

**Université de Reims Champagne-Ardenne**



**THESE**

*Présentée pour l'obtention du grade de*

**Docteur de l'Université de Reims-Champagne-Ardenne**

*Spécialité Electronique*

*par*

**Amina Belkhir**

**Contribution à la modélisation des  
transistors organiques**

Soutenue le 9 Octobre 2009 devant le jury composé de

M. Jean-Paul Parneix, Président  
M. Gilles Horowitz, Rapporteur  
M. Jacques Tardy, Rapporteur  
M. Romain Gwoziecki, Examineur  
M. Louis Giraudet, Directeur de thèse  
M. Olivier Simonetti, Co-encadrant



## RESUME

Ce travail porte sur l'étude de la modélisation du transistor organique ainsi que son implémentation numérique. L'objectif est la prise en compte des spécificités des matériaux organiques dans le calcul des caractéristiques courant-tension du transistor, de manière à permettre une analyse physique du comportement des transistors, et par suite de pouvoir agir sur les paramètres technologiques de fabrication, et améliorer les performances des composants et des circuits.

Dans un premier temps, un modèle semi-analytique 1D a été développé, sur la base du modèle du transistor MOS silicium en prenant en compte un certain nombre d'effets parasites (résistances ohmiques des contacts, injection non linéaire au contact source). L'impact des phénomènes d'injection sur l'extraction des paramètres essentiels du transistor (mobilité effective et tension de seuil) ont pu être clairement soulignés. De plus, l'existence de champs électriques très élevés au contact injectant a été mise en évidence.

Ensuite, il est apparu utile de développer un modèle numérique du calcul du courant drain pour prendre en compte d'avantage de spécificités des matériaux organiques (densités d'états, autres modèles d'injection, profils de mobilités, etc.). Ce modèle est basé sur le calcul distribué du potentiel dans le canal. Dans un premier temps, la résolution numérique de l'équation de Poisson a été implémentée pour calculer la charge accumulée. Cela a également permis de souligner clairement les différences entre la tension de seuil effective  $U_{T-eff}$  et la tension  $U_{ONSET}$ . Ce travail préliminaire pose les bases nécessaires à la poursuite de l'analyse physique de la caractéristique courant-tension.

## ABSTRACT

This study focuses on organic transistor modeling, and its numerical implementation. Considering the specificities of organic materials, current-voltage characteristics of the transistor are calculated.

First, a semi-analytical 1D transistor model was developed, derived from the silicon MOS model, including a number of parasitic effects (contact resistances, non-linear injection at the source contact). The impact of the injection phenomena on the extraction of key parameters (effective mobility and threshold voltage) has been clearly highlighted, and successful comparison with experimental results was established. Moreover, the existence of very high electric fields at the injecting contact was shown. The usual gradual channel approximation fails in the presence of these high fields, and 2D Poisson equation is used to evidence a depleted zone formation near the source contact.

The 1D model fails to accurately describe organic transistor behavior near threshold, as well as to take into account some specific properties of disordered organic materials, such as gaussian density of states, injection and transport through localized states, etc... Therefore, a distributed model has been developed. Numerical resolution of the Poisson equation has been implemented to calculate the accumulated charge in the presence of an electric field gradient along the channel. One result of this preliminary work was to clearly highlight the difference between the effective threshold voltage  $U_{T\text{-eff}}$  and the onset voltage  $U_{\text{ONSET}}$ . This work paves the way for deeper analysis of the current-voltage characteristic of organic transistors.

A ma mère, une mère courage,  
Qui sacrifie tout pour le bonheur et le bien-être de ses enfants.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont constituées l'Equipe de microélectronique organique, en particulier M. Giraudet, mon directeur de thèse mais aussi M. Simonetti, co-encadrant, M. Maurel, M. Fauveau (Post Doc) et Melle ElOmari, (ATER).

J'ai aussi une pensée particulière pour Mme Meinertzhagen qui a cru en moi, qui m'a soutenue et sans qui je n'aurais pas fait tout cela, et à M. Bigorgne qui m'a encouragée à poursuivre mes études.

Je tiens à remercier M. Zaytoon qui m'a accueillie au sein de son laboratoire le CReSTIC, ainsi que tous les professeurs et maîtres de conférences qui en font parti : M. Dubois, M. Guelton, M. Manamanni, M. Messai, M. Moughamir, , M. Sayed Mouchaweh... pour leur soutien et leur attention... Je n'oublie pas bien évidemment les autres membres du personnel IATOSS, Sylvie, Sébastien, Mme Petit...

Je remercie les membres du département EEA, M. Carton, M. Nuzzo, Dom', Nicolas... qui m'ont bien facilité la vie pour mes enseignements. Je pense aussi à tous les étudiants en qui j'ai puisé la force pour tenir. Je garde en souvenir de très bonnes anecdotes qui me font encore sourire. Ils m'ont réellement permis de m'épanouir. Je remercie sincèrement par la même occasion la Doyenne de l'UFR Sciences, Mme Carré qui m'a fait confiance et m'a permis d'intégrer l'équipe pédagogique de l'URCA.

Je pense aussi à tous ceux que j'ai rencontrés en formation. Les réunions avec les autres étudiants en thèse ont donné de belles thérapies de groupes, M. Fétrot pour son coaching et son SAV 24h/24 - 7j/7.

Je tenais à remercier l'Ecole Doctorale, M. Manuel Sanchez, Mme Estelle Odinot, toujours disponible et à notre écoute, M. Courtois, Mme Viard...

Je remercie M. Troyon pour m'avoir accueilli au sein du LMEN. Malheureusement, je n'ai pas eu le temps de faire la connaissance avec beaucoup de personnes mais merci à M. El Hdiy qui prenait souvent de mes nouvelles.

J'ai dû en oublier mais je remercie tous les sourires sincères que j'ai croisés.

Enfin, je remercie toute ma famille, ma mère, mes sœurs qui m'ont supportée durant ces années de thèse malgré mes sauts d'humeur, mes absences. Elles ont tout fait pour me faciliter la vie. Je pense aussi à mon frère, de l'autre côté de la méditerranée...

Je n'oublie pas tous mes proches, toutes mes connaissances qui m'ont permis de souffler, de me changer les idées, de relativiser et de me remotiver.



# SOMMAIRE

Résumé .....	3
Abstract .....	4
Remerciements .....	6
Sommaire .....	9
Introduction .....	11
1 Introduction Générale.....	15
1.1 Enjeux socio-économiques .....	15
1.2 Enjeux techniques et scientifiques .....	24
1.3 Conclusion .....	28
2 Les Transistors Organiques - Généralités .....	31
2.1 Présentation du transistor à effet de champ organique.....	31
2.1.1 Configurations des OFET .....	31
2.1.2 Principe de fonctionnement.....	33
2.1.3 Régimes de fonctionnement.....	33
2.1.4 Caractéristiques électriques.....	36
2.1.5 Les trois paramètres essentiels d'un OFET.....	39
2.2 Présentation des matériaux organiques semi-conducteurs .....	43
2.2.1 Physique des matériaux organiques.....	43
2.2.2 Chimie des matériaux organiques .....	59
2.2.3 Matériaux organiques utilisés dans les OFET .....	60
2.3 Technologies de fabrication des transistors organiques .....	63
2.3.1 Impression jet d'encre .....	64
2.3.2 Lithographie Offset (report) .....	67
2.3.3 Flexographie .....	68
2.3.4 Héliogravure .....	70
2.3.5 Sérigraphie .....	70
2.3.6 Spin coating (tournette).....	71
2.3.7 Drop-casting (évaporation de goutte) .....	72
2.4 Conclusion .....	72
3 Modélisation des Transistors Organiques .....	76
3.1 Modélisation .....	76
3.1.1 Généralités.....	76
3.1.2 Les différentes applications de la simulation numérique.....	77

3.1.3	Les différentes étapes pour la construction d'un modèle CAO de dispositifs .....	78
3.1.4	Les problèmes liés à la résolution numérique.....	79
3.1.5	Les problèmes du modèle physique de l'OFET.....	79
3.2	Modèle CAO de circuits .....	79
3.2.1	Principe de la simulation.....	79
3.2.2	Enjeux de la simulation .....	80
3.2.3	Principaux types de simulations numériques.....	80
3.3	Modèle 1-D du Transistor organique de type bottom contact.....	82
3.3.1	Introduction .....	82
3.3.2	Les bases du modèle de l'OFET .....	83
3.3.3	Modèle d'OFET avec injection non linéaire.....	95
3.3.4	Prédictions du modèle, effets du premier ordre.....	107
3.3.5	Comparaison avec des données expérimentales .....	112
3.3.6	Effet de l'injection sur l'extraction de la mobilité et de la tension de seuil .....	115
3.3.7	Prédiction de possibles instabilités et claquages dans les OFET .....	121
3.3.8	Résumé du modèle 1D .....	124
3.4	Modèle distribué.....	126
3.4.1	Principe.....	126
3.4.2	Résolution de l'équation de Poisson .....	128
3.4.3	Des différences entre $U_t$ et $U_{onset}$ .....	132
3.4.4	Calcul du Courant $I(V)$ .....	137
3.4.5	Potentiel et du champ électrique le long du canal .....	138
3.4.6	Conclusions du modèle distribué.....	139
4	Conclusions et perspectives .....	142
5	Annexe : Descriptions des transistors circulaires réalisés au LMEN .....	148
6	Annexe : Calcul analytique de la charge.....	152
7	Bibliographie.....	157
8	Le Nouveau Chapitre de la Thèse.....	163
	Introduction .....	163
8.1	Enjeux du projet.....	163
8.2	Gestion de projet.....	164
8.2.1	Estimation des facteurs risque et réussite.....	164
8.2.2	Dépenses relatives au projet.....	165
8.3	Compétences acquises.....	166
8.4	Perspectives professionnelles.....	168

# INTRODUCTION

L'équipe Electronique Organique du Laboratoire de Microscopie et d'Etudes des Nanostructures s'est récemment réorientée vers le domaine de l'électronique organique. En particulier, elle s'intéresse aux transistors organiques dont les applications potentielles sont très vastes. Toutefois, avant d'envisager des applications industrielles, les transistors devront être fiables, performants, fonctionner à de faibles tensions, être reproductibles et peu coûteux en production. Diverses technologies à base d'impression sont mises en œuvre pour diminuer les coûts de production de ces circuits organiques, parmi lesquelles l'impression jet d'encre.

