H. A. Huan, K. Zhang, A. T. S. Wee, *Thin Solid Films*, 359, p 244, (2000)
- [36] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Khan, J. Schwartz, *J. Appl. Phys.*, 87, p 572, (2000)
- [37] J. E. A. M. Van Der Meerakker et al., *Thin Solid Films*, 266, p 152, (1995)
- [38] T. P. Nguyen, P. Le Rendu, N. N. Dinh, M. Fourmigué, C. Mézière, *Synth. Met.*, 138, p 229, (2003)
- [39] K. Lminouni, « *Contribution à l'étude des structures métal/polymère conducteur/métal, application à la réalisation des diodes électroluminescentes* », Thèse de l'université des sciences et technologie de Lille, (1997)
- [40] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, 75, 3, p. 1656, (1994)

CHAPITRE 3 – Les Transistors organiques à base de P3OT

Réalisation technologique

La modélisation électrique

La caractérisation de nos transistors

Conclusion du chapitre 3

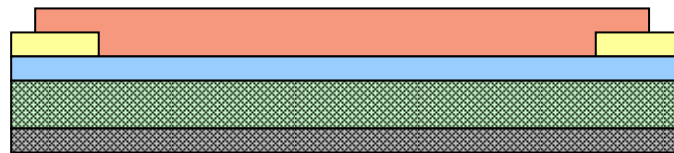
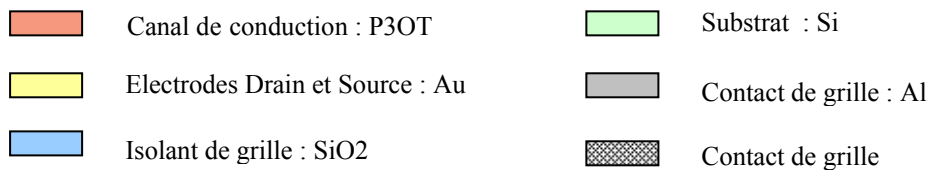
3.1 Réalisation technologique.

3.1.1 Transistor

Comme détaillé dans le chapitre 1, les transistors organiques peuvent se présenter sous plusieurs configurations différenciables par la position des électrodes de drains et de sources. Nous avons aussi vu les avantages de la structure dite bottom contact en terme de réalisation technologique et en terme de protection de la couche active. En effet, cette structure permet de réaliser des structures dont les dimensions sont parfaitement contrôlées, les électrodes pouvant être photolithographiées tout en élaborant le canal de conduction lors de la dernière étape du process. Notre choix s'est donc naturellement porté sur cette configuration. L'élaboration de ce type de transistor comporte plusieurs étapes importantes, la réalisation de l'**oxyde de grille** chargé de contrôler l'accumulation des charges dans le canal de conduction, le lift off des **électrodes de drain et de source** qui définissent la longueur du canal et enfin le dépôt du **canal de conduction**. Lors de l'élaboration d'un transistor tout organique la superposition des différentes couches de polymère et le contrôle de leur interface jouent un rôle important dans les performances des composants réalisés. Aujourd'hui, plusieurs travaux font état de transistors tout organique [1, 2, 3]. Toutefois, nous sommes, au LAAS, au commencement de l'activité des semi conducteurs organiques et nous avons souhaité séparer les difficultés. Nous avons donc choisi de nous appuyer sur la maîtrise des technologies classiques de microélectronique à base de Silicium qui sont parfaitement connues au LAAS pour élaborer nos transistors. Ainsi, nous présenterons des transistors hybrides dont seul le

canal de conduction, partie active du composant, est en P3OT. Le substrat de base est donc un wafer de silicium, l'isolant de grille un oxyde de silicium et les électrodes sont en or.

La structure de notre transistor est présentée sur la figure 1, les électrodes de drain et source sont en or. Le contact de grille est constitué par le couple substrat Si fortement dopé P et la couche métallique d'aluminium en face arrière. L'isolant de grille en oxyde de silicium est la dernière étape avant le dépôt du P3OT.



• Fig 1 : Structure bottom contact des transistors hybrides réalisés au LAAS.

3.1.2 *Le substrat et le contact de grille:*

Le substrat de base est donc un wafer de Silicium qui permettra la croissance de l'oxyde de grille et qui aura aussi un rôle de contact de grille. Pour ce faire, nous utilisons un Si très dopé de type P ($P = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). L'ensemble Silicium plus couche d'Al constitue le contact de grille. La couche d'Al permettra de réaliser un contact face arrière. Une couche de 200 nm d'Al est déposée sur le wafer de Si en face arrière puis est recuite à 210 °C pendant 20 minutes afin de former par diffusion de l'Al un contact ohmique avec la couche de silicium très dopé. Précisons que le contact face arrière n'est réalisé qu'après la croissance de l'oxyde de silicium.

3.1.3 L'isolant de grille

Comme nous le justifions auparavant, nous avons choisi de nous appuyer sur la maîtrise des technologies classiques de croissances d'oxyde afin de réaliser un oxyde de grille de grande qualité. Ainsi, notre isolant est un oxyde de silicium élaboré par croissance thermique sèche. Afin de prévenir au maximum les claquages, seule une partie de l'oxyde sera élaborée par croissance thermique pour obtenir une épaisseur de 100 nm. Le reste de l'oxyde est un oxyde de protection de 1 μm . Cet oxyde de moins bonne qualité est réalisé par croissance humide. L'oxyde humide de protection est d'abord créé sur le wafer avant d'être ouvert par photolithographie pour faire alors croître l'oxyde de grille élaboré par oxydation sèche. Avant la croissance thermique notre surface de silicium est préparée par un nettoyage RCA. Ce nettoyage consiste en une succession de croissance et d'attaque d'oxyde. Les impuretés en surface sont piégées dans l'oxyde lors de sa croissance puis éliminées avec l'attaque de l'oxyde (Annexe 2).

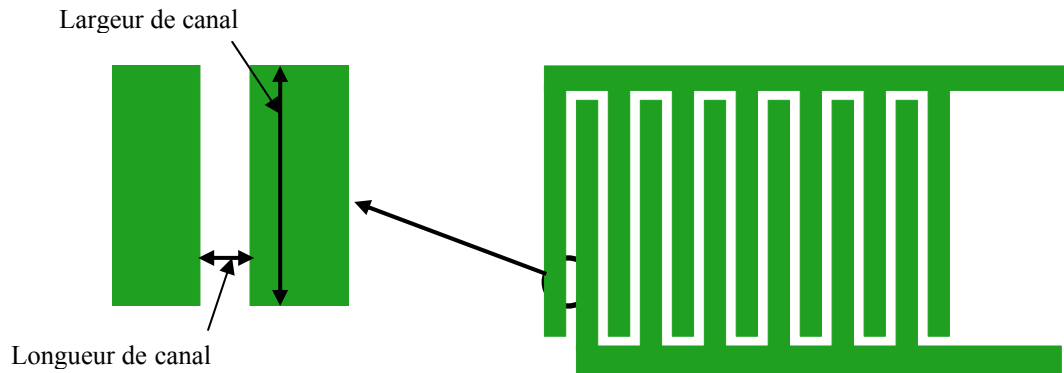
La mise au point de la couche d'oxyde a consisté à trouver une couche suffisamment épaisse pour qu'elle ne claque pas sous les tensions élevées nécessaires à l'accumulation des charges dans la couche de polymère mais assez fine pour pouvoir accumuler ces charges.

La croissance de l'oxyde est la première étape du procédé de réalisation.

3.1.4 Elaboration des électrodes de drain et source :

Les électrodes de drain et source doivent réaliser un contact ohmique avec la couche organique. Le métal le plus adapté pour former un tel contact est l'or. Une des spécificités du transistor à effet de champ organique due à sa structure TFT est que la longueur du canal de conduction est donnée par la distance entre les électrodes de drain et source. La faible conductivité des matériaux organiques exige de diminuer autant que possible cette distance tout en augmentant la largeur de canal afin de collecter un courant suffisamment important au niveau de l'électrode de drain. Le fait que les caractéristiques du canal de conduction (longueur de canal et largeur) soient imposées par le motif des électrodes explique l'avantage de l'utilisation de la photolithographie pour réaliser le drain et la source. Afin d'optimiser ces dimensions nous avons opté pour une structure de peigne inter digité pour les électrodes. Plusieurs autres essais de motifs ont été faits sans succès car elles n'ont jamais permis de collecter suffisamment de courant. Notons par exemple, l'utilisation de deux électrodes classiques face à face ou le dépôt des électrodes au dessus de la couche organique séparées

par un fils d'or de 50 μm . La figure 2 ci-dessous représente le motif finalement réalisé par photolithographie classique.



- Fig. 2 : Peigne inter digité représentant le motif des électrodes de drain et de source. Les surfaces en regard forment la largeur de canal tandis que la distance qui les sépare forme la longueur du canal

Typiquement, la largeur de canal est de 1 mm alors que nous avons réalisé des transistors avec 3 longueurs de canal, 20 μm , 40 μm et 60 μm .

Les électrodes sont réalisées par lift off d'une couche d'or de 80 nm sur 20 nm de Ti pour permettre l'accrochage de la couche d'or sur l'oxyde de silicium. Le principe du lift off est décrit dans l'annexe 2.

L'élaboration du drain et de la source est la troisième étape de la réalisation du transistor.

3.1.5 Le canal de conduction, couche active en P3OT :

Le dépôt du P3OT sur le l'échantillon constitue la dernière étape du procédé. Les dimensions du canal étant déjà établies par les électrodes, le polymère n'a plus qu'à être déposé entre les électrodes par centrifugation. Le comportement des transistors nécessite de réaliser de fines couches polymères afin de permettre d'atteindre le régime de saturation [4].

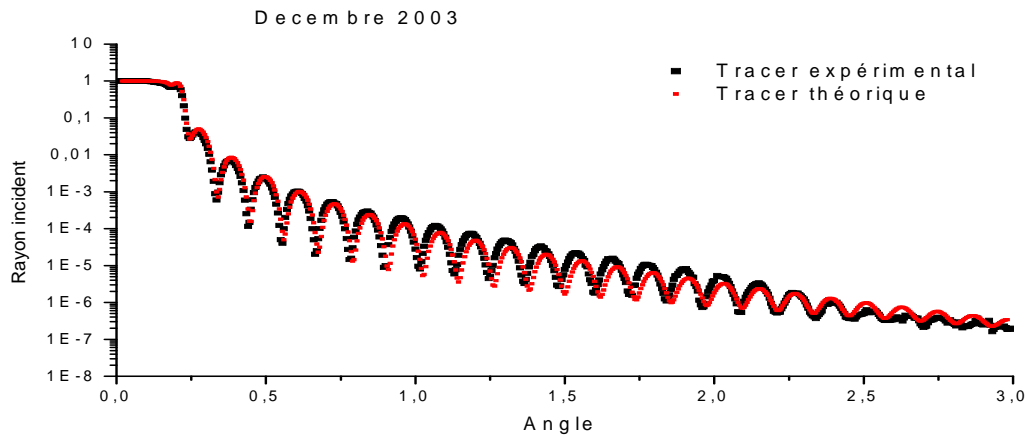
Le dépôt à la tournette est fait à partir d'une solution de P3OT dilué dans du chloroforme à une concentration de 5g/L. La solution est filtrée au moment du dépôt. Les paramètres de la centrifugation sont les suivants :

Accélération : 1000 tr/min/sec

Vitesse : 2000 tr/min

Temps du dépôt : 30 sec.