Cette thèse contribue dans ce cadre aux premières recherches de l'équipe autour des transistors organiques et présente une étude de la modélisation du transistor organique avec une approche 1D, et ensuite un travail introductif sur un modèle distribué.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres suivis du 'Nouveau Chapitre de la Thèse'.

Le premier chapitre est consacré à placer ma thèse dans son contexte économique et scientifique.

Le deuxième chapitre rappelle quelques principes de base sur le transistor organique et présente un état de l'art de ce composant.

Le troisième chapitre décrit les modèles implémentés du transistor organique avec les résultats obtenus et les discussions autour de ceux-ci.

Le chapitre supplémentaire est le Nouveau Chapitre de Thèse présentant mon bilan de compétences à l'issue de mes trois années de thèse ainsi que mes perspectives professionnelles.



# INTRODUCTION GENERALE



# 1 INTRODUCTION GENERALE

Cette introduction présente les enjeux économiques et sociaux de l'électronique organique ainsi que le cadre scientifique de l'étude de l'électronique organique.

## 1.1 ENJEUX SOCIO-ECONOMIQUES

Essentiellement utilisés jusqu'à présent pour leur qualité de flexibilité et, parfois, pour leurs propriétés d'isolants électriques, les plastiques ou polymères, se retrouvent aujourd'hui dotés de propriétés électriques et optiques. Les travaux de recherches menés dans les années 70 par Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont été récompensés en 2000 par un prix Nobel. Ils s'intéressaient à la conduction des matériaux polymères, ouvrant aux polymères organiques le domaine de l'électronique, à très fort potentiel. Dès lors, de nouveaux composants ont été conçus à partir de ces polymères et ont donné naissance à l'électronique organique qu'on appelle aussi l'électronique plastique.

L'électronique organique vient bouleverser le domaine des composants électroniques grâce à ses nombreux atouts, et notamment : son potentiel bas coût de fabrication, et le fait que le support de fabrication peut être à priori flexible comme le papier ou le plastique. Un composant organique est aussi beaucoup plus léger qu'un composant à base de silicium. L'électronique devient alors souple, légère et potentiellement peu coûteuse.

Tous les principaux composants électroniques peuvent être fabriqués à base de matériaux organiques comme les transistors, les diodes, les résistances, les capacités, les inductances, les mémoires... On peut alors tout imaginer.

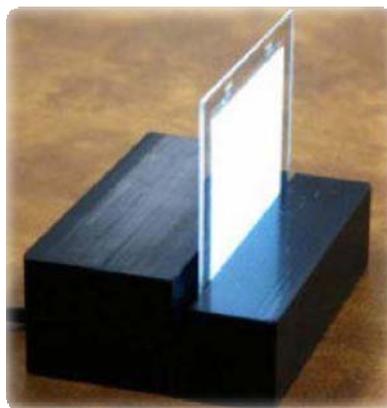
L'électronique organique connaît aujourd'hui un engouement sans précédent. On estime que ce secteur innovant pourrait générer jusqu'à 30 milliards d'euros d'ici 2015 et fait l'objet de nombreux articles dans la presse grand public. Ceci est dû au fait que malgré

les performances limitées et une faible stabilité, l'électronique plastique permet d'envisager des applications particulières.



*Figure 1 Bracelet médical (Plastic Logic)*

Désormais, nous pouvons nous attendre à voir de l'électronique là où il n'y en avait pas auparavant. En effet, étant donné leur finesse, leur flexibilité, leur résistance et sachant qu'ils peuvent être peu onéreux, les polymères transformés en composants électroniques peuvent nous laisser imaginer alors de nouvelles applications telles que de nouvelles générations d'étiquettes, d'emballages, de textiles intelligents avec des écrans.



*Figure 2 Dispositif lumineux de Konica, luminosité de 1 000 cd/m<sup>2</sup>, durée de vie de 10 000 heures et brillance de 64 lumens/W.*

L'électronique peut aussi aisément s'introduire sur le marché des produits à usage unique notamment dans le domaine médical et pharmaceutique avec des systèmes de diagnostics jetables.

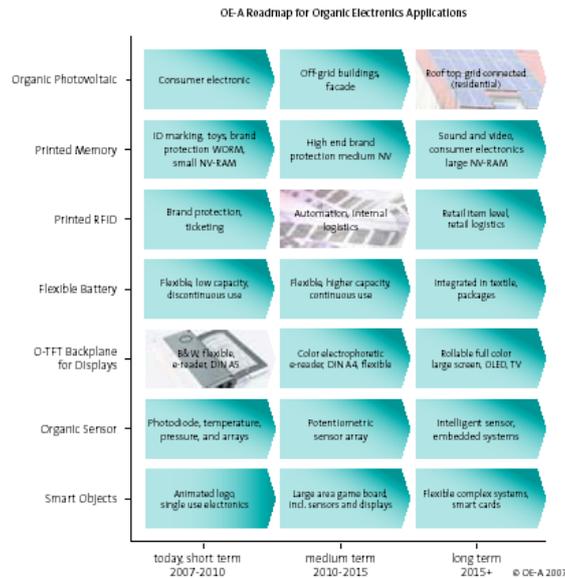


Figure 3 Prévisions de l'entrée dans le marché de différentes applications sur une dizaine d'années (Organic Electronics Association, 2007)

L'électronique organique fait aussi une percée dans le marché de l'éclairage basse consommation de différents coloris. Dans le cadre de développement durable, des potentialités sont attendus dans le domaine de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.

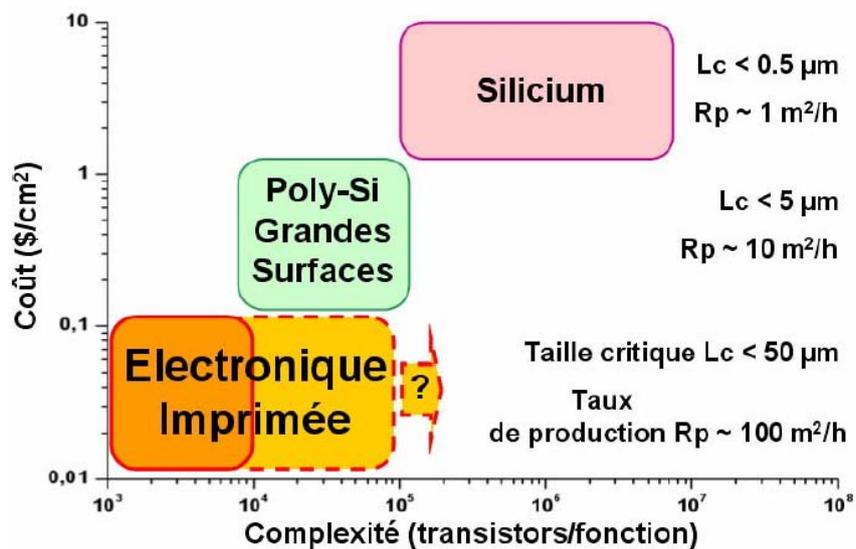


Figure 4 Positionnement sur un graphique coût/complexité de l'électronique imprimée par rapport à la technologie silicium (Barret, 2007)

Ainsi, l'électronique organique prendrait une place de plus en plus avantageuse dans notre vie quotidienne d'où les enjeux économiques importants qui en découlent.

L'électronique organique ne cherche pas à concurrencer l'électronique silicium mais elle peut être une alternative dans des applications simples et jetables. Ce fait est dû à des performances faibles et des limitations des matériaux organiques comparés aux matériaux classiques utilisés dans l'électronique silicium. Néanmoins, ses performances sont suffisantes pour envisager de véritables circuits de plus en plus complexes et complets au fur et à mesure que la recherche permettra d'avancer et d'améliorer les performances des principaux composants constituant un circuit électronique.

Une application est déjà bien mature : il s'agit des écrans à base de diodes électroluminescentes organiques, OLED. Dans le commerce, de petits écrans OLED sont présents depuis quelques années dans les appareils-photos, les téléphones portables, lecteurs MP4, montres...