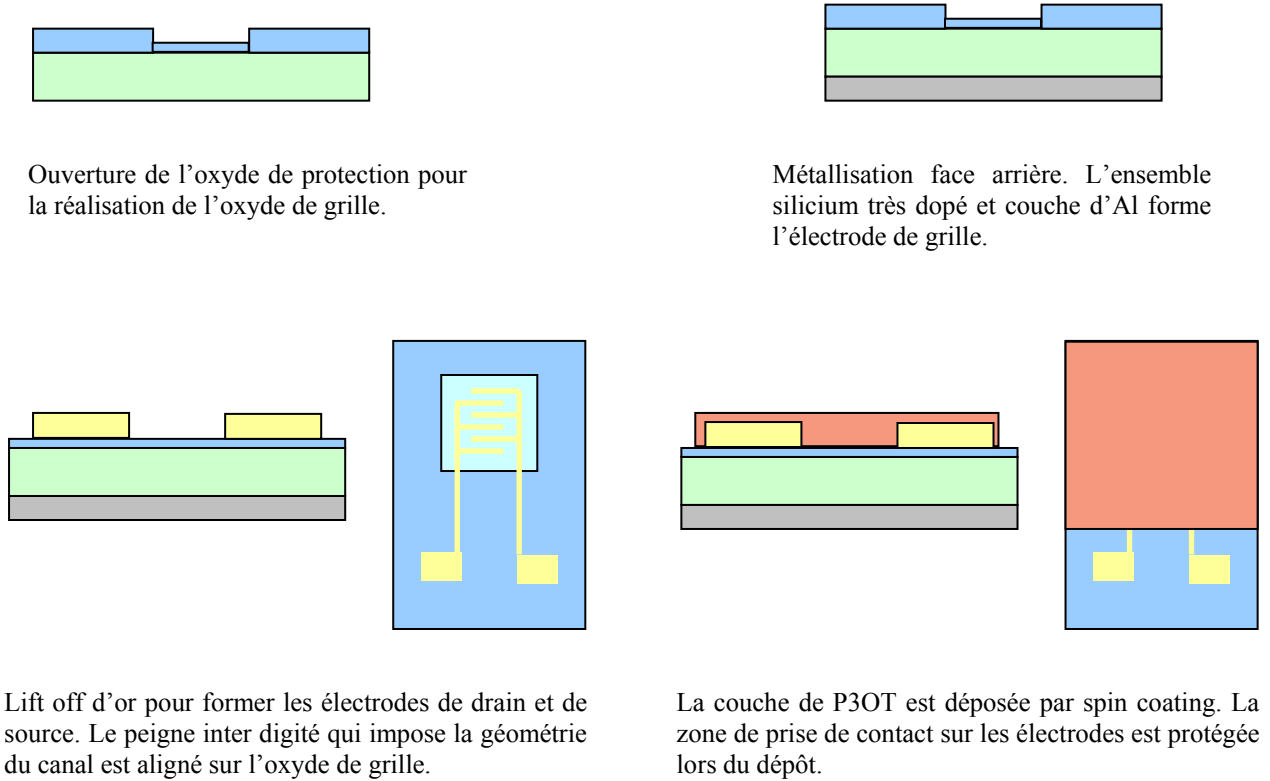
Nous obtenons ainsi, des dépôts dont l'épaisseur varie autour de 34 nm (figure 3) et dont la rugosité est très faible (< 1 nm). Mesurer une telle épaisseur et caractériser la rugosité ne peut se faire par un profilomètre classique et nécessite l'utilisation de la réflectivité rayons X. Ces mesures ont été réalisées au CEMES avec l'aide de M. Pierre Baulès.



• Fig. 3 : Mesure de l'épaisseur de la couche de P3OT déposée.

Une fois encore, l'épaisseur de la couche de polymère est primordiale dans la réussite du composant. Une couche trop épaisse empêche d'atteindre le régime de saturation.

En conclusion, la réalisation des transistors organiques est constituée de 4 étapes principales dont la chronologie est représentée sur la figure 4.



• Fig. 4 : Représentation des différentes étapes d'élaboration des transistors organiques.

3.2 La modélisation :

3.2.1 Equation de Shockley

Considérons un TFT comme celui représenté sur la figure 4 ayant une longueur de canal, L , une largeur de grille, W , et une épaisseur d'isolant de grille e_{ox} . La couche active est de type P. Le modèle le plus simple est celui utilisé pour les transistors TFT inorganiques, il s'agit du modèle de Shockley. Ce modèle nécessite de considérer que le champ transverse au canal de conduction est supérieur au champ longitudinal. Cette hypothèse est vérifiée sans difficultés lorsque la longueur du canal est bien supérieure à l'épaisseur de l'oxyde de grille. Si l'on accepte de considérer de plus une mobilité constante et de négliger les courant de diffusion

pour ne prendre en compte que les courant de drift, le courant de drain peut être décrit par les équations suivantes :

$$I_D = \mu \frac{W}{L} C_{ox} (V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \quad \text{pour } V_{DS} < V_{GS} - V_{th} \quad (\text{III.1})$$

et

$$I_D = \mu \frac{W}{L} C_{ox} \frac{1}{2} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad \text{pour } V_{DS} > V_{GS} - V_{th} \quad (\text{III.2})$$

où μ et C_{ox} représentent respectivement la mobilité des porteurs dans le canal de conduction et la capacité par unité de surface de l'oxyde de grille.

Ces équations sont les équations utilisées dans la plupart des travaux sur les transistors organiques. Les seuls paramètres prenant en compte les propriétés du matériau dans ces équations sont la mobilité et la tension de seuil. Cette dernière peut aussi être influencée par l'interface avec l'isolant de grille.

Pour illustrer la véritable efficacité de ces équations, Scheinert et Paasch [5] ont comparé la transconductance maximale de deux transistors; l'un organique à base de P3HT et l'autre inorganique à base de silicium. Les rapports des transconductances expérimentaux et théoriques sont étonnamment proches. Ils tirent deux conclusions de ce résultat :

- Le mode de fonctionnement est finalement bien décrit par les équations de Shockley
- La propriété principale du matériau est la mobilité moyenne indépendamment de la nature du mode de transport des charges, que l'on considère une conduction dans des bandes d'énergies délocalisées ou une conduction par sauts dans un polymère désordonné.

3.2.2 Extraction de la mobilité :

L'extraction de la mobilité dans les transistors à couche mince peut se faire à partir des équations III.1 et III. 2. En régime saturé, la mobilité est extraite à partir du tracer de $\sqrt{I_D}(V_G)$ dont la pente donnée par l'expression III.3 (dérivée de l'équation III.1) permet de remonter à la mobilité (équation III.4).

$$\left. \frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right|_{V_D=cste} = \sqrt{\frac{WCi\mu}{2L}} \quad (\text{III.3})$$

$$\mu = \frac{2L}{WCi} \left(\left. \frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right|_{V_D=cste} \right)^2 \quad (\text{III.4})$$

Cette méthode de calcul de la mobilité à partir du régime saturé est la plus communément utilisée dans la littérature [6, 7, 8, 9].

La seconde méthode consiste à utiliser le régime linéaire du courant. L'expression de la transconductance g_m , donnée par l'équation III.5 permet, à partir de la pente du tracer $I_D(V_G)$ à faible V_D , de déduire l'expression de la mobilité en régime linéaire (III.6).

$$g_m = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_D=cste} = \frac{WCi}{L} \mu V_D \quad (\text{III.5})$$

$$\mu = \frac{g_m L}{WCi V_D} \quad (\text{III.6})$$

Les valeurs de mobilité obtenues à partir du régime saturé sont généralement plus élevées que celles calculées à partir du régime linéaire [10, 11]. L'extraction de la mobilité à partir du régime linéaire semble être la méthode la plus correcte car elle est moins affectée par les non linéarités du tracer de $I_D(V_D)$ à faible V_D [10]. De plus, aux faibles valeurs de V_D , la couche d'accumulation est plus homogène le long du canal de conduction [11]. Toutefois, si ces méthodes de calcul sont fréquemment utilisées pour estimer la mobilité par effet de champ dans les transistors organiques [12], rappelons que les équations III.1 et III.2 sont valables pour des mobilités indépendantes de la densité de charge et donc de la tension de grille. Or, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la mobilité dans les transistors organiques est fortement dépendante de la tension de grille. Ces approximations peuvent mener à des erreurs importantes sur la détermination de la mobilité [13] mais restent un moyen intéressant d'obtenir une estimation de la mobilité.

G. Horowitz a utilisé la conductance du canal de conduction, dont l'expression III.7 est obtenue par dérivation de l'équation III.1, pour estimer la valeur de la mobilité dans des TFT à base d'oligothiophène.

$$g_d = \frac{\partial I_D}{\partial V_D} = \frac{WCi\mu}{L} \left(V_G - V_{th} - \frac{V_D}{4} \right) \quad (\text{III.7})$$

A faible valeur de drain ($V_D < V_G$), $g_d = \partial I_D / \partial V_D$ peut être approché au premier ordre par l'équation III.8.

$$g_d \approx \frac{WCi\mu}{L} (V_G - V_{th}) \quad (\text{III.8})$$

Connaissant la tension de seuil, la mobilité peut alors être déterminée. La valeur ainsi calculée est aussi valable dans le cas d'une mobilité indépendante de la tension de grille.

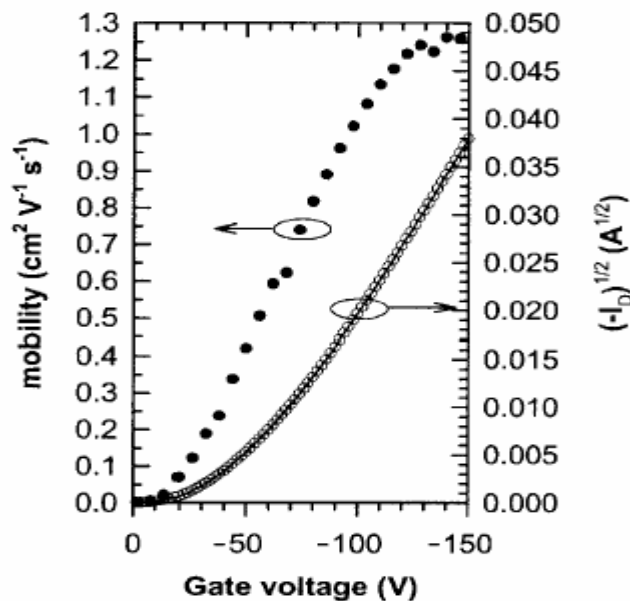
Nous allons à présent étudier la dépendance de la mobilité en fonction de la tension de grille.

3.2.3 Dépendance de la mobilité en fonction de la tension de grille

Quelque soit la méthode utilisée pour déterminer la mobilité, elle mène toujours à la même constatation : la mobilité est dépendante de la tension de grille [14, 15]. Y. Roichman et al. [13] ont relevé une augmentation d'environ un ordre de grandeur (10^{-6} à $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) pour une variation de V_G de 20V dans le cas de transistors à base de MEH-PPV. Dimitrakopoulos [16] a relevé une mobilité variant de 0,02 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $V_G = -14 \text{ V}$ à 1,26 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $V_G = -146 \text{ V}$ dans le cas du pentacène. Ce comportement souvent rencontré a surtout été étudié par le laboratoire des matériaux moléculaires de Thiais. Au regard des différents travaux on remarque une croissance linéaire de la mobilité en fonction de la tension de grille puis une saturation de cette mobilité aux hautes valeurs de V_G . Un exemple de cette dépendance est souligné par la figure 5 extraite de [10]. Il a été démontré que cette saturation est due à une diminution du courant de drain causée par les résistances de drain et de source. Afin d'essayer d'estimer la dépendance de la mobilité en s'affranchissant des contacts de drain et de source Horowitz propose d'utiliser une méthode développée par Jain [17] pour des

MOSFET en silicium. Cette méthode consiste à calculer simultanément la conductance g_d et la transconductance g_m . Il est démontré que pour une mobilité constante le rapport $g_d/\sqrt{g_m}$ est indépendant des résistances de drain et source. Utilisée pour l'analyse de transistors à base d'oligothiophène, cette méthode a permis de faire apparaître une variation linéaire de la mobilité en fonction de la tension de grille [18]. Bien sûr, cette méthode est, une nouvelle fois, uniquement valable pour une mobilité constante. Pour s'affranchir de la variation de la mobilité, il introduit dans l'expression de la conductance la prise en compte de la résistance série [28]. Utilisant cette méthode il retrouve une variation linéaire de la mobilité en fonction de la tension de grille, un comportement proche de celui obtenu à partir de la méthode de Jain.

Nous verrons dans le paragraphe abordant les modèles de conduction proposés dans la littérature que ce comportement est un élément important sur lequel s'appuient les différents auteurs pour décrire leur modèle. Le modèle polaronique et un modèle de piègeages et dépiégeages multiples seront notamment développés.