*Figure 5 Montre Diesel avec écran OLED*



*Figure 6 Le RADIUS de Polymer Vision, PDA, livre électronique et lecteur de musique, écran monochrome 5 pouces (Polymer Vision)*

Les écrans plats, qui utilisent des diodes électroluminescentes organiques, promettent des avantages en termes de qualité d'image, des économies d'énergie et pourraient éventuellement être moins coûteux à la production. Les écrans AMOLED (Active Matrix Organic Light-Emitting Diode) sont une variante des écrans OLED classiques, dans laquelle chaque anode est individuellement contrôlée par un transistor TFT. Cette technologie a, entre autre, l'avantage d'allonger la durée de vie du produit (un des gros défauts de la technologie OLED par rapport au LCD), de réduire sa consommation et d'atteindre une largeur d'écran d'une finesse inégalée. Toutefois, ses performances sont limitées pour des écrans de très grandes tailles, les écrans AMOLED seront de préférence utilisés dans les petits appareils mobiles, tel que les téléphones, le baladeur MP3 etc.

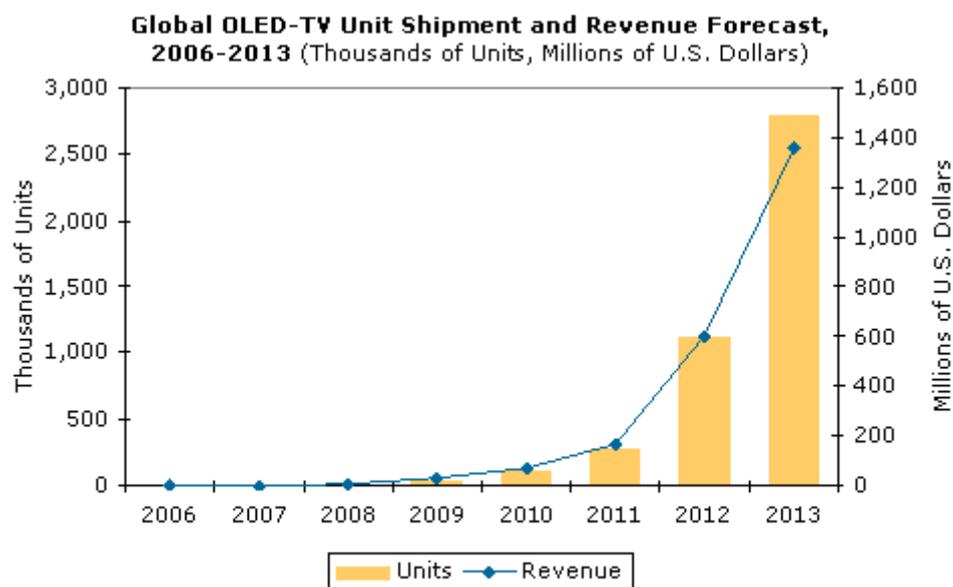


*Figure 7 Le Sony XEL-1 utilisant la technologie OLED et qui ne mesure que 3 millimètres d'épaisseur*

Sony a présenté un téléviseur ultra-fin (Figure 7) en début d'année utilisant la technologie OLED, dont les promoteurs assurent qu'il pourrait à terme remplacer le plasma et le LCD. Le groupe japonais a annoncé la commercialisation immédiate d'un téléviseur OLED de 11 pouces et de 3 millimètres d'épaisseur, au prix de 2.000 dollars. En novembre dernier au Japon, Sony avait déjà lancé les tous premiers téléviseurs à écrans plats basés sur la technologie OLED. Il faudra s'attendre par la suite à voir apparaître des écrans plus grands.

Toutefois cette technologie prendra plusieurs années avant de concurrencer les écrans plasma et LCD. Malgré tout, le cabinet d'études iSuppli prévoit une sérieuse croissance au cours des six prochaines années du marché mondial des téléviseurs OLED. Le cabinet

estime que ce marché devrait représenter à la fin de cette période un total près de 1,4 milliards de dollars contre 2 millions en 2007 (Figure 8).



*Source: iSuppli Corp. December 2007*

*Figure 8 Diagramme prévisionnel du marché des écrans OLED*

L'électronique organique peut aussi développer le domaine des RFID. Effectivement, avec les technologies actuelles, le prix d'une étiquette ne peut passer en dessous du seuil des 10cts ce qui est encore trop élevé pour certaines applications. Par conséquent, il s'agit là d'un grand marché à conquérir pour l'électronique plastique.

L'identification radio-fréquence, ou RFID, résulte du mariage de la technologie radio et de l'électronique, à laquelle s'est substituée aujourd'hui la microélectronique. Le concept du système RFID trouve son origine durant la seconde guerre mondiale. On l'utilisait alors pour différencier les avions amis des avions ennemis. D'imposants 'tags' ou transpondeurs étaient placés dans les avions amis afin de répondre 'amicalement' à l'interrogation des radars.

RFID est le terme générique pour la technologie qui consiste à utiliser les ondes radio afin d'identifier d'une façon automatique des personnes, des animaux ou des objets. La méthode la plus répandue pour identifier un individu ou un objet repose sur le stockage d'un numéro d'identification ainsi que d'autres informations si nécessaire dans un microprocesseur relié à une antenne. Cette dernière constituée d'éléments conducteurs envoie les données à un système de lecture. L'ensemble constitué de la puce et de

l'antenne est appelé 'tag' ou étiquette RFID. Le système de lecture transforme les ondes électromagnétiques en données numériques qui pourront ainsi être traités par informatique. Tout ceci est illustré par la Figure 9.

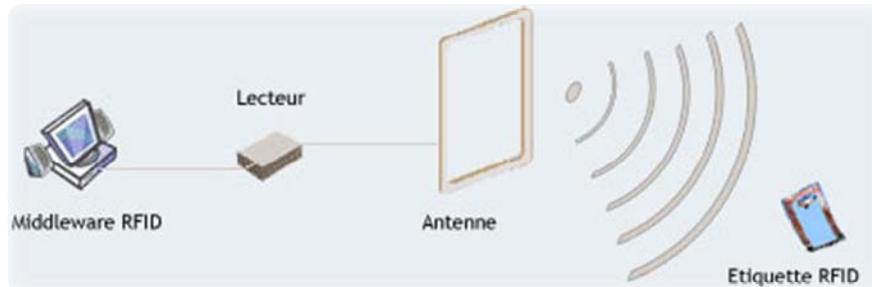


Figure 9 Système RFID

Il existe deux types d'étiquettes RFID :

- Les étiquettes télé-alimentées, sans source d'énergie embarquée (95% du marché);
- Les étiquettes intégrant une pile, permettant une émission à plus grande distance, une association avec des capteurs (de températures, d'humidité etc.). Cependant le coût de fabrication est plus élevé.

L'encombrement de ces étiquettes va dépendre des applications. Du point de vue microprocesseur, plus le traitement sur les données et la communication entre la puce et le système seront élaborés, plus la mémoire sera importante. Ainsi une étiquette qui sera uniquement lue sera plus petite qu'une étiquette qui échangera et modifiera son contenu d'informations. Du point de vue de l'antenne, la taille et la forme de celle-ci dépendra de la fréquence d'utilisation de l'onde radio qui elle-même dépend de l'application. Ainsi plus la fréquence d'utilisation est petite plus l'antenne est grande et la distance de lecture courte (une dizaine de cm). A noter aussi que les perturbations occasionnées par les objets métalliques ou les substances aqueuses sont moins importantes. Nous pouvons aussi faire remarquer qu'en basses fréquences, dans le cas des étiquettes passives, un compromis doit être trouvé avec la longueur de l'antenne. En effet, leur auto-alimentation étant assurée par un circuit LC associé à un circuit de redressement, le coefficient de qualité est inversement proportionnel à la résistance du circuit résonnant, elle-même proportionnelle à la longueur de l'antenne. Par ailleurs, à

noter que les matériaux imprimables sont plus résistifs que les métaux. En conséquence, suivant les applications il va falloir privilégier la taille, la qualité de réception, etc...

L'antenne peut se décliner principalement sous forme de bobine, de paire de bras métalliques ou de patch, pour des fréquences d'utilisation croissantes.

Les RFID sont couramment utilisées dans les badges d'accès à des bâtiments et dans les clés électroniques de certaines automobiles. Elles servent aussi, sous forme de marqueurs sous-cutanés, à l'identification d'animaux de compagnie, le suivi des espèces sauvages ou celui du bétail. La société américaine VeriChip vend aussi des étiquettes sous-cutanées pour des patients, destinées à stocker leur dossier médical dans le cadre de son programme VeriMed (Figure 10). Toutefois, ces mêmes puces sont aussi utilisées par les membres Baja Beach Club de Barcelone comme porte-monnaie virtuel dans le cadre de cet établissement.



Figure 10 Le tag RFID implantable dans le corps humain par VeriChip (Foster, 2007)

Les étiquettes sont également employées pour repérer les sorties de livres de bibliothèques ou pour localiser des bagages dans certains aéroports. À Paris, le système Vélib' s'appuie sur des puces RFID pour gérer la mise à disposition des vélos dans les points de stationnement (Figure 12). De nombreuses épreuves sportives comme le marathon de Paris ou le Tour de France utilisent des puces RFID fixées sur une chaussure, le cadre, ou le dossard de chaque participant, permettant ainsi le chronométrage individuel lors du passage des lignes de départ et d'arrivée. En

entreprise, la technologie RFID permet de suivre des produits dans une chaîne de fabrication.