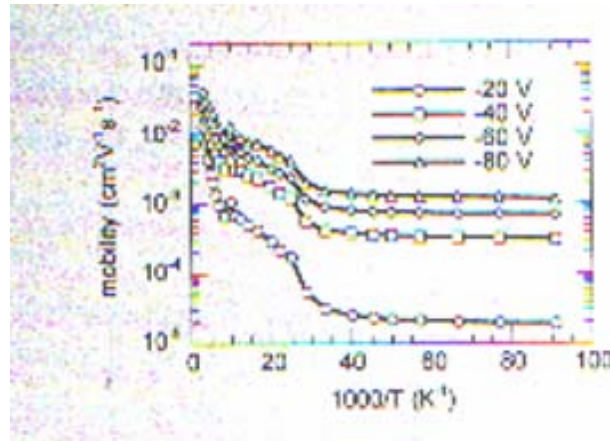


• Fig. 5 : Variation de la mobilité en fonction de la tension de grille dans le pentacène [7]

3.2.4 Dépendance de la mobilité en fonction de la température

Une autre caractéristique mise en évidence dans de nombreux matériaux organiques est la dépendance en température de la mobilité. Elle peut être mise en évidence par un tracé de type Arrhenius. Un exemple de ce type de tracé pour un poly cristal sexithiophène est présenté sur la figure 6 extraite de [28]. Trois zones peuvent être extraites de ce graphique. Aux fortes valeurs de température ($T > 100K$) la mobilité est thermiquement activée, aux températures

moyenne, l'énergie d'activation diminue pour enfin dans la dernière zone ($T < 25\text{K}$) du tracé nous mener à une mobilité indépendante de la température. Là encore, les modèles que nous présenterons dans le paragraphe suivant tentent de prévoir se comportement.



- Fig. 6 : Tracé de type Arrhenius de l'évolution de la mobilité d'un oligothiophène en fonction de la température [25].

3.2.5 Les différents modèles

Nous avons déjà détaillé le principe de transport des charges dans les matériaux organiques. Rappelons que dans les semiconducteurs classiques, le transport de charges est limité par les déformations de la maille induites par une augmentation de la température par exemple. Ce modèle n'est pas valable dans les matériaux à faible conductivité comme les semi conducteurs amorphes ou organiques pour lesquels le transport se produit entre états localisés. Alors que dans les semi conducteurs classiques le transport est limité par les phonons il est, au contraire, assisté et activé par ces derniers dans le cas des semi conducteurs organiques. La limite entre ces deux comportements est positionnée classiquement pour des matériaux dont la mobilité est mesurée autour de valeurs variant entre $0,1$ et $1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

3.2.5.1 Les polarons :

Nous avons évoqué, dans le chapitre 1, l'interaction entre la déformation de la molécule et la charge introduite dans le matériau qui constitue le polaron. C'est via la formation de ces polarons que se fait le transport de charges dans les matériaux organiques. En d'autres mots, dans une molécule conjuguée, la charge introduite est piégée par la déformation qu'elle induit

dans la chaîne. Ce mécanisme de piégeage est souvent décrit par la formation d'états localisés dans la bande interdite [19]. Le modèle le plus fréquemment utilisé pour décrire le transport de charges dans les matériaux organiques est celui du petit polaron développé par Holstein [20].

Ce modèle a été utilisé par Brown dans le cas du pentacène, du polyDOT et du PTV [21] pour interpréter la dépendance en température et en tension de grille de la mobilité. Les variations de l'énergie d'activation sont alors attribuées au désordre qui induit des niveaux d'énergie profonds dans la bande interdite. Lorsque la tension de grille augmente, le niveau de Fermi s'approche des niveaux polaroniques [22] qui sont atteints aux hautes valeurs de tensions de grilles. La dépendance en température est alors due à une activation thermique de la mobilité qui sature pour les fortes valeurs de tension de grille. Enfin, il différencie les matériaux fortement dopés possédant une haute densité de pièges dans la bande interdite, tel que le polythiophène dopé. Dans ce cas, le transport se fait par saut à distance variable ou VRH (Variable Range Hopping). Selon Brown, ce mode de transport est valable pour des matériaux fortement dopés ($N > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) alors que le régime observé dans le cas du pentacène est lui valable pour les matériaux faiblement dopés. Le modèle VRH sera développé dans le cadre de l'étude du travail de Vissenberg et al [23].

A noter que ce modèle a aussi été utilisé par Hotta et Waragai pour analyser la dépendance en température d'un dérivé d'oligothiophène [24, 25].

3.2.5.2 Le piégeage et dépiégeage multiple :

Ce modèle, dit MTR (Multiple trapping and Release) a d'abord été développé dans la cadre des transistor à base de silicium amorphe [26] avant d'être appliqué au transport des charges dans les matériaux organiques par le laboratoire de Thiais [27, 11]. Dans le modèle MTR, une bande délocalisée étroite est associée à une concentration importante de niveaux localisés dans la bande interdite qui se comportent comme des pièges. Le déplacement des charges dans les niveaux délocalisés se fait alors par une succession de piégeages et de libérations activées thermiquement dans les niveaux localisés. L'hypothèse suivante est généralement faite :

Dans un premier temps, les porteurs proches d'un niveau localisé sont immédiatement piégés (avec une probabilité proche de 1). Dans un second temps, la libération des porteurs est contrôlée par un procédé d'activation thermique. La mobilité effective ou de drift μ_D est alors reliée à la mobilité dans les niveaux délocalisés μ_0 par l'expression III.9.

$$\mu_D = \mu_0 \alpha \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (\text{III.9})$$

où E_t correspond, dans le cas d'un seul niveau de piège, à la distance entre ce niveau de piège et l'extrémité de la bande délocalisée.

α est le rapport entre la densité effective d'état dans la bande délocalisée et la concentration de piège.

Ce modèle a été exploité pour expliquer la dépendance en température et en fonction de la tension de grille de la mobilité [28]. En effet, les TFT fonctionnent en mode d'accumulation, ce qui signifie que lorsque l'on augmente la tension de grille la bande de Fermi s'approche du haut de la bande de valence (dans le cas d'un matériau de type P). A faible champ de grille, la plupart des charges introduites sont piégées dans les niveaux localisés où leur mobilité est faible. Lorsque la tension de grille augmente, le niveau de Fermi s'approche de la limite de la bande délocalisée et le nombre de pièges remplis augmente. Ainsi, la concentration de porteurs dans la bande délocalisée croît entraînant une augmentation de la mobilité effective. Ce modèle a été utilisé pour justifier la dépendance de la mobilité dans le cas de transistors à base de 6T et de DH6T.

Le modèle MTR a permis de déterminer la densité d'états localisés dans le cas du silicium amorphe [29] et dans le cas du sexithiophène [11]. Il a été démontré que pour une densité d'état exponentielle des pièges dans la bande interdite, la mobilité effective varie selon l'équation (III.10).

$$\mu_D = \mu_0 \frac{N_c}{N_{t0}} \left(\frac{C_i V_g}{q N_{t0}} \right)^{l-1} \quad (\text{III.10})$$

où

N_c est la densité effective d'états au sommet de la bande de valence (dans le cas d'un matériaux de type P)

N_{t0} représente la densité totale des pièges en surface.

l est égal au rapport $\frac{T_c}{T}$ avec T_c est la température caractéristique de la distribution des pièges.

On peut effectivement constater la croissance de la mobilité avec l'augmentation de la température. Cependant, ce modèle semble révéler deux défauts importants :

- Il ne permet pas d'expliquer l'indépendance de la mobilité aux faibles températures
- Il mène à des mobilités effectives supérieures à la mobilité relevée dans un monocristal de sexithiophène [28]. Ce qui ne semble pas acceptable si l'on considère que les pièges se situent aux limites de grain des monocristaux comme le suppose G. Horowitz.

Les limites de ce modèle ont mené à la proposition d'un modèle basé sur les joints de grains

3.2.5.3 Les joints de grains :

Ce modèle utilisé uniquement dans le cas des oligothiophènes est basé sur la constatation que l'augmentation de la dimension des cristaux de 6T s'accompagne de l'augmentation de la mobilité par effet de champ dans le matériau. Là encore, ce modèle est inspiré des modèles développés dans les semi conducteurs inorganiques polycristallins. Il s'agit de considérer que le matériau polycristallin est constitué de régions à fortes conductivités (les grains de cristal) et à faibles conductivités (les joints de grains). Si l'on considère ces régions comme connectées en série on peut exprimer une mobilité moyenne par l'équation (III.11).

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_b} \quad (\text{III.11})$$

avec μ_g : mobilité dans les grains de cristal et μ_b : mobilité dans les joints de grains.

Le principe du modèle consiste à considérer qu'aux hautes températures le courant entre les grains est limité par l'émission thermoionique alors qu'aux faibles températures c'est un transfert par effet tunnel qui se produit entre les grains cristallins. Ainsi, à forte température la mobilité a un comportement proche de celui du modèle MTR qui décrit bien les variations observées expérimentalement. Aux faibles températures, contrairement au modèle MTR, la mobilité devient indépendante de la température comme le révèle les tracer expérimentaux. Le régime intermédiaire pourrait correspondre à un effet tunnel activé thermiquement.

Ce modèle souffre lui aussi de quelques approximations. Il néglige notamment une possible dépendance en température et en tension de grille de la barrière de potentiel et de la concentration de charge piégées dans les régions à forte densité de pièges.

Ce modèle comme le précédent est basé sur un mécanisme de piégeage dans lequel la plupart des charges injectées dans la couche d'accumulation est piégée dans des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite. Dans le modèle MTR les pièges sont distribués uniformément dans le matériau alors que dans le second modèle, le matériau est constitué par des grains cristallins sans pièges et des joints de grains à hautes densités de pièges.

3.2.5.4 Modèle de saut et de saut à distance variable :

Dans le modèle MTR proposé par Horowitz et al., l'hypothèse est faite que la plupart des charges sont piégées à des niveaux localisés. La quantité de porteurs de charges libérés vers un niveau d'énergie délocalisé (bande de valence pour un semi conducteur de type p) dépend du niveau d'énergie des états localisés, de la température et de la tension de grille. Cependant, alors que l'on peut espérer voir se produire un transport par bandes délocalisées dans un matériau organique hautement ordonné (préférentiellement des petites molécules) [11], il semble difficile d'imaginer un tel mode de transport dans un film organique amorphe [21] dans lequel les charges sont solidement localisées. Ainsi, Vissenberg et al. [30] a développé un modèle pour la mobilité par effet de champ dans un matériau organique amorphe dans lequel le transport de charge est gouverné par un phénomène de saut par effet tunnel entre états localisés activé thermiquement. Il a utilisé pour ce faire, le concept du saut à distance variable ou VRH (Variable Range Hopping). Le déplacement peut se faire par saut à faible distance dans le cas d'une forte énergie d'activation ou à grande distance lorsque l'énergie d'activation nécessaire est faible. Ce modèle permet de prédire la dépendance de la mobilité en fonction de la tension de grille. En effet, lorsque la tension de grille augmente, le nombre de charges accumulées près de l'interface avec l'isolant de grille croit. Au fur et à mesure les charges accumulées remplissent les états de faible énergie, toute nouvelle charge vient occuper des états ayant des niveaux d'énergie plus importants. Ainsi ces charges supplémentaires nécessitent en moyenne moins d'énergie pour sauter vers un site proche. Ce phénomène se traduit par une augmentation de la mobilité avec la tension de grille.

Son raisonnement se base, dans un premier temps, sur la détermination de la conductivité d'un système VRH ayant une distribution exponentielle de l'énergie des états localisés en utilisant la théorie de percolation [31]. Il détermine alors l'expression analytique de cette conductivité. Il apparaît dans cette expression une dépendance de la conductivité en température qui suit une loi d'Arrhenius (équation III.12) contrairement au modèle de VRH

développé par Mott [32] pour une densité d'états constante pour lequel la mobilité varie avec la température selon la loi III.13. La dépendance en température dans le cas du modèle de Mott est due une distance de saut constante quelque soit le niveau d'énergie des états localisés alors que dans le modèle de Vissenberg, la densité d'état d'énergie croit vers les états localisés de haute énergie ce qui offrent un nombre plus important d'états disponibles aux hautes énergies.

$$\sigma \approx \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{III.12}$$

où E_a représente l'énergie d'activation dépendante elle même de la température

$$\sigma \approx \exp\left(\frac{-T_1}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad \text{III.13}$$

A partir de l'expression analytique de la conductivité, il détermine alors la mobilité par effet de champ à partir de la loi d'ohm. Il montre à partir de ce modèle que la mobilité suit elle aussi une loi d'Arrhenius et qu'il y a un bon accord entre la théorie et les tracés expérimentaux dans le cas de TFT à bases de polythienylene vinylene (PTV) et pentacène.

Il souligne enfin que la mobilité du pentacène est 1000 fois plus importante que celle du PTV et que, de plus, l'énergie d'activation de la mobilité est deux fois plus importante dans le cas du PTV par rapport au pentacène. Selon lui, la différence entre les deux matériaux est due au recouvrement des orbitales qui est bien plus important dans le cas du pentacène que dans le cas du PTV. Ce paramètre qui n'apparaît pas dans le modèle de MTR est représentatif de l'ordre structural de la couche de matériau organique.

Comme le montre ces différents modèles proposés, le transport dans le canal de conduction des transistors organiques est toujours un sujet de recherche important. Si les modèles dépendent du matériau considéré et de ces caractéristiques, nous pouvons cependant dégager quelques points communs à tous ces modèles :

- La mobilité est dépendante de la température et de la tension de grille
- Pour obtenir une bonne mobilité, il faut obtenir un film organique ayant un ordre structural le plus important possible.

3.3 La caractérisation électrique :

Toute la caractérisation électrique des transistors organiques réalisés a été faite sous air. Dans ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques électriques de nos transistors. Nous déduirons des caractéristiques $I_d(V_{ds})$ et des caractéristiques de transfert les paramètres de nos transistors tels que la mobilité, la tension de seuil et le rapport I_{on}/I_{off} . Nous observerons pas ailleurs, les effets du dopage par l'oxygène des couches organiques.

3.3.1 Caractéristique $I_d(V_d)$:

Les transistors caractérisés dans ce chapitre sont réalisés selon les étapes décrites précédemment et résumées par la figure 4. Les caractéristiques géométriques de ces transistors sont résumées dans le tableau 1.

	Epaisseur de l'isolant de grille (SiO ₂)	Epaisseur de la couche de polymère	Longueur de canal L	Largeur de canal W
TFT20	300 nm	40 nm	20 μm	1 cm
TFT40	300 nm	40 nm	40 μm	1 cm

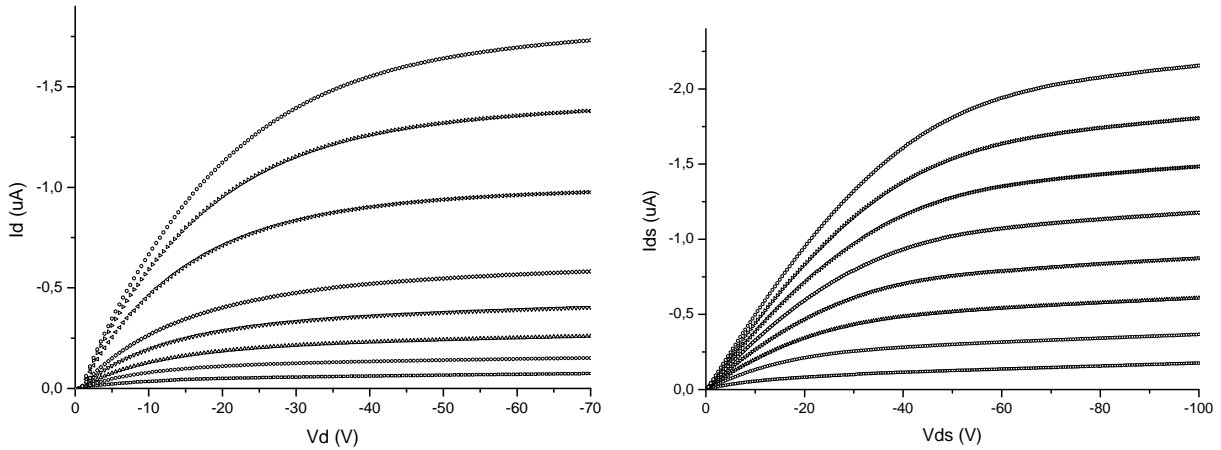
Tableau III.1 : Récapitulation des caractéristiques géométriques des transistors étudiés dans ce paragraphe. TFT20 et TFT40 correspondent deux transistors identiques uniquement différenciables par la longueur de canal.

La figure 7 représente le tracé $I_d(V_d)$ à différentes tensions de grille pour des transistors de différentes longueurs de canal. Le premier transistor dont les caractéristiques sont représentées sur la figure 7 b) correspond à une longueur de canal de 20 μm . Nous le nommerons TFT20. La tracé correspondant à la figure 7 a) est celui d'un transistor, TFT40, dont la longueur de canal est de 40 μm . On observe dans les deux cas, l'effet de champ caractérisé par la variation du courant de drain en fonction de la tension appliquée sur la grille. Par ailleurs, on note bien les deux régimes de fonctionnement, le régime saturé et le régime linéaire.

L'application d'une tension négative sur la grille permet d'accumuler les charges et donc d'augmenter la valeur du courant de drain I_d collecté entre le drain et la source. Ceci confirme le caractère P de notre matériau.

La diminution de la longueur de canal L permet d'obtenir des courants plus importants mais pas dans les proportions attendues. En effet, alors que la longueur de canal est doublée, le

courant ne l'est pas. La règle est valable pour les faibles valeurs de tension de grille mais ne lorsque V_g est supérieures à 40V le courant dans le cas du transistor de $L=20\mu\text{m}$ semble ne plus croître dans les mêmes proportions.



• Fig. 7 : Caractéristiques $I_d(V_d)$ à différents V_g pour un transistor de longueur de canal $L=40\mu\text{m}$ a), et pour une longueur de canal de $20\mu\text{m}$ b). V_g varie de 0V à -70V par pas de -10V .

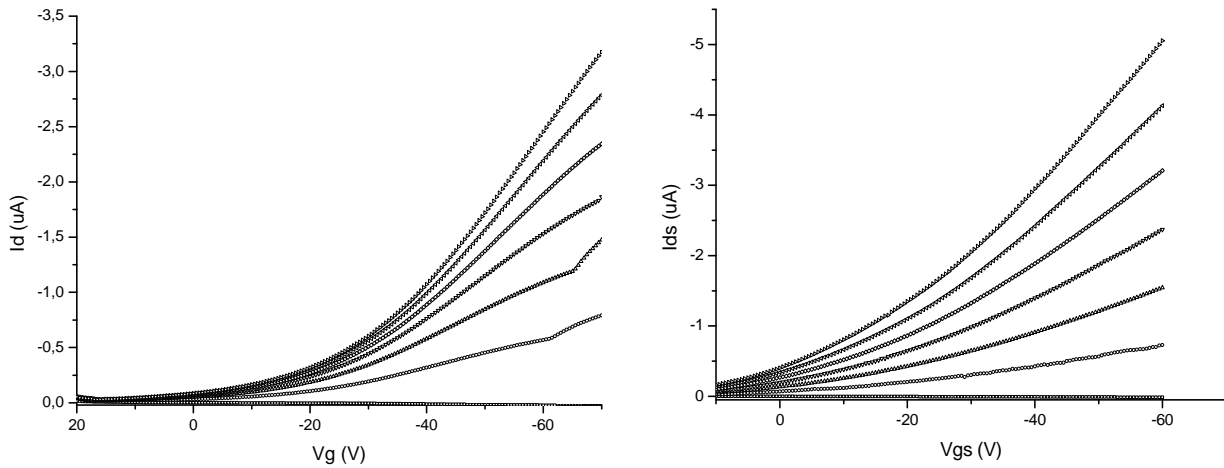
3.3.2 Extraction de la mobilité :

Comme nous l'avons déjà précisé les caractéristiques courant tension dans les transistors organiques à fines couches sont décrites à partir des équations de Shockley. En utilisant ces équations et à partir de la fonction de transfert des transistors on peut extraire la mobilité des porteurs.

Les caractéristiques de transfert des deux transistors sont présentées sur la figure 8.

A partir de ces caractéristiques on peut extraire la mobilité en régime linéaire pour des faibles valeurs de V_d en utilisant l'équation III.14

$$\left. \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \right|_{V_d=cste} = \frac{Wci}{L} \mu_{in} V_d \quad (\text{III.14})$$



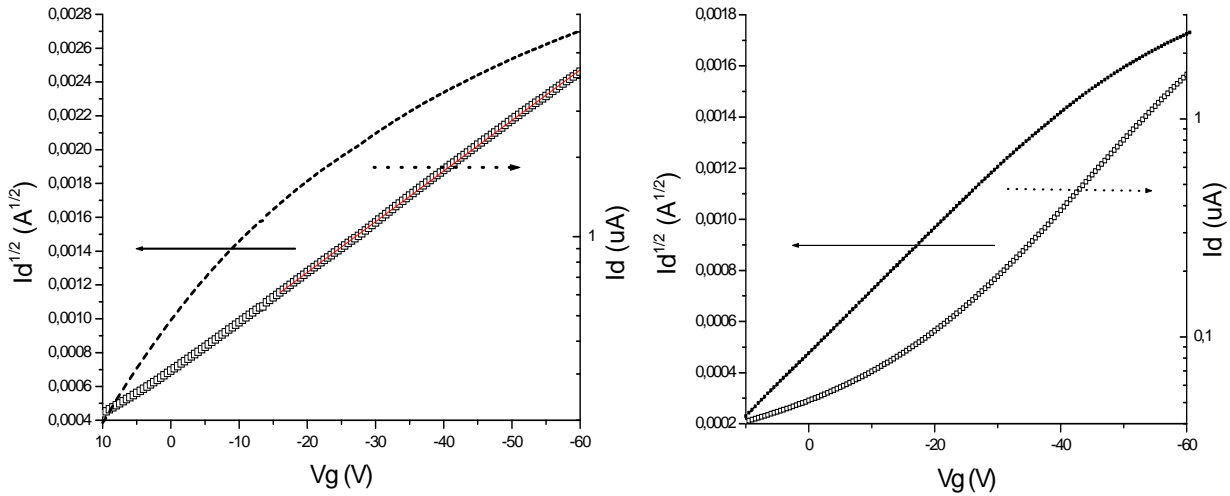
• Fig. 8 : Caractéristiques de transfert de TFT40 a) et TFT20 b) pour V_{ds} variant de 0V à 60V par pas de 10V.

La mobilité déduite à partir de cette équation est d'environ $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour TFT20 et de $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour TFT40 pour une tension de drain de -10V. Il est à noter que cette mobilité correspond aux mobilités relevables dans la littérature pour ce matériau.

L'autre méthode consiste à extraire la mobilité à partir du régime saturé. En effet à partir du tracer de \sqrt{Id} en fonction de V_g à fortes valeurs de V_d et en utilisant l'équation III.15.

$$\frac{\partial \sqrt{I_{ds}}}{\partial V_{gs}} = \sqrt{\frac{WCi}{L} \mu_{sat}} \quad (\text{III.15})$$

Les tracés représentés sur la figure 9, permettent donc d'obtenir une mobilité de $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour TFT40 et de $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le TFT20



• Fig. 9 : Tracés pour TFT20 et TFT40 du $\log I_d(V_g)$ sur l'ordonnée de droite et de $\sqrt{I_d} (V_g)$ sur l'ordonnée de gauche pour une tension de drain de $-60V$, soit en régime saturé. La mobilité en régime saturé est extraite de la pente de la partie linéaire du tracé $\sqrt{I_d} (V_g)$.