Les industriels imaginent d'autres applications, comme le contrôle des dates de péremption dans un réfrigérateur ou le marquage des cartes d'identité et des adresses postales. La puce pourrait aussi stocker des données biométriques et renforcer les contrôles de sécurité.



*Figure 11 Nabaztag (à gauche) capable de lire à vive voix les livres Ztamp, équipés d'une puce RFID placée sur la première page (à droite).*

D'après le rapport de Research and Markets intitulé "Food and Livestock Traceability", ce sont quelque 900 millions d'articles alimentaires qui devraient se voir dotés d'une étiquette RFID à l'horizon 2015, 824 millions de têtes de bétail devant, quant à elles, se retrouver étiquetées avec des dispositifs un peu plus sophistiqués. En effet, Somark Innovations vient de lancer une encre RFID biocompatible, que l'on peut notamment utiliser pour tatouer le bétail et les animaux de laboratoire. De plus, cette encre permet une lecture à travers la fourrure de l'animal. Utilisant une technologie RFID passive ne contenant aucun métal, ces tatouages peuvent être soit colorisés soit invisibles.

Le système Somark ID résout notamment le problème bien connu dans l'élevage de la conservation par l'animal de l'étiquette apposée dans l'oreille. La plupart de ces étiquettes auriculaires coûtent environ 1,50€, mais la plupart (60 à 90 %) finissent également par tomber. D'où tout l'intérêt de cet encrage qui permet également un taux

de lecture infiniment supérieur à celui obtenu par étiquetage conventionnel (Somark Innovations).



*Figure 12 Une rangée de vélos stationnés sur les bornes d'attache d'une station Vélib'*

Nous pouvons alors constater que la technologie RFID est une réelle révolution dans le domaine de la traçabilité, l'identification, le paiement dans de nombreux secteurs tels que la défense, la santé, le transport, la distribution, l'agroalimentaire. Les principaux obstacles résident dans la normalisation des fréquences d'utilisations et la capacité à diminuer rapidement les coûts de fabrication. Nous risquerons aussi de faire face à un problème quant à l'utilisation de ce genre de dispositif et se posera la question de savoir quand est-ce que la limite de la protection de la vie privée est franchie.

Nous avons donc vu que le marché de l'électronique a un grand potentiel à condition que le coût de production soit bas coût. Pour garantir cet atout, il est important de se concentrer sur la technologie en parallèle à la chimie organique et la physique des matériaux.

## **1.2 ENJEUX TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES**

Afin d'améliorer la performance de l'électronique organique, il y a encore plusieurs points à améliorer d'un point de vue scientifique et technique. En effet, le choix des matériaux est déterminant sur les performances d'un composant. On constate aussi que les mécanismes physiques ne sont pas tous très bien compris dans les semi-conducteurs organiques. De plus, nous avons vu que pour que cette électronique soit compétitive, il faut que la méthode de production soit peu coûteuse. Donc les principaux axes de recherche seraient de travailler sur les semi-conducteurs organiques et sur la façon de produire un composant performant et stable dans le temps et dans les conditions d'utilisation des différentes applications (air ambiant, air réfrigéré, exposition au soleil...)

Les paramètres principaux qui influent sur les performances des dispositifs et des applications sont : la mobilité, la stabilité et la 'processabilité' des molécules.

Pour augmenter les performances de l'électronique il faut étudier les phénomènes limitants de celles-ci : le transport et l'injection de charges.

La compréhension des phénomènes de transports de charge est encore à parfaire. Il faudrait pouvoir prédire le comportement des porteurs de charges dans les dispositifs afin d'améliorer et optimiser le comportant de ce dernier. La modélisation est indispensable et deux approches sont possibles. La première consiste à décrire les comportements moyens des charges dans chaque partie du dispositif par des équations qu'on résoudra numériquement. La seconde méthode a pour objectif de simuler le comportement détaillé de chaque charge dans le dispositif en fixant les conditions de son mouvement par une approche de type « Monte Carlo ».

Les modèles de transport des matériaux organiques cristallins et amorphes diffèrent beaucoup. Pour les premiers le modèle des bandes paraît le plus approprié, alors qu'on va préférer caractériser les matériaux organiques amorphes par une densité d'états désordonnés, et considérer que le transport des charges s'effectue par saut de molécule en molécule dans cette densité d'états, distribués tant dans l'espace qu'en énergie.

Les matériaux organiques sont très résistifs. Les raisons sont qu'il y a peu de charges libres dans ces matériaux (dans les transistors les charges sont injectées par les électrodes), et que les charges libres se déplacent difficilement. La mobilité est une grandeur moyenne qui permet de quantifier le transport des charges. Elle traduit la capacité d'une charge à se mouvoir sous l'effet d'un champ électrique. La mobilité des porteurs dans les matériaux organiques est très réduite : de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Elle est bien loin de la mobilité des électrons dans le Silicium, qui vaut  $1000 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ .

L'injection de charge est la capacité d'une charge à passer des électrodes dans la matrice organique. Dans les transistors, les charges libres sont injectées dans le canal depuis les contacts. La capacité des contacts à injecter des charges varie suivant les couples métal/semi-conducteur. Cela constitue une difficulté technologique bien identifiée. Son impact sur les performances est significatif.

Du point de vue du procédé de fabrication et de l'application, en particulier pour les technologies à base d'impression, les matériaux organiques doivent être mis en solution. Il est indispensable de prendre en compte les méthodes de fabrication dès les travaux de recherche sur les matériaux organiques, c'est-à-dire au moment de la synthèse des molécules : telle ou telle molécule sera soluble, ne le deviendra qu'au prix de modifications plus ou moins lourdes (c'est le cas du pentacène par exemple), ou ne le sera pas. Les conséquences sur le procédé et son coût sont bien sûr à prendre en compte, l'idéal étant d'avoir de bonnes performances avec des contraintes de fabrications beaucoup plus souples qu'en technologie inorganique.

La Figure 13 prédit qu'à moyen et long terme, en dépit des avancées dans la synthèse des matériaux, les mobilités des matériaux organiques ne dépasseront guère la dizaine de  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ . Il est important de dire que ce graphique a été fait par les plus importants industriels de la chimie. On peut toujours espérer qu'ils se trompent, mais il est certainement sage de bien mettre en regard performances et applications visées avant de démarrer un projet dans ce domaine.

Les enjeux de la recherche se concentreront alors sur la physique du dispositif et notamment la modélisation afin de mieux comprendre les mécanismes d'injection et de conduction, ainsi que la technologie de production, pour améliorer les dispositifs en vue d'une application électronique bas coût avec des composants stables et performants (à leur échelle).

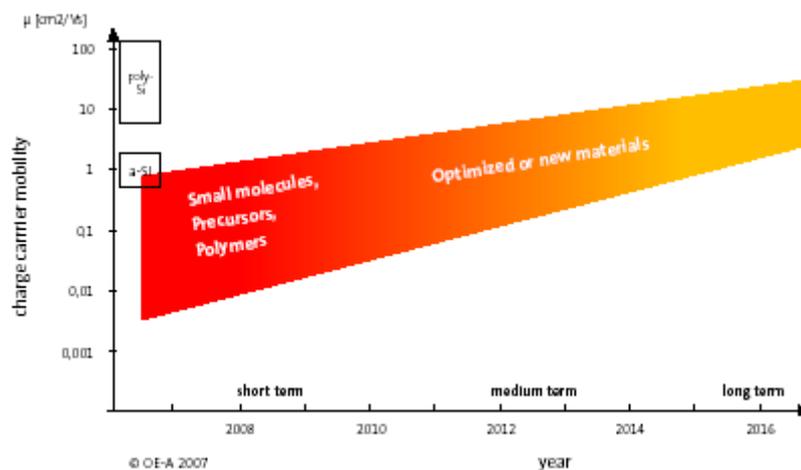


Figure 13 : Prédiction d'évolution des mobilités des semi-conducteurs organiques pour des applications électroniques (Organic Electronics Association, 2007)

Les progrès en chimie sont attendus sur stabilité des matériaux et plus particulièrement la stabilité à l'oxygène et à l'humidité. L'optimisation de la 'processabilité' est aussi importante.

Les coûts de fabrication, nous l'avons vu, doivent être les plus bas possibles. Pour fabriquer un transistor en silicium, de nombreuses étapes sont nécessaires (croissance, lithographies, gravures, traitements thermiques, dépôts, dopage...) et tout ceci dans des conditions très contraignantes. En effet, la moindre poussière est un obstacle redoutable pour tout procédé lithographique, et plus généralement désastreux pour le rendement de fabrication. Les circuits intégrés sont donc fabriqués en salle blanche, où il y a un million de fois moins de poussières qu'à l'extérieur. Pour diminuer les coûts dans le domaine de l'organique, des technologies grande surface à base d'impression sont en cours de développement. On pense en effet que les méthodes d'impression réduiraient les coûts avec un rapport de 100 par rapport au silicium. A ce jour toutefois, l'extrême sensibilité des matériaux organiques à la présence d'eau et d'oxygène contraint à une fabrication sous atmosphère inerte, et à une encapsulation finale (c'est le cas des écrans OLED par exemple). Les composants électroniques organiques sont donc fabriqués par des procédés qui restent encore très onéreux, également du fait du coût des matériaux organiques eux même. La situation est donc plus complexe qu'il n'y paraît au premier coup d'œil, et quelques challenges restent encore à surmonter pour voir des circuits intégrés souples et suffisamment stables pour que des applications industrielles puissent les utiliser.