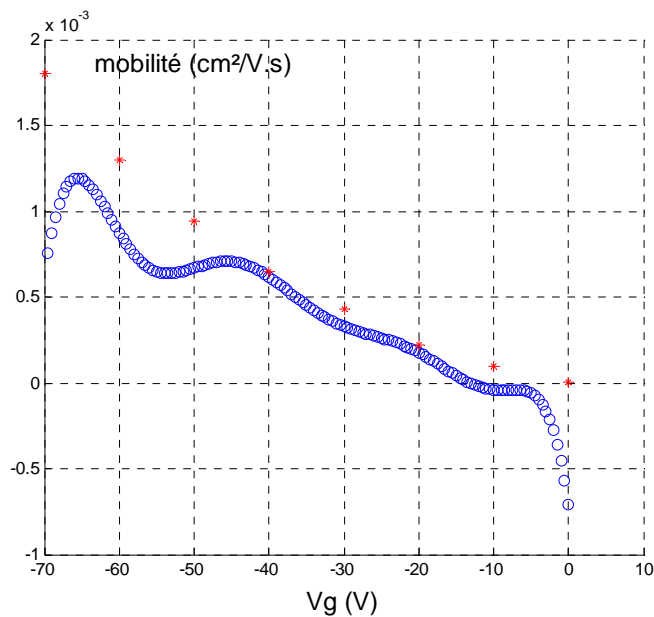
Le tableau 2 résume les mobilités obtenues en fonction de la longueur de canal et du régime pour lequel le calcul est fait. Aux erreurs de mesure près on constate que les valeurs de mobilité obtenues sont assez proches et permettent de déduire une valeur effective de mobilité des trous dans notre matériau autour de $4.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$. Il apparaît en comparaison avec la mobilité extraite dans le cas des structures verticales ($5.10^{-5} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) que le dépôt par centrifugation induit un arrangement des chaînes de polymère favorable à la conduction longitudinale.

Longueur de canal	Mobilité en régime linéaire ($\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Mobilité en régime saturée ($\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Mobilité à $V_{gs}=V_{ds}=30V$ ($\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$)
$L = 20 \mu\text{m}$	$\sim 3,5.10^{-4}$	$\sim 2,5.10^{-4}$	$\sim 3.10^{-4}$
$L = 40 \mu\text{m}$	$\sim 5.10^{-4}$	$\sim 3,5 .10^{-4}$	$\sim 4,5.10^{-4}$

Tableau III.2 : Synthèse des mobilités relevées à partir des tracés expérimentaux dans le cas des deux transistors TFT20 et TFT40. On constate une variation de la mobilité calculée suivant le mode de calcul. Une mobilité « moyenne » peut être déduite autour de $4.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$.

3.3.3 Dépendance de la mobilité en fonction de la tension de grille.

Afin de vérifier la théorie de remplissage des niveaux localisés lors de l'accumulation des charges dans le canal de conduction, nous avons étudié la variation de la mobilité avec la tension de grille dans le cas du TFT40. Le calcul consiste à déterminer la transconductance (la pente de la courbe $I_d(V_g)$) pour différentes tensions de grille à une faible tension de drain, $V_d = -10V$ (Voir annexe 1). Le résultat de la simulation est représenté sur la figure 10. On constate une faible augmentation de la mobilité en fonction de la tension de grille suivie par une zone de saturation de la mobilité pour les fortes valeurs de la tension de grille.

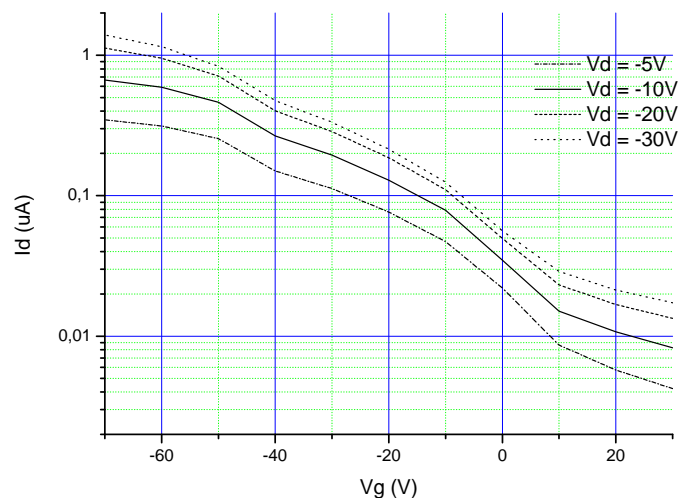


- Fig. 10 : Variation de la mobilité en fonction de la tension de grille. Le tracé représenté par les cercles (O) est obtenu à partir du calcul de la pente de la courbe $I_d(V_g)$ pour chaque valeur de V_g pour $V_d = -10V$. La pente pouvant varier localement surtout aux faibles valeurs de V_g on se retrouve avec une mobilité négative, ce qui n'a aucune signification physique évidemment. Le tracé matérialisé par les étoiles (*) est obtenue par l'utilisation de la méthode de Jain.

Ce type de variations est identique au profil décrit dans la littérature [28]. Comme nous l'avons vu précédemment, la saturation de la mobilité obtenue par cette méthode est due à la présence d'une résistance série est n'est pas révélatrice de l'évolution de la mobilité en fonction de V_g . Afin de nous affranchir de cette résistance série nous avons utilisé la méthode

proposée par Jain dans le cas des semi-conducteurs amorphes et utilisée par Horowitz dans le cas des matériaux organiques. Cette méthode n'est applicable que dans le cas d'une mobilité indépendante de la tension de grille, donc inappropriée dans le cas des semi-conducteurs organiques. Cependant, Horowitz a montré [28], en la comparant à d'autres méthodes, que bien que menant à une légère surestimation de la mobilité cette méthode permet de révéler le type de variation de la mobilité en fonction de la tension de grille. Le résultat de la variation de la mobilité calculée par la méthode de Jain dans notre cas en fonction de la tension de grille mène au tracé représenté sur la figure 10. La courbe bleue représente la variation de la mobilité sans extraction de la résistance série alors que les étoiles rouges représentent la variation de la mobilité calculée par la méthode de Jain. On remarque que la méthode de Jain semble mener à une augmentation quasi linéaire de la mobilité avec la tension de grille. Cependant, la mobilité relevée aux fortes valeurs de V_g est faible et ne peut correspondre à une mobilité de porteurs pour des niveaux de pièges déjà remplis. Comparé à des augmentations de deux ordres de grandeurs obtenues dans le cas des oligothiophènes dans la littérature et dans le cas du pentacène [12, 16], la variation de la mobilité calculée dans le cas de nos transistors est à peine d'un facteur 10 pour une tension de grille de 70V. Ceci est probablement révélateur du nombre important de pièges dans notre matériau.

Cette forte densité de pièges est aussi révélée par la variation non quadratique du courant de drain en fonction de la tension de grille. Ce comportement observable sur la figure 7 surtout dans le cas du TFT20 (figure7 b) est mis en évidence sur le tracé semi-logarithmique de $I_d(V_g)$ représenté sur la figure 11. On perçoit bien l'importante pente sous le seuil et la variation du courant sous le seuil avec la tension de drain.



- Figure 11 : Tracé semi-logarithmique de $I_d(V_g)$ pour différentes valeurs de V_d . On note la forte valeur de la pente du courant de drain sous le seuil et la variation de la valeur du courant sous le seuil en fonction de la tension de drain.

La variation du courant sous le seuil en fonction de V_d est un comportement connu dans le cas de transistor à canal court mais cette explication n'est pas acceptable dans le cas d'un transistor de longueur de canal de 40 μm . Son origine fréquemment observée dans le cas des TFT organiques est attribuée à la présence de pièges dans le matériau. Dans l'exemple de TFT40 tracé sur la figure 10, la pente mesurée est supérieure à 20V/décade. Cette valeur est très importante, comparée aux valeur de 7,7 V/dec dans le cas d'un transistor à base de P3DDT dont l'oxyde est en P4VP [33] et 200mV/dec dans le cas d'un transistor dont le canal est aussi constitué de P3DDT mais dont l'isolant de grille est un oxyde de silicium [34].

Ce phénomène souvent observé dans les transistors organiques a été peu étudié. Selon Schneneirt et al., il existe deux origines possibles à ce comportement. La présence de pièges à l'interface isolant de grille-canal de conduction ou la présence de pièges dans le volume du canal de conduction. La première hypothèse de la présence de ces pièges à l'interface est due à la constatation que ce phénomène est plus marqué, si l'on se réfère à ses échantillons, dans le cas d'un isolant organique que dans le cas d'un isolant en oxyde de silicium [33]. Dans une seconde étude [35], il fait l'hypothèse que, quelque soit l'isolant de grille, des pièges peuvent exister dans la zone de formation du canal de conduction. Il montre à partir de simulations numériques menées à l'aide du programme ATLAS de Silvaco que le comportement sous le seuil est dû au remplissage des pièges présents dans le canal de conduction ou à l'interface isolant-canal de conduction.

Une fois de plus, nous avons à faire face à deux nécessités antagonistes dans le domaine des transistors organiques. D'une part, les transistors requièrent une bonne mobilité, donc il est nécessaire d'avoir un niveau de dopage important qui est systématiquement associé à un haut niveau de désordre. D'autre part, comme le montre Scheinert, la concentration des pièges (dans le volume et à l'interface) doit être suffisamment faible pour atteindre une faible valeur de la pente sous le seuil et pour supprimer la dépendance du courant sous le seuil avec la tension de drain.

Si l'on peut déjà remarquer la mobilité acceptable relevée dans le cas de nos transistors, il faut, néanmoins, noter la faible valeur du rapport I_{on}/I_{off} obtenu. En effet, les meilleures performances obtenues à partir de nos transistors offrent des valeurs du rapport I_{on}/I_{off} autour de 100 pour un I_{on} relevé à $V_g = -60\text{V}$ et I_{off} mesuré à $V_g = 0\text{V}$. Certes le P3OT possède une bonne mobilité par rapport aux autres matériaux organiques, son bon

comportement dans une configuration de diode Schottky en est une preuve supplémentaire, mais nous pourrions espérer de meilleures performances.

La première limite à un rapport plus important est la limitation du courant Ion par la résistance série que nous avons déjà soulignée. L'autre explication probable à nos faibles rapports Ion/Ioff est la forte valeur du courant à l'état off. Les conditions de réalisation et de caractérisation de nos structures sont peut être la cause de cette valeur importante de courant. En effet, comme nous le précisions précédemment, l'élaboration et la caractérisation sont faites à l'air et à température ambiante. Il nous est alors apparu nécessaire d'étudier le vieillissement de nos transistors afin d'observer l'effet de l'exposition à l'air de nos transistors.

3.3.4 Etude du vieillissement des structures :

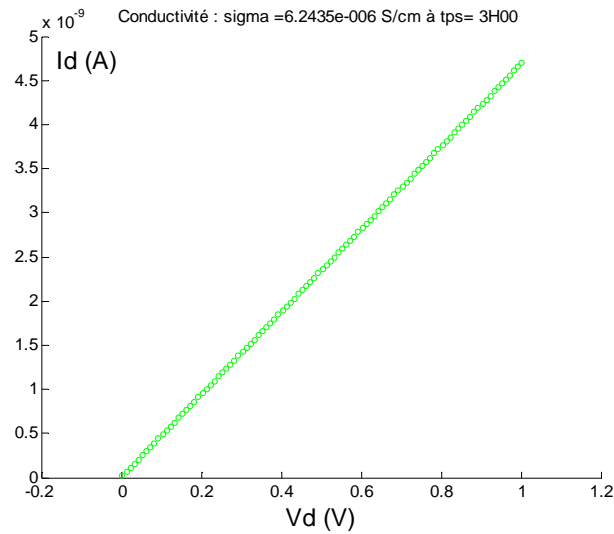
Il semble que la forte valeur de courant obtenu à l'état off soit due à la trop grande conductivité intrinsèque du matériau. S'agit il d'une conductivité intrinsèquement présente ou d'un dopage involontaire lors de la réalisation et de la caractérisation qui sont conduites à l'air et à température ambiante ?