## 1.3 CONCLUSION

Nous avons pu expliquer dans ce chapitre pourquoi le monde de l'électronique connaît un nouvel essor grâce à l'électronique organique appelée plus communément l'électronique plastique. En effet, celle-ci peut donner une nouvelle impulsion dans les applications existantes à condition que la technologie de production soit fiable et peu coûteuse. Des applications sont déjà matures et présentes dans notre quotidien. Toutefois, de nouvelles avancées doivent être encore faites dans la compréhension des phénomènes physiques du transistor organique, et la synthèse des molécules organiques.

Nous constatons ainsi que différents domaines doivent collaborer afin que l'électronique organique soit plus performante.

Après une présentation des principes de base du transistor organique, nous allons parler de la chimie organique et faire un état de l'art des différentes technologies de fabrication.

# LES TRANSISTORS ORGANIQUES

## - GENERALITES



## 2 LES TRANSISTORS ORGANIQUES - GENERALITES

Pièce maîtresse de toute l'électronique, le transistor est aujourd'hui présent par milliards dans les circuits intégrés pour gérer de plus en plus vite des calculs de plus en plus complexes.

Le transistor à deux usages principaux : amplifier un signal pour lui permettre d'acquérir une puissance suffisante ou jouer un rôle de commutateur, comme dans les puces de nos ordinateurs.

Le domaine de l'amplification est pour l'instant limité par le gain réduit des transistors organiques. En revanche, pour le second usage, même sans atteindre des performances équivalentes à celles des transistors classiques en termes de vitesse de commutation de gain et de seuil, les transistors organiques pourront être exploités dans de nombreuses applications.

### 2.1 PRESENTATION DU TRANSISTOR A EFFET DE CHAMP ORGANIQUE

Un transistor organique à effet de champ, nommé OFET (Organic Field Effect Transistor), a la particularité d'utiliser l'effet du champ électrique pour contrôler la densité de porteurs dans le dispositif et ainsi l'intensité du courant le traversant.

#### 2.1.1 CONFIGURATIONS DES OFET

Le transistor organique à effet de champ est constitué de trois électrodes conductrices source (S), drain (D), grille (G), d'un isolant et d'un semi-conducteur selon la configuration d'un TFT (Thin Film Transistor), le semi-conducteur étant déposé en très fine couche.

Il est alors possible d'envisager plusieurs géométries de transistors organiques. La Figure 14 montre les quatre architectures de base utilisant un empilement « classique »

des différentes couches du transistor. On les classifie comme grille basse (bottom-gate) ou grille haute (top-gate) selon que la grille est respectivement au-dessous ou au-dessus du semi-conducteur, et contacts au-dessus (top-contact) ou contacts en-dessous (bottom-contact) en fonction de la position des contacts source et drain par rapport au semi-conducteur.

D'un point de vue des performances de transistors, ces différentes architectures ne seront pas équivalentes. A titre d'exemple, il apparaît que selon le dispositif, nous serons en présence soit d'une interface semi-conducteur-isolant ou d'une interface isolant-semi-conducteur qui, à matériaux équivalents, ne posséderont pas nécessairement les mêmes propriétés. Le raisonnement vaut également pour l'interface semi-conducteur-électrodes conductrices. Chaque géométrie possède ses avantages et ses inconvénients en fonction des matériaux, des technologies de dépôt utilisées et des propriétés finales de transistor. Il est donc difficile de tirer des conclusions générales.

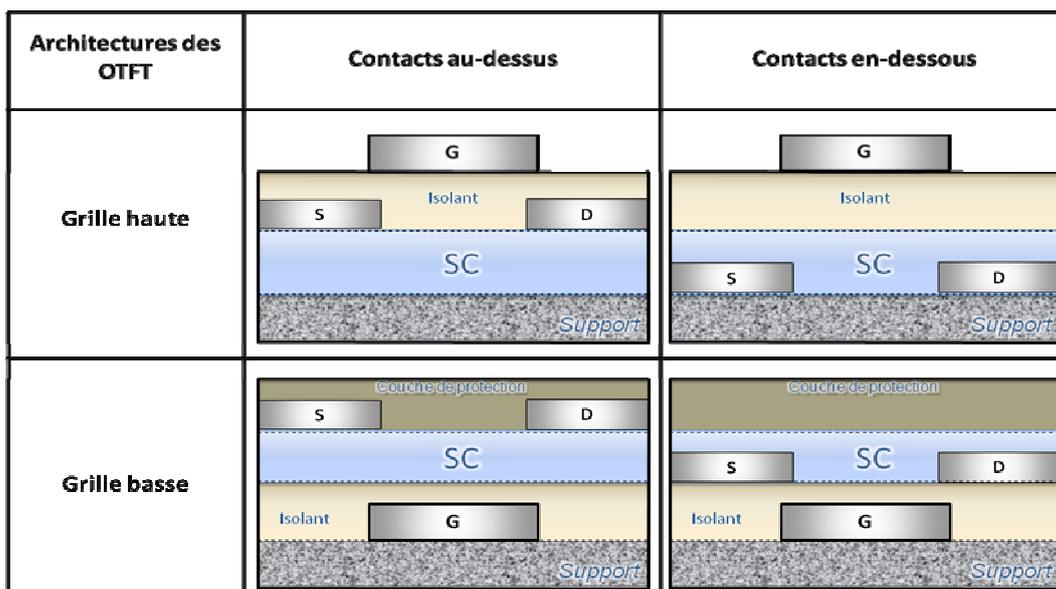


Figure 14 Différentes architectures « classiques » de transistors à effet de champ organiques (Verilhac, 2006)

Quelque soit l'architecture retenue, comme le semi-conducteur est potentiellement sensible à toute pollution, on s'arrangera pour limiter le nombre d'étapes technologiques sur cette couche. Néanmoins, l'architecture top-gate offre la possibilité intéressante d'encapsuler, de protéger le semi-conducteur. En ce qui concerne les contacts, la structure bottom-contact est généralement la plus pratique à mettre en

œuvre, mais la top-contact tend à donner de meilleures propriétés grâce notamment à une plus grande surface de contact pour injecter les charges (Tessler Y., 2001).

En résumé, au moment de la conception, la technologie de fabrication va beaucoup influencer sur les performances des transistors organiques.

### 2.1.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le principe de l'OFET repose sur le fait qu'un courant circule entre les deux électrodes source et drain lorsqu'une tension est appliquée entre celles-ci. L'intensité du courant est modulée par la tension appliquée à l'électrode de grille.

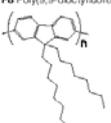
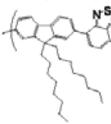
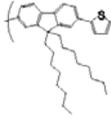
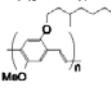
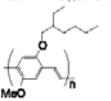
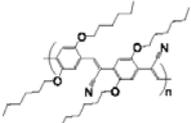
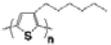
En première approximation, pour que l'injection des charges depuis les électrodes vers le canal soit efficace, les niveaux électroniques du conducteur (niveau de Fermi  $E_F$ ) et du semi-conducteur (HOMO et LUMO) doivent être choisis de façon à ce qu'ils soient alignés. Si le niveau de Fermi est aligné avec l'HOMO, les charges injectées seront préférentiellement des trous, alors que s'il s'agit du LUMO, ce seront préférentiellement des électrons.

Nous allons voir l'étude de ces niveaux d'énergie plus en détail dans la partie suivante de ce chapitre.

### 2.1.3 REGIMES DE FONCTIONNEMENT

Il semble que beaucoup de matériaux organiques soient à priori ambipolaires (Tableau 1) ce qui signifie que les charges impliquées dans le transport peuvent être simultanément des trous et des électrons à la condition qu'ils soient à la fois présents et mobiles. Nous reviendrons plus loin sur ce critère. De plus, la notion de porteurs majoritaires et porteurs minoritaires n'existe pas et la notion de dopage revêt un sens particulier.

Toutefois, la plupart du temps et sauf traitement spécifique, les semi-conducteurs organiques transportent préférentiellement l'un ou l'autre type de charge. Nous dirons donc que si on peut injecter et transporter plus facilement des trous le semi-conducteur sera de type P, dans le cas contraire, il sera dit de type N.

Semiconducting polymer	Physical properties*	$\mu_{n,FET}$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )†	$\mu_{p,FET}$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )†
<b>F8</b> Poly(9,9-dioctylfluorene) 	LUMO 2.4 eV HOMO 5.7 eV T <sub>g</sub> 100 °C T <sub>c</sub> 170 °C T <sub>m</sub> 280 °C	3 × 10 <sup>-4</sup> (mixed xylenes, 200 °C, HMDS-SiO <sub>2</sub> , Au) <sup>§</sup>	5 × 10 <sup>-3</sup> (mixed xylenes, 130 °C, BCB, Ca) 1 × 10 <sup>-2</sup> (mixed xylenes, 240 °C, BCB, Ca)
<b>F8BT</b> Poly(9,9-dioctylfluorene- <i>alt</i> -benzothiadiazole) 	LUMO 3.3 eV HOMO 5.9 eV T <sub>g</sub> 130 °C T <sub>c</sub> 220 °C T <sub>m</sub> 250 °C	NA	4 × 10 <sup>-3</sup> (mixed xylenes, 130 °C, BCB, Ca) 5 × 10 <sup>-3</sup> (mixed xylenes, 220 °C, BCB, Ca)
<b>F8T2</b> Poly(9,9-dioctylfluorene- <i>alt</i> -bithiophene) 	LUMO 3.1 eV HOMO 5.5 eV T <sub>g</sub> 110 °C T <sub>c</sub> 265 °C T <sub>m</sub> 300 °C	5 × 10 <sup>-3</sup> (mixed xylenes, 130 °C, HMDS-SiO <sub>2</sub> , Au) <sup>§</sup>	6 × 10 <sup>-3</sup> (mixed xylenes, 130 °C, BCB, Ca)
<b>PPV</b> Poly( <i>p</i> -phenylenevinylene) 	LUMO 2.7 eV HOMO 5.2 eV	NA	1 × 10 <sup>-4</sup> (methanol, 250 °C, BCB, Ca)
<b>OC<sub>10</sub>PPV</b> Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctoxy)- <i>p</i> -phenylene vinylene) 	LUMO 2.8 eV HOMO 5.0 eV	5 × 10 <sup>-4</sup> (mixed xylenes, 200 °C, BCB, Au)	8 × 10 <sup>-5</sup> (1,4-tetrahydro-furan:mixed xylenes, 130 °C, BCB, Ca) 2 × 10 <sup>-3</sup> (mixed xylenes, 200 °C, BCB, Ca)
<b>MEH-PPV</b> Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) 	LUMO 2.8 eV HOMO 5.0 eV	5 × 10 <sup>-4</sup> (mixed xylenes, 200 °C, BCB, Au)	3 × 10 <sup>-5</sup> (mixed xylenes, 200 °C, BCB, Ca)
<b>CN-PPV</b> Poly(2,5-dihexyloxy- <i>alt</i> -dicyano- <i>pp</i> -xylylidene- <i>alt</i> -2,5-dihexyloxy- <i>pp</i> -xylylidene) 	LUMO 3.2 eV HOMO 5.4 eV	NA	4 × 10 <sup>-5</sup> (mixed xylenes, 130 °C, BCB, Ca)
<b>P3HT</b> Regioregular poly(3-hexylthiophene) 	LUMO 2.7 eV HOMO 4.9 eV T <sub>m</sub> 235 °C	2 × 10 <sup>-4</sup> (mixed xylenes, 100 °C, BCB, Ca)	6 × 10 <sup>-4</sup> (mixed xylenes, 100 °C, BCB, Ca)

Values are electron and hole field-effect transistor mobilities for unaligned semiconducting polymers, measured in this work unless otherwise noted.  
 \* Highest-occupied-molecular-orbital (HOMO) energy values were deduced from cyclic voltammetry, and lowest-unoccupied-molecular-orbital (LUMO) energy values were estimated from the  $\pi-\pi^*$  gap, together with HOMO values.  
 † FET saturation regime mobility values are given for: semiconductor deposition solvent, semiconductor anneal temperature, dielectric material and source-drain electrode. BCB, divinyltetramethylsiloxane-bis(benzocyclobutene); HMDS-SiO<sub>2</sub>, hexamethyldisilazane-treated SiO<sub>2</sub>; T<sub>g</sub>, glass transition temperature; T<sub>c</sub>, crystal to liquid-crystal transition temperature; T<sub>m</sub>, isotropic melting temperature; NA, not available. ‡ Mixed xylenes is a commercial mixture of xylene isomers (predominantly the *p*-isomer) and ethylbenzene.

Tableau 1 Mobilités pour des polymères semi-conducteurs (Chua, et al., 2005)

Un transistor à effet de champ organique fonctionne essentiellement en accumulation sous l'effet d'une tension appliquée entre la grille et la source, des porteurs provenant des contacts source et drain sont accumulés à l'interface isolant-canal. La Figure 15 illustre le diagramme simplifié des niveaux d'énergies électroniques avec et sans polarisation. Les parties (a) et (b) montrent les positions des bandes HOMO et LUMO du semi-conducteur relativement au niveau de Fermi de la grille. Dans le cas à gauche, la polarisation de grille est nulle. Sans polarisation de grille, si une tension source-drain est appliquée, il n'y aura pas de conduction du fait de l'absence de charges mobiles dans le semi-conducteur.

L'application d'une tension de grille  $U_{GS}$  crée un champ électrique à travers l'isolant et induit une courbure des niveaux HOMO et LUMO au voisinage de l'interface avec

l'isolant. Pour un OFET de type N par exemple, l'application d'une tension  $U_{GS}$  positive décale les niveaux HOMO et LUMO vers le bas à l'interface, provoquant une accumulation d'électrons. En présence d'une tension drain-source, les électrons pourront alors circuler et un courant  $I_{DS}$  traversera le transistor.

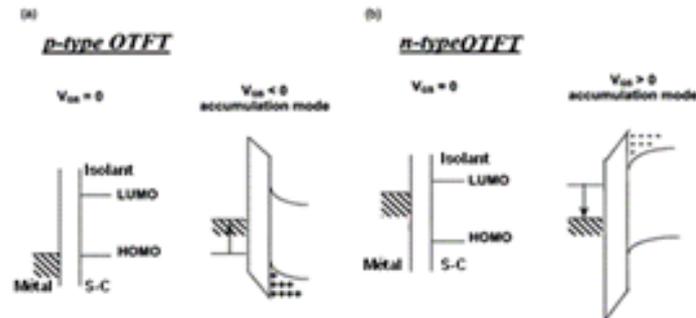


Figure 15 Diagramme des niveaux d'énergie pour un OFET (a) de type p (b) de type n. A gauche, la structure est à l'équilibre thermodynamique ( $V_{GS}=0$ ), à droite en régime d'accumulation adapté de (Torsi & al., 2001)

Un raisonnement symétrique s'applique pour une polarisation de grille négative Figure 15 (a) pour un transistor de type P. Les niveaux HOMO et LUMO se décalent vers le haut, la HOMO interagit avec les niveaux de Fermi des contacts et des électrons sortent du semi-conducteur par les contacts, laissant des trous chargés positivement derrière eux. Ces trous sont alors des charges mobiles qui bougent en réponse à une tension appliquée au drain. Il faut noter que l'électrode de source est toujours le contact d'injection des porteurs quelque soit le signe de la polarisation de grille.

La Figure 15 est une manière de visualiser le mécanisme par lequel la conduction dans les OFET est modulée par la tension de grille. Il faut garder à l'esprit qu'il s'agit d'une description simplifiée qui pourrait par exemple amener à croire que tout semi-conducteur organique peut conduire aussi bien les trous que les électrons suivant le signe de la tension de grille. En général, un semi-conducteur organique donné conduira préférentiellement un seul type de porteur. La présence de pièges dans les différents matériaux et à leurs interfaces, la nature et la qualité des contacts de drain et source représentés sur ces figures, leur positions énergétiques... influenceront le type de conduction de manière déterminante.

## 2.1.4 CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES

### 2.1.4.1 Courant de drain – Caractéristique de sortie

La première caractéristique permettant de visualiser le fonctionnement d'un transistor à effet de champ consiste à tracer son courant de drain  $I_{DS}$  en fonction de la tension de drain  $U_{DS}$  pour différentes tensions de grille ( $U_{GS}$ ). La Figure 16 montre un exemple de caractéristique de sortie d'un transistor à canal de type p, dont la description est donnée en annexe. Cette courbe est un premier élément qualitatif du fonctionnement d'un transistor. On identifiera d'un coup d'œil la capacité du transistor à suivre les variations de la tension de grille, à saturer ou à être bloqué, à conduire des courants élevés, etc.

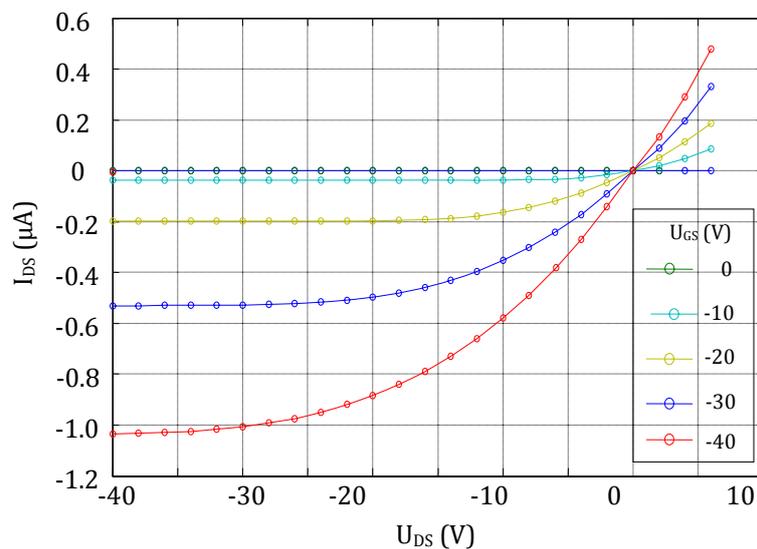


Figure 16 Exemple de caractéristique de sortie  $I_{DS}(U_{DS})$  pour un transistor circulaire à base de P3HT. ( $W=1350\mu m$ ,  $L=50\mu m$ )

On peut observer que pour chaque tension de grille appliquée, trois régimes se distinguent pour l'état passant du transistor. Dans un premier temps, il y a le régime dit linéaire à faible tension  $U_{DS}$ . Le courant  $I_{DS}$  augmente linéairement avec la tension  $U_{DS}$ . Dans un second temps, le régime est dit sous-linéaire, l'intensité n'évolue plus linéairement et la courbe forme un « coude ». Enfin, s'installe le régime dit saturé où le courant  $I_{DS}$  est indépendant de la tension  $U_{DS}$  et n'évolue plus.