Dans le but d'observer l'évolution de la conductivité de notre matériau dans le temps et de voir l'effet de l'oxygène sur nos couches, nous avons réalisé une étude du vieillissement des transistors en les exposant à l'air. L'étude est menée suivant un protocole simple. Les mesures ont été faites sur un motif de transistor (TFT20) mais avec une polarisation particulière. Le potentiel de grille et de source est maintenu à la masse pendant que la tension drain varie de 0 à 1V. A partir du relevé de Id, connaissant les paramètres géométriques, la conductivité est extraite de la pente de la droite. Id(Vd) suivant l'équation III.16.

$$\sigma = \frac{L}{We_{poly}} \times \left. \frac{Ids}{Vds} \right|_{Vg=0} \quad \text{III.16}$$

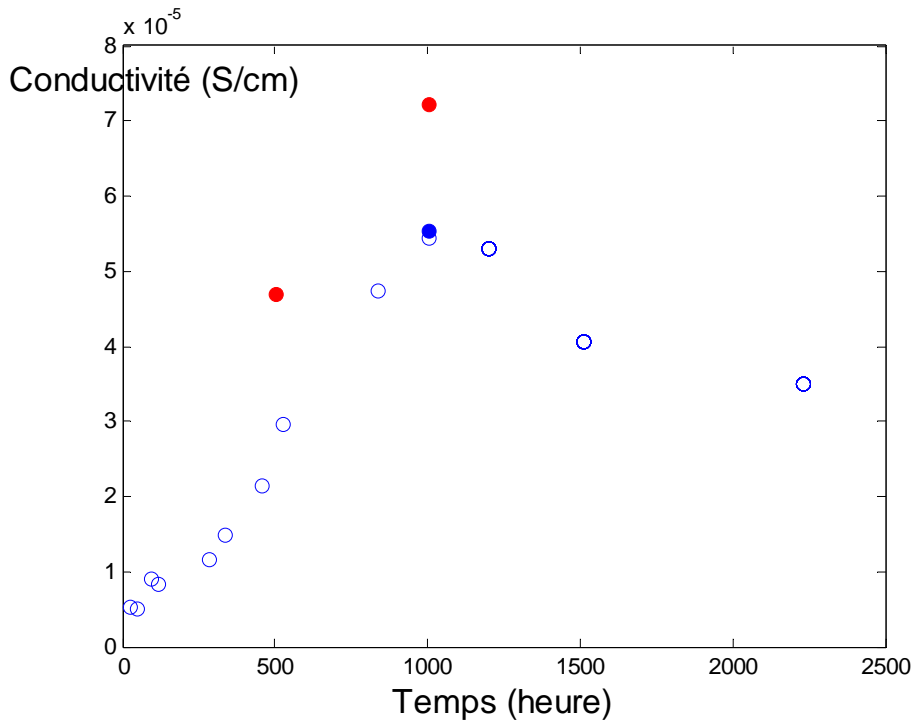
Où $e_{poly}=40$ nm est l'épaisseur de la couche de polymère déposé.

Un exemple de cette mesure est représenté sur la figure 13.



- Figure 13 : Exemple de tracé de $I_d(V_d)$ à $V_g = 0V$, 3 heures après le dépôt de la couche active en P3OT. La pente de la droite permet d'extraire la conductivité.

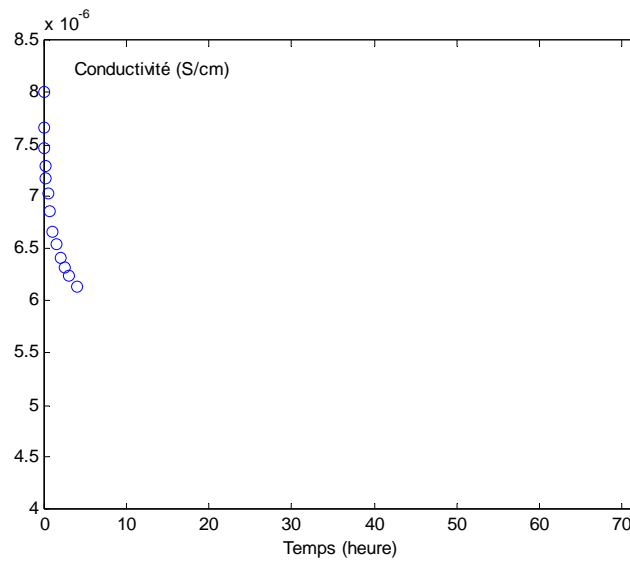
L'évolution de cette conductivité dans le temps est représentée sur la figure 14. L'origine des points pleins bleus et rouges visibles sur la figure sera donnée plus tard, seuls les cercles sont à considérer dans la première partie de l'analyse.



- Figure 14 : Evolution de la conductivité dans le temps. $T=0$ correspond à la mesure réalisée immédiatement après la fin de l'élaboration du transistor. Les points pleins rouges et bleus correspondent à des points de mesures où l'échantillon est chauffé.

L'observation de ce tracé conduit à plusieurs constatations :

En premier lieu, la conductivité diminue dans les premières minutes voire heures. En effet, la conductivité au temps $t=0$ est aux alentours de 0,7 S/cm pour diminuer jusqu'à 0,5 S/cm au bout de 50 heures dans les deux cas. A noter que ce comportement souligné par la figure 15 a été relevé sur tous les échantillons caractérisés.



- Figure 15 : Evolution de la conductivité lors des premières heures. On note une décroissance de la mobilité pendant les 3 premiers jours.

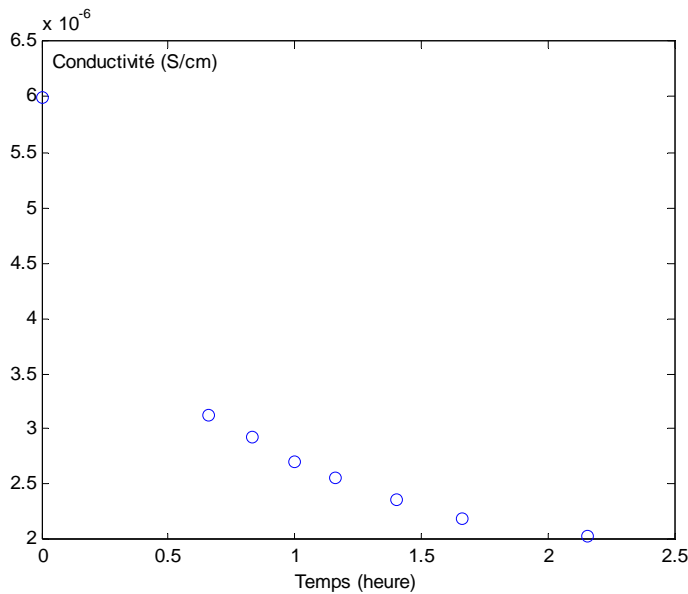
La seconde observation est l'augmentation progressive quasiment linéaire de la conductivité après ces 50 heures. Enfin, la dernière observation : au bout de 1200 heures, 50 jours, la conductivité semble atteindre un régime de saturation et commence à diminuer.

L'évolution de la conductivité est résumée sur le tableau 3.

Temps	t=0		t=3 jours		t = 50 jours		t = 100 jours	
Evolution		↘		↗		↘		
Valeur de la conductivité	$0,6 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$		$0,5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$		$5,5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$		$3,5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$	

Tableau III.3 : Synthèse de l'évolution de la conductivité dans le temps.

Comme nous le pensions, et la littérature fait souvent cette hypothèse [36, 37, 38, 39], le fait d'exposer les matériaux organiques à l'air implique un dopage involontaire de type p par l'oxygène de la couche active et une augmentation de la concentration de dopants. Ceci ne permet cependant pas d'expliquer la baisse de conductivité dans les premières heures de la caractérisation. Une possibilité est que dans les premières heures le solvant encore présent dans la couche organique perturbe la conduction dans la couche et influe sur la mesure de la conductivité. Une fois le solvant évacuer, nous observons l'évolution réelle de la conductivité, une augmentation. Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé la même caractérisation mais en portant l'échantillon à une température de 30°C pour évaporer le solvant. Les résultats de cette caractérisation sont montrés sur la figure 16.

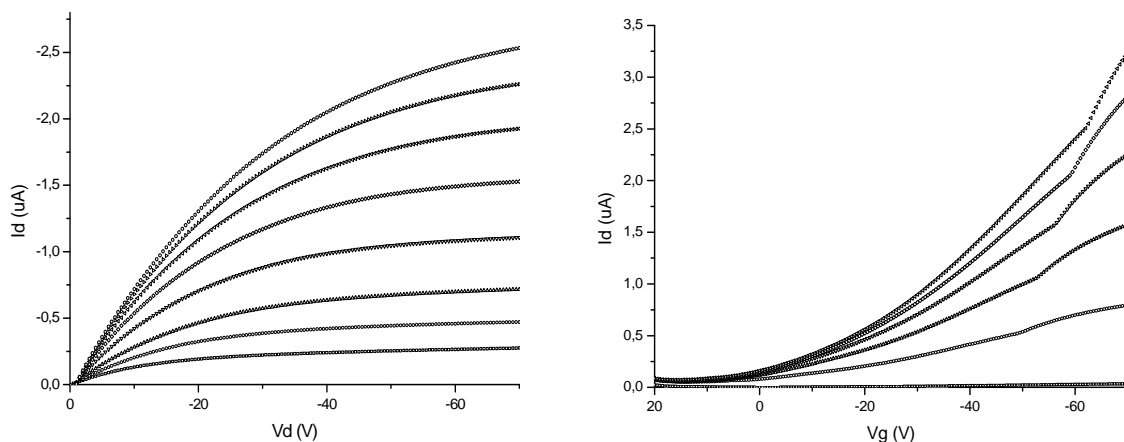


- Figure 16 : Diminution de la conductivité dans les premières minutes en chauffant l'échantillon à 30°C.

L'évolution de la conductivité est la même que dans l'expérience précédente. La conductivité diminue d'une valeur de 0,6 S/cm pour atteindre une valeur de 0,2 S/cm. Contrairement aux échantillons précédents cette conductivité est atteinte en deux heures alors que la conductivité des autres échantillons descendait jusqu'à 0,5 S/cm mais au bout de 72 heures. Il semble que la température influe fortement sur la diminution de la conductivité. Une question reste en suspend, cette diminution est-elle due à l'évaporation du solvant ? En effet, peut être que sous

l'effet de la température nous observons la diminution de la mobilité dans la couche organique et non l'évaporation du solvant. Cette hypothèse semble peu crédible dans la mesure où comme nous l'avons déjà dit dans les semi-conducteurs organiques la mobilité augmente avec la température. Ceci est vérifié car le fait de chauffer l'échantillon au delà des 2 premières heures entraîne une brusque augmentation de la conductivité (points rouges sur la figure 14). Le retour à température de l'échantillon permet à la conductivité de retrouver sa valeur initiale (point bleu). Au final on peut supposer que lors du dépôt, le solvant emprisonné dans la couche organique « dope » le matériau en lui conférant une conductivité autour de 0,7 S/cm puis son évaporation permet d'atteindre une conductivité sans solvant. Cette conductivité croît sous l'effet de son exposition à l'air pour finalement saturer et même diminuer. Cette diminution peut être causée par une dégradation importante de la mobilité. Malheureusement la caractérisation complète des échantillons au bout de 1000 heures de stockage et après les différentes caractérisations est difficile est mène souvent au claquage des structures empêchant de répondre avec certitude à cette hypothèse.

Toutefois, nous avons caractérisé un transistor (TFT40) au douzième jour d'exposition à l'air. Les caractéristiques sont présentées sur la figure 17. Nous pouvons constater que le comportement du transistor n'est pas trop altéré. Les valeurs du courant de drain sont tout de même augmentées par rapport aux valeurs relevables sur les caractéristiques obtenues à l'issue de la réalisation reportée sur la figure 7 a). La mobilité des trous dans le matériau obtenue pour ce transistor après 12 jours d'exposition à l'air est de $7,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (obtenue en régime saturé). Cette valeur est 5 fois inférieure à celle obtenue immédiatement après la caractérisation ($4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).



• Fig. 17 : Caractéristiques $I_d(V_d)$ à différents V_g et caractéristiques de transfert d'un TFT40 après stockage à l'air pendant 12 jours.