Voyons d'un point de vue physique, les différences entre ces trois régimes:

- Régime linéaire ( $U_{DS}$  faible): Le courant  $I_{DS}$  varie proportionnellement à la tension drain source  $U_{DS}$ . Les pentes des caractéristiques sont fonction de la géométrie du transistor,  $W$  (largeur),  $L$  (longueur) de la grille, de la capacité d'isolant de grille  $C_i$ , de la mobilité des porteurs de charge,  $\mu$  et de la tension de polarisation grille-source  $U_{GS}$ . Le transistor se comporte comme une résistance commandée par la tension de grille.
- Régime sous linéaire : Quand la tension drain-source augmente au-delà du régime linéaire, la densité de porteurs libres décroît au voisinage du drain, et le courant de drain présente une variation sous-linéaire.
- Régime saturé : On atteint le régime de saturation lorsque la densité de porteurs devient nulle côté drain. Le courant drain ne peut plus augmenter avec la tension drain et sature. Le courant de saturation dépend de la tension de grille.

La Figure 17 représente une vue schématique de la formation du canal dans les différents régimes pour un transistor MOS à canal de type n.

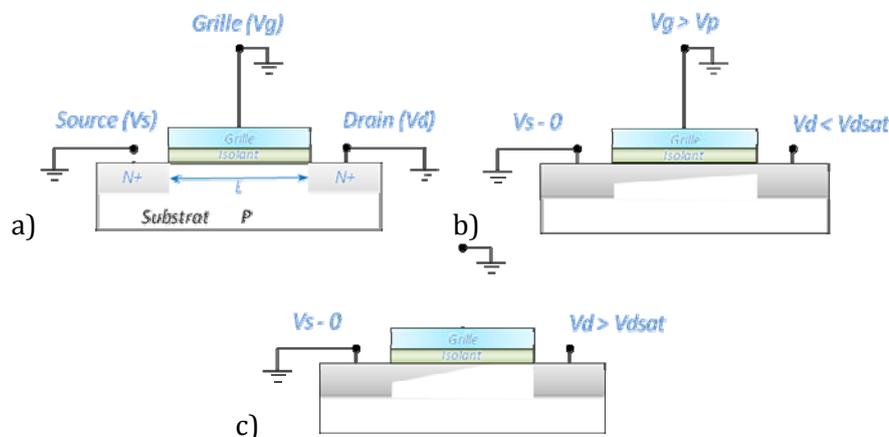


Figure 17 Principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champ : état bloqué (a), régime linéaire (b), régime de saturation (c)

#### 2.1.4.2 Transconductance – Caractéristique de transfert

Un transistor à effet de champ est par essence une source de courant ( $I_{DS}$ ) commandée en tension ( $U_{GS}$ ). Le gain du composant sera d'autant meilleur que la variation de courant  $I_{DS}$  sera forte pour une variation donnée de la tension de grille. On définit la transconductance du transistor ( $g_m$ ) par :

Équation 1

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial U_{GS}}$$

Ce gain dépend d'un certain nombre de paramètres physiques du transistor, et notamment de la mobilité des porteurs de charge. On utilise principalement deux formes de la caractéristique  $I_{DS}=f(U_{GS})$  pour caractériser les transistors.

En échelle linéaire, on trace la racine du courant  $I_{DS}$  en régime de saturation en fonction de la tension de grille :  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$ . On obtient en première approximation une droite (Figure 18 ). L'intersection à l'origine permet l'extraction d'une tension de seuil effective  $U_{T-eff}$ , tandis que la pente ou la dérivée de la courbe permet d'obtenir la mobilité effective  $\mu_{eff}$ . La figure suivante illustre la méthode (pour le même type de transistor). Cette représentation est couramment exploitée pour déterminer la mobilité et la tension de seuil des transistors organiques, même si pour la tension de seuil cette méthode est particulièrement délicate à mettre en œuvre en pratique, car elle requiert des composants presque parfaits.

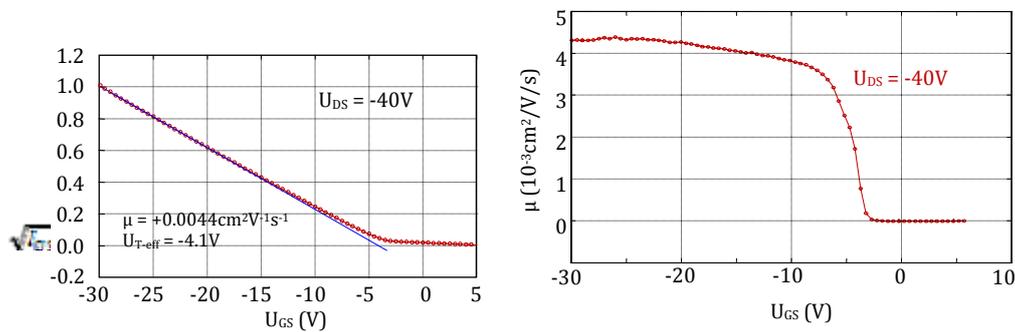


Figure 18 Exemple de caractéristique de transfert  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  et mobilité effective extraite en fonction de la tension de grille

En échelle logarithmique (Figure 19), l'amplitude des variations du courant drain en fonction de la tension de grille donnera des indications sur les capacités de commutation du transistor : plus la variation de courant est ample (rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$ ) et rapide (pente au seuil en V/décade), meilleur est le transistor pour la commutation.

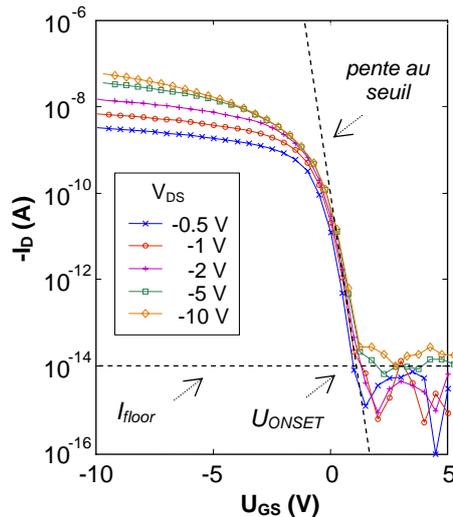


Figure 19 Exemple de caractéristiques de transfert  $I_{DS}(U_{GS})$  en échelle logarithmique

La représentation en échelle logarithmique est mieux adaptée à l'extraction d'une tension de seuil, différente théoriquement et en pratique de la précédente, que nous avons appelée  $U_{ONSET}$  comme souvent dans la littérature. Nous discuterons plus loin des nuances entre  $U_{T-eff}$  et  $U_{ONSET}$ .

Ces différentes courbes nous permettent d'extraire des paramètres physiques importants du transistor, permettent d'un coup d'œil (exercé) de se faire une idée sur ses performances, et sont une référence pour valider le modèle du comportement de l'OFET.

## 2.1.5 LES TROIS PARAMETRES ESSENTIELS D'UN OFET

### 2.1.5.1 Mobilité

La mobilité peut être définie comme la capacité avec laquelle les porteurs de charges vont pouvoir se déplacer dans les matériaux sous l'effet d'un champ électrique. Il s'agit du rapport de la vitesse moyenne des charges au champ électrique soit :  $\vec{v} = \mu \vec{E}$

Le calcul de la mobilité est issu des modèles de fonctionnement des transistors décrit dans la section 2.1.4.1. Elle influence de manière directe les principales performances

attendues du transistor : courant de saturation, gain, fréquence de coupure, tensions de fonctionnement, ... Elle est l'objet de toutes les attentions, car sa faible valeur dans les matériaux organiques par rapport aux références usuelles (silicium en particulier) est une sérieuse limite pour de nombreuses applications. La figure suivante montre l'évolution avec le temps des mobilités obtenues pour un certain nombre de matériaux organiques. Ce graphique illustre la lente maturation de la technologie des dispositifs électroniques à base de matériaux organiques.