Ainsi, alors que la conductivité augmente la mobilité diminue lors du vieillissement des composants. Nous avons déjà fait état des observations faites dans la littérature expliquant que l'augmentation de la concentration des dopants mène à une augmentation de la mobilité dans les transistors organiques [21]. Brown a aussi montré, pour divers semi-conducteurs organiques dopés, que l'augmentation de la conductivité par le dopage est accompagnée d'une augmentation de la mobilité par une loi empirique décrite par l'équation III.16 dans le cas des matériaux fortement dopés comme les polythiophènes.

$$\mu \text{ (cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} = \sigma^{0,76}$$

Nous avons essayé d'appliquer cette loi empirique au cas de nos transistors. La conductivité mesurée pour notre matériau immédiatement après la réalisation est de $7 \cdot 10^{-6}$ S/cm. La mobilité déduite de la loi empirique est donc $1,2 \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Une valeur du même ordre de grandeur que la mobilité expérimentale déduite précédemment (autour de $4 \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Si la loi empirique de Brown est presque vérifiée immédiatement après le dépôt de la couche organique, elle ne l'est plus après exposition à l'air. En effet, avec le temps d'exposition à l'air, la conductivité augmente alors que la mobilité diminue. L'origine de cette corrélation inversée entre la mobilité qui diminue et l'augmentation de la conductivité due au dopage par l'oxygène a été attribuée à la génération d'un complexe ionisé de transfert de charge entre le polymère et l'oxygène [40, 41].

3.4 Conclusion :

Ce chapitre est consacré à l'étude des transistors organiques. Nous avons, dans un premier temps, montré notre méthode de réalisation technologique des transistors à fines couches, TFT, à base de P3OT. L'étape de réalisation a nécessité des efforts importants de mise au point du procédé pour qu'il soit compatible avec les procédés de microélectroniques classiques. Il a fallu notamment déterminer le motif d'électrodes permettant le rapport largeur sur longueur suffisant et l'épaisseur de polymère convenable pour obtenir le comportement d'effet de champ. Les transistors élaborés révèlent des caractéristiques de transfert et de courant de drain en fonction de la tension de drain typique d'un TFT. Les deux régimes de fonctionnement, linéaire et saturé, apparaissent notamment. A partir de nos transistors, nous avons pu extraire une mobilité de l'ordre de $4.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ en accord, bien que plus élevées, avec les performances reportées dans la littérature pour ce même matériau.

Nous avons pu constater la variation de la mobilité en fonction de la tension de grille ainsi que la présence de nombreux pièges dans le volume de la couche déposée.

Enfin, de manière plus générale, nous avons au cours de ce chapitre mis en évidence les différences de fonctionnement entre un transistor à effet de champ inorganique et un TFT organique. Il est aussi révélé clairement que les modèles de conduction et de variation de la mobilité en fonction de la température et de la tension de grille sont toujours en cours d'étude et suscitent quelques controverses.

Ce chapitre nous a aussi permis de souligner l'importance du matériau organique dans les performances de ces TFT. Il est clair, en effet, que l'ordre dans la couche organique et la suppression des pièges est un challenge à relever pour obtenir une bonne mobilité.

Nous terminons le chapitre par une étude de l'effet de l'air sur notre matériau qui subit clairement les effets du vieillissement. L'encapsulation est aussi un défi important pour l'exploitation de ces composants organiques.

-
- [1] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science*, 290, 2123 (2000)
- [2] M. D. Austin, S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 4431, (2002)
- [3] G. Schmid, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, C. Dehm, *mstnews S/03*, pp 19-21, Aout 2003.
- [4] S. Scheinert, W. Schliefer, *Synth. Met.*, 193, p 501, (2003)
- [5] Scheinert, G. Paasch, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201, 6, p. 1263, (2004)
- [6] S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.*, 72, p. 1854., (1998)
- [7] Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.*, 18, p. 606, (1997).
- [8] Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Devices*, 44, p. 1325, (1997).
- [9] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, A. W. P. Fung, H. E. Katz, *Science*, 272, p. 1462, (1996).
- [10] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, 14, 2, p. 99, (2002)
- [11] G. Horowitz, R. Hajlaoui, P. Delannoy, *J. Phys. III.*, 5, p. 355, (1995)
- [12] C. Tanase et al., *Phys. Rev. Lett.*, 91, (2003)
- [13] Y. Roichman, Y. Preezant, N. Tessler, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201, 6, p. 1246, (2004)
- [14] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.*, 80, p 2051, (1996)
- [15] C. P. Jarret, A. R. Brown, R. H. Friend, M. G. Harrison, D. M. de Leeuw, P. Herwig, K. Mullen, *Synth. Met.*, 85, 1403, (1997).
- [16] C. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, J. M. Shaw, *Science*, 283, p. 822, (1999)
- [17] s. Jain, *IEE Proc. Pt. I*, 135, 162, (1988)
- [18] G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Synth. Met.*, 101, p. 401, (1999)
- [19] W. R. Salaneck, S. Stafström, J. L. Brédas, *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces*, Cambridge University Press, (1996).
- [20] T. Holstein, *Ann. Phys.*, 8, p. 343, (1959).
- [21] A. R. Brown, C. P. Jarrett, D. M. de Leeuw, M. Matters, *Synth. Met.*, 88, p. 37, (1997).

- [22] E. J. Lous, P. W. Blom, L. W. Molenkamp, D. M. de Leeuw, *Phys. Rev. B*, 51, 17, p 251, (1995)
- [23] M. C. J. M. Vissenberg, M. Matters, *Phys. Rev. B*, 57, 12 964, (1998).
- [24] K. Waragai, H. Akimichi, S. Hotta, H. Kano, H. Sakaki, *Synth. Met.*, 57, 4053, (1993).
- [25] S. Hotta, K. Waragai, *Adv. Mater.*, 5, 896, (1993).
- [26] P. G. Le Comber, W. E. Spear, *Phys. Rev. Lett.*, 25, p. 509, (1970)
- [27] G. Horowitz, P. Delannoy, *J. Appl. Phys.*, 70, 469, (1991)
- [28] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, R. Hajlaoui, *J. Appl. Phys.*, 87, 9, p. 4456, (2000)
- [29] W. E. Spear, P. G. Le Comber, *J. Non-Cryst. Solids*, 8-10, 727, (1972)
- [30] M. C. J. M. Vissenberg, M. Matters, *Phys. Rev. B*, 57, 12964, (1998)
- [31] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, J. S. Langer, *Phys. Rev. B*, 4, p. 2612, (1971)
- [32] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1979)
- [33] S. Scheinert et al., *J. Appl. Phys.*, 92, 1, p. 330, (2002)
- [34] S. Scheinert, G. Paasch, *Verh. Dtsch. Phys. Ges (VI)*, 36, 207, (2001)
- [35] S. Scheinert, G. Paasch, T. Doll, *Synth. Met.*, 139, p. 233, (2003)
- [36] D. M. Taylor et al., *J. Phys. D*, 24, p. 2032, (1991)
- [37] C. Vaterlein et al., *Synth. Met.*, 76, p. 133, (1996)
- [38] G. H. Gelinck, T. C. T. Geuns, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, 77, p. 1487, (2000)
- [39] E. J. Meijer et al., *J. Appl. Phys.*, 93, p. 4831, (2003)
- [40] M. S. Abdou et al., *Adv. Mater.*, 6, p. 838, (1994)
- [41] M. S. Abdou et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, p. 4518, (1997)

Conclusion

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'étude et la réalisation de diodes et de transistors à couches actives polymères. Le polymère utilisé pour cette étude est un poly(3-octylthiophène) régio-régulier synthétisé par M. Delabouglise du Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI). Cette étude constitue le premier travail dans le domaine de l'électronique organique au sein du LAAS.

Nous avons dans un premier temps essayé de faire une revue assez exhaustive des travaux de la littérature dans le domaine afin d'offrir une fondation au développement du domaine de l'électronique organique au sein du laboratoire. Nous avons notamment détaillé les principes de conduction dans les matériaux organiques en rappelant l'importance des orbitales moléculaires dans le déplacement des charges. Cet état de l'art a aussi consisté à faire un inventaire des principaux matériaux organiques utilisés pour la réalisation de transistors et de diodes organiques. Nous avons complété ce travail en faisant référence aux performances reportées pour ces composants dans la littérature et en faisant ressortir l'importance de l'ordre dans les couches de matériaux organiques sur ces performances.

La suite de notre travail a résidé à mettre en œuvre la technologie de réalisation des diodes et des transistors à base de matériaux organiques. Ainsi, nous avons mis au point les différentes étapes technologiques permettant d'aboutir à nos composants. Nous avons notamment mis au point le dépôt de couches de P3OT adaptées aux composants désirés et préparé les substrats d'ITO dans le cas des diodes et de SiO₂ dans le cas des transistors. Les dépôts de polymère ont été faits par centrifugation à partir de solution de chloroforme de différentes concentrations. Ce travail de mise en œuvre fut celui qui nécessita l'investissement le plus important.

Les diodes réalisées sont basées sur le principe d'une mono-couche de P3OT prise en sandwich entre une anode en ITO et une cathode métallique. Ces composants révèlent un comportement redresseur dont l'importance est fonction du métal de cathode utilisé. Nous avons par exemple observé un comportement redresseur sur les caractéristiques courant-tension plus marqué dans le cas d'une cathode en aluminium que dans le cas d'une cathode en nickel. Nous avons essayé à partir des caractéristiques électriques des diodes réalisées

d'identifier les modèles les plus adaptés à la description de leur comportement. Nous avons pour cela mené une étude thermique qui nous a permis de révéler l'injection par effet tunnel selon le modèle de Fowler-Nordheim comme étant le mode dominant pour des faibles températures. Aux températures ambiantes et supérieures nous avons choisi d'utiliser le modèle Schottky valable pour des interfaces métal/semi-conducteur pour décrire l'injection à travers la barrière P3OT/Al. A partir de ce modèle nous avons extrait une hauteur de barrière de 1,1 eV pour l'interface P3OT/Al.

Afin de compléter la caractérisation des diodes, nous avons fait une étude capacitive qui a révélé la présence d'une charge d'espace à l'interface métal/polymère.

La conduction par charge d'espace a aussi été abordée avec la réalisation et l'étude de structures ITO/P3OT/Au pour lesquelles la conduction s'est révélée limitée par la charge d'espace. De ces structures nous avons extrait une mobilité équivalente verticale de $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Après la réalisation et l'étude de nos diodes, le travail le plus complexe a été abordé lors de l'élaboration des transistors à base de P3OT. Nos structures sont de type TFT avec un oxyde de grille en SiO₂ et des électrodes de drain et source en or. Le canal de conduction formé par le matériau organique est déposé lors de la dernière étape du procédé de réalisation, il s'agit d'une structure bottom contact. Nous avons réalisé des transistors de longueur de canal de 20 μm et 40 μm pour une largeur de canal constante de 1 cm. La caractérisation du courant de drain en fonction de la tension de drain pour différentes tensions de grille de nos composants laisse bien apparaître les deux régimes de fonctionnement, saturé et linéaire.

Dans un premier temps, nous avons pu extraire une mobilité par effet de champ d'environ $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous avons montré que suivant la méthode de calcul les valeurs obtenues varient sensiblement. La comparaison entre la mobilité obtenue dans des structures verticales et la mobilité obtenue dans le cas des structures longitudinales que sont les transistors prouve que le dépôt par centrifugation conduit à un certain arrangement dans le volume du matériau. Nous avons, aussi, mis en exergue l'augmentation de la mobilité en fonction de la tension de grille dans notre composant qui est un phénomène bien connu dans les transistors organiques. La présence importante de pièges à l'interface SiO₂/P3OT ou dans le volume du matériau a été mise en évidence par la valeur importante de la pente sous la tension de seuil de la caractéristique de transfert de nos transistors.

Enfin, nous avons étudié l'effet de l'exposition à l'air et le vieillissement de notre P3OT. Nous avons ainsi pu constater que l'oxygène semble agir comme un dopant qui conduit à l'augmentation de la conductivité de notre matériau alors que la mobilité est dégradée.

Ce travail constitue un premier pas dans le domaine de la microélectronique organique au LAAS. De ce fait, il n'est pas complet et d'autres études doivent être menées pour approfondir le sujet. Plusieurs axes pour lesquels le savoir du LAAS et son expertise pourrait intervenir :

La modélisation du fonctionnement et des caractéristiques électriques des transistors organiques pourrait être approfondie. Aujourd'hui les modèles utilisés sont toujours soumis à controverse.

La relation entre les performances des composants et les caractéristiques structurelles du matériau. Il s'agit de travailler sur l'amélioration de l'ordre dans un matériau organique, polymère ou petites molécules. Nous pouvons aussi envisager d'utiliser des matériaux dont la structure intrinsèque favorise un arrangement tels que les matériaux discotiques étudiés au LGET. La structure moléculaire de ces matériaux est contrôlable et pourrait favoriser la réalisation de transistors offrant de très bonnes mobilités.

Le LAAS pourrait améliorer les performances des composants tels que les transistors en utilisant son savoir faire sur des technologies nouvelles tel que la soft lithographie ou le jet d'encre permettant de compenser les faibles performances des matériaux organiques en réduisant les dimensions des composants. L'amélioration des contacts de ce type de structures peut aussi constituer un axe d'amélioration important.

Les applications de capteur développées au LAAS peuvent favoriser l'utilisation des matériaux organiques conducteurs.

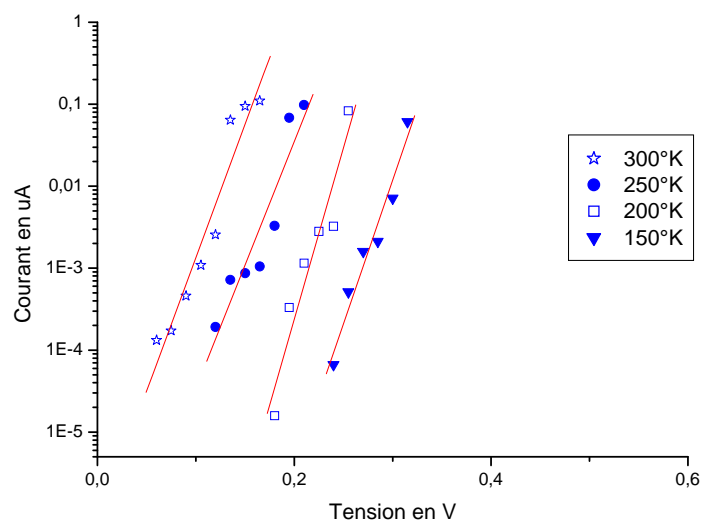
Enfin la recherche sur des matériaux organiques biocompatibles pourrait constituer un travail inédit et porteur de nouvelles applications.

Annexe 1 :

Détermination de la hauteur de barrière P3OT/Ni

Notre première approximation a consisté à utiliser le modèle Richardson Schottky (Cf Chapitre II 2.5.1.1). Nous avons voulu voir si cette hypothèse se confirmait par une étude en température.

Aux faibles valeurs du champ, le courant commence à croître dans la structure révélant l'injection des porteurs au travers de la barrière P3OT/Ni. L'étude des caractéristiques I(V) dans cette zone d'injection nous permet de remonter à la valeur de la hauteur de barrière P3OT/Ni. Les courbes I(V) représentatives de cette zone pour différentes températures sont représentées sur le graphique ci-dessous.



Le tracé semi logarithmique montre que l'on peut estimer la caractéristique dans cette zone par une droite dont l'équation est révélatrice du modèle Schottky, traduit par l'équation suivante :

$$J = J_s \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) = A \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad A1.1$$

Cette dernière équation permet dans le tracé d'Arrhenius de remonter à la hauteur de barrière Φ_B .

$$\text{Log} \frac{J}{T^2} = \text{Log} A + \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{qV}{n} - \Phi_B \right) \right] \quad A1.2$$

La figure A1.2 représente ce tracé et l'équation (A1.2) met en valeur la possibilité de remonter à la valeur de la constante de Richardson-Schottky ainsi qu'à la valeur de la hauteur de barrière. En effet, la limite lorsque la température tends vers zéro de ce tracé nous permet de remonter à la valeur de la constante de Richardson Schottky relative.

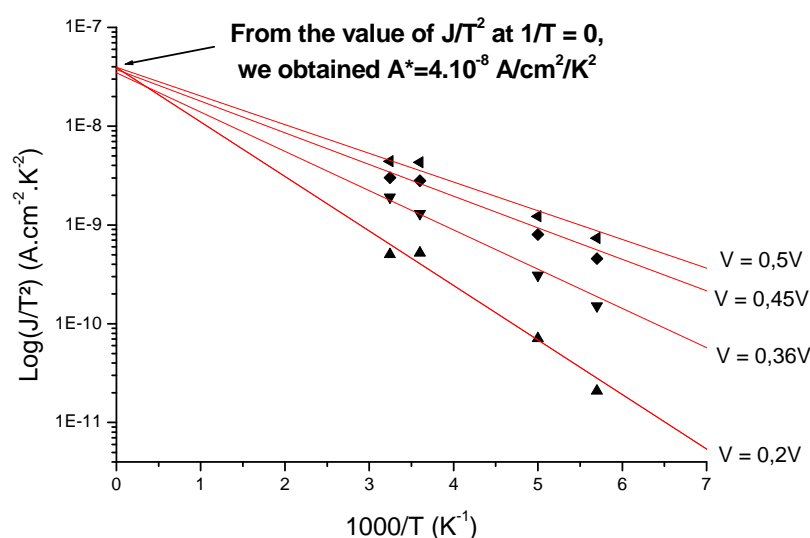
$$\lim_{\frac{1}{T} \rightarrow 0} \frac{J}{T^2} = A^* \quad \text{A1.3}$$

Selon notre tracé nous obtenons une valeur de A^* autour de $4.10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$. Cette valeur très éloignée des valeurs utilisées classiquement dans le cas du silicium est en accord avec des travaux dans la littérature faisant état de telles valeurs dans les matériaux organiques [1; 2 ;3].

De cette valeur de la constante de Richardson Schottky nous pouvons déduire la valeur de la hauteur de barrière à partir de l'équation (A1.4). Nous obtenons ainsi une valeur de 0,329 eV.

$$\Phi_B = -kT \log\left(\frac{J_S}{A^* T^2}\right) \quad \text{A1.4}$$

Cette méthode s'appuie sur l'hypothèse que le choix du modèle de Richardson-Schottky est bien fondé.



- [1] A. Assadi, Y. Fu, M. Willander and C. Svenson, Jpn. J. Appl. Phys., vol 32 (1993) pp. 1696-1699
- [2] S. Barth, U. Wolf and H. Bassler, Physical Review B, vol 60 n°12, 15 sept 1999, pp. 8791-8797
- [3] Campbell, Bradley, Lambender and Sokolowski, Journal of Appl. Physics, vol 86 n°9, 1 nov 1999, pp. 5004-5011

Annexe 2 :

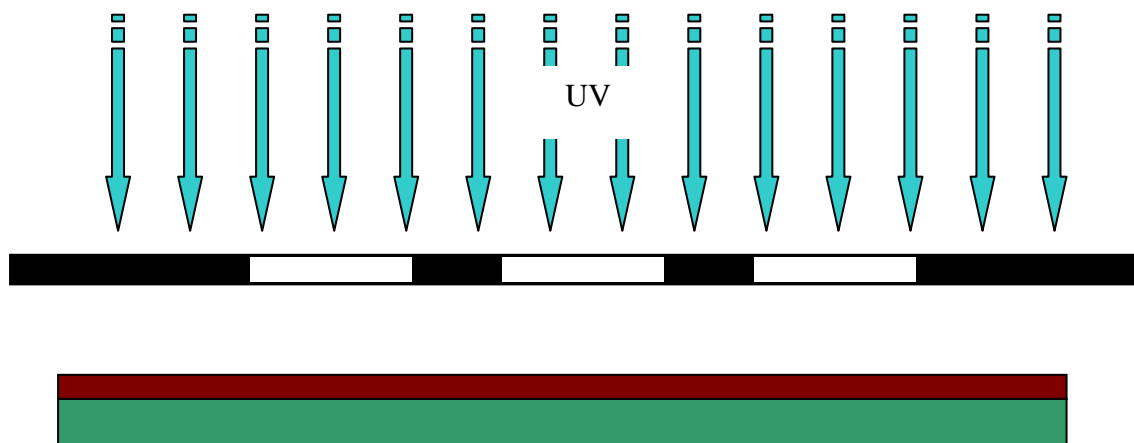
Principe du Lift Off

Le lift off est utilisé en microélectronique pour transférer un motif dans une couche métallique sans avoir à réaliser de gravure humide du métal. Ceci peut s'avérer intéressant dans le cas où la résolution du motif empêche la sous gravure ou dans le cas de métaux dont la gravure est difficile ou non sélective. Il s'oppose à la gravure du métal classique dans le sens où la résine de photolithographie sert de « pochoir » pour le dépôt du métal alors que classiquement la couche de métal est gravée au travers d'une résine de protection.

Les différentes étapes du procédé sont décrites ci-dessous.

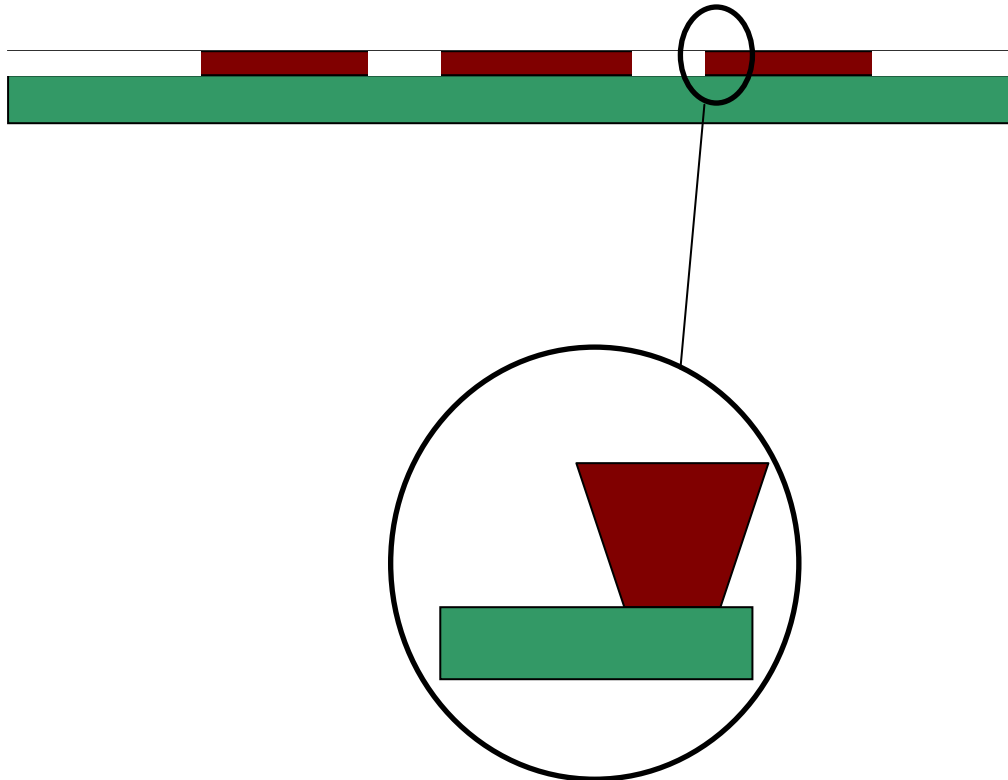
Etape 1 : transfert du motif dans la résine.

Par un procédé de photolithographie classique (dépôt de la résine, insolation et développement), le motif est transféré dans la couche de résine.



Insolation de la résine : La résine photosensible est insolée au travers d'un masque comportant le motif complémentaire du motif souhaité en métal.

- Résine photosensible
- Substrat
- Métal



Développement de la résine : Les zones de la résine insolées sont beaucoup moins solubles que les zones non insolées. Ainsi, après développement la résine reproduit le motif du masque.

Le flanc des parois est incliné de manière à éviter la continuité du dépôt de métal au dessus de la couche.

Étape 2 : Dépôt du métal au travers du motif réalisé.

Le métal est déposé (par évaporation sous vide) au travers de la résine. Dans les parties non couvertes par la résine, le métal vient directement au contact du substrat.



Etape 3 : Retrait de la résine

La résine est ensuite retirée dans un bain de solvant. Les flancs inclinés permettent au solvant d'atteindre la couche de résine pour la dissoudre.

Le motif complémentaire de celui du masque est transféré sur le masque.