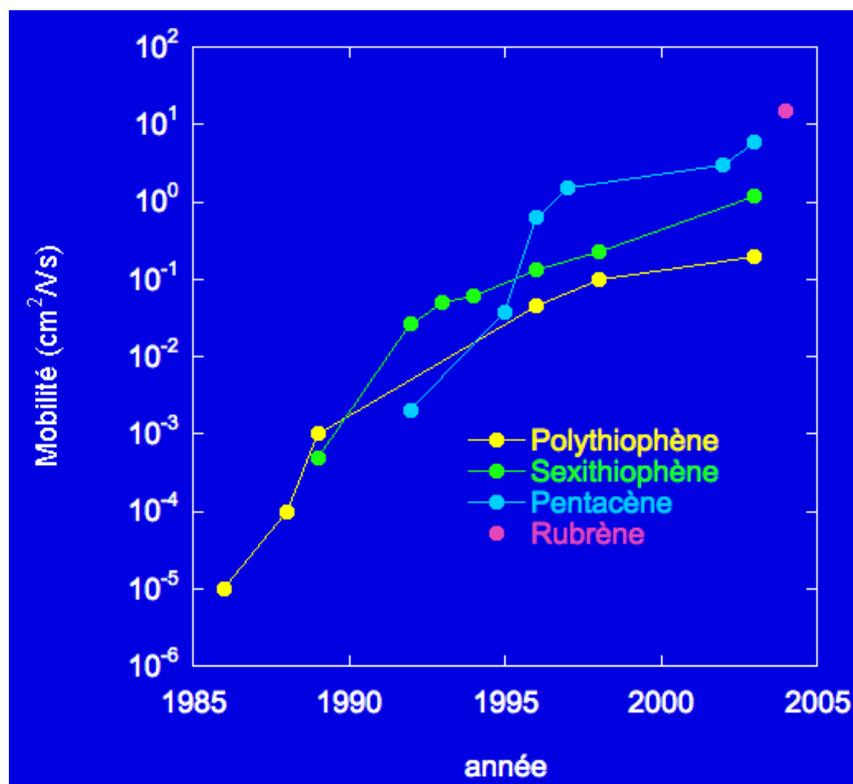


Figure 20 Exemple de mobilités (Horowitz G., 2004)

### 2.1.5.2 Tension de seuil $U_T$

La tension de seuil correspond schématiquement à la tension minimum à appliquer sur la grille pour que le transistor bascule du mode bloqué au mode passant.

Il faut remarquer que la définition de la tension de seuil pour les transistors organiques n'est pas la même que celle énoncée pour les transistors silicium ce qui est la source de quelques confusions. Il nous paraît utile de faire ici quelques rappels du cas du

transistor MOS en silicium pour mieux pointer les différences de fonctionnement avec les OFET.

Les transistors MOSFET silicium fonctionnent en régime d'inversion : le dopage de canal est opposé au dopage des zones de contact drain et source. Il en découle qu'aucun courant ne peut circuler sans qu'une inversion n'ait lieu dans le canal : on doit accumuler des porteurs minoritaires à l'interface pour autoriser la conduction entre drain et source. La tension de seuil est alors définie comme la tension à appliquer sur la grille pour obtenir une concentration de porteurs minoritaires à l'interface égale à celle des majoritaires présents initialement par dopage. D'un point de vue pratique, en première approche, on extrait la tension de seuil du tracé de la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  à  $U_{DS}$  en saturation, comme cela est illustré sur la Figure 18.

Les OFET ne fonctionnant qu'en régime d'accumulation, la notion d'inversion n'a donc pas de sens ici et il faut imaginer une autre définition à la tension de seuil. Toutefois, par convention, on utilise en général pour les OFET le même tracé que précédemment, même si le sens en est différent. Malheureusement, la tension extraite de ce tracé contient en réalité de multiples contributions, comme on le détaillera plus loin: la structure de la grille, déjà complexe dans le cas des organiques, n'est pas seule en cause, et les contacts source et drain peuvent dans certains cas jouer un rôle majeur dans l'extraction, sans compter que la mobilité effective est supposée constante. On illustrera en détail ce point lorsqu'on abordera l'influence des phénomènes d'injection aux contacts sur les méthodes d'extraction, et la résolution numérique de l'équation de Poisson. Il conviendra donc d'être prudent et d'essayer de bien séparer les différentes contributions lors des extractions.

Nous pensons que, pour minimiser la contribution des contacts ohmiques drain et source, il est préférable de travailler avec la caractéristique  $I_{DS} = f(U_{GS})$  en échelle log, sur laquelle on définit une tension de passage à l'état conducteur au démarrage de la caractéristique, comme on le voit sur la Figure 19, à l'intersection de la pente au seuil avec un courant plancher  $I_{floor}$  (ici 10fA) constant. Cette tension n'est pas égale à  $U_{T-eff}$  (ni en théorie ni en pratique), et est appelée *onset voltage* ou *turn-on voltage* par certains auteurs (Hoffman, 2004) (Lee, Koo, Shin, Lee, & Park, 2006) (Knipp, Benor, Wagner, & Muck, 2007). On travaille ici à courant  $I_{DS}$  très faible, et d'éventuelles chutes de tension

aux contacts seront minimisées (mais pas totalement supprimées). L'intérêt de travailler à l'intersection d'un courant plancher constant (plutôt qu'avec le courant du transistor à l'état bloqué) est de dissocier la variation de la tension  $V_{onset}$  de celle du courant à l'état bloqué lors d'études en température ou en tension.

L'idée est répandue que, puisque les OFET n'ont pas de régime d'inversion, la tension de seuil devrait être proche de zéro dans le cas idéal (notamment dans le cas de contacts ohmiques parfaits), sans que toutefois on ait bien défini de quelle tension on parle. Comme on le verra plus loin en résolvant numériquement l'équation de Poisson (3.4.2), la tension  $U_{T-eff}$  devrait en réalité être proche de la moitié de la bande interdite, alors que la tension  $V_{onset}$  devrait être proche de  $V_{FB}$ . En pratique, on observe dans la littérature des tensions de seuil significativement plus élevée, quelque soit la méthode d'extraction : elles rendent compte de la structure contact grille/isolant/semi-conducteur organique, et en particulier de l'interface isolant/semi-conducteur souvent lieu de localisation de défauts. Plusieurs contributions peuvent être citées pour expliquer l'origine de ce décalage, et l'effet principal est dû à la présence de pièges et de charges fixes dans les différentes couches et à leurs interfaces. La tension de grille est alors 'consommée' à compenser ces défauts avant d'obtenir un canal conducteur.

Pour conclure, la tension de seuil  $U_{T-eff}$ , et la tension  $U_{onset}$ , souffrent de nombreuses contributions et leur étude doit être menée avec rigueur. Ce sont des indicateurs technologiques très sensibles. Dans les applications de pilotage d'écrans à matrice active (AMOLED), le contrôle et la dérive de la tension de seuil sont très critiques (quelques dizaines de mV) : cela a constitué une barrière sérieuse pour les transistors en silicium amorphe, bénéficiant pourtant d'une technologie nettement plus stabilisée que ne l'est aujourd'hui celle des OFET. Il est difficile de savoir aujourd'hui si les transistors organiques arriveront à relever ce défi. Nous reviendrons au fil de la thèse sur l'impact des effets parasites sur les méthodes d'extraction, et nous soulignerons la différence entre ces deux tensions.

### 2.1.5.3 Rapport $I_{ON}/I_{OFF}$

A tension de drain  $U_{DS}$  donnée, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est le rapport entre le courant de fuite et le courant drain  $I_{DS}$  au point de saturation  $U_{GD}=U_T$ , donc à  $U_{DS}=U_{GS}-U_T$ . Il s'agit d'un

paramètre qui caractérise l'état passant et l'état bloqué. Ce paramètre est capital pour des applications logiques telles que les mémoires, mais aussi pour les écrans AMOLED. Plus ce rapport est grand et plus la transition entre les états est rapide, meilleures sont les performances globales (marges logiques, consommation...) et plus grande est la vitesse de commutation.

$I_{ON}$  est le courant de saturation à une tension  $U_{GS}$  donnée. Il dépend de la mobilité des charges et de la capacité à accumuler un grand nombre de porteurs dans le canal. Par conséquent, la densité de sites accessibles aux porteurs rentre en jeu.

$I_{OFF}$  est le courant de fuite. Il s'agit du courant résiduel circulant dans le semi-conducteur entre drain et source, malheureusement jamais nul, qui se révèle critique pour la consommation statique des dispositifs électroniques, ou encore limitant l'autonomie dans des applications mobiles. Il révèle en effet une conduction parasite permanente entre le drain et la source sur laquelle la grille n'a aucun effet. Il est un indicateur de la pureté des matériaux et de la qualité des interfaces.

Les paramètres  $I_{ON}$  et  $I_{OFF}$  apparaissent alors comme de très bons indicateurs des performances d'un dispositif avec d'un côté,  $I_{OFF}$  caractérisant les fuites du transistor et donc de sa consommation énergétique, de l'autre,  $I_{ON}$  indiquant sa vitesse.

Il faut noter qu'en électronique organique, les courants de saturation étant faibles, les courants de fuites doivent l'être également, et les bancs de mesures doivent être performants à faible courant. Il n'est pas rare que le courant  $I_{OFF}$  mesuré ne soit pas celui du transistor, mais corresponde au seuil de bruit du banc de mesure, comme c'est le cas pour la plupart des caractéristiques de la Figure 19 par exemple.

Un modèle simple du rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est présenté plus loin, prenant en compte quelques situations typiques. Nous n'avons en effet pas trouvé dans le littérature de description satisfaisante de ce rapport.

## **2.2 PRESENTATION DES MATERIAUX ORGANIQUES SEMI-CONDUCTEURS**

### **2.2.1 PHYSIQUE DES MATERIAUX ORGANIQUES**

Les matériaux organiques peuvent se présenter sous la forme de petites molécules ou de longues chaînes polymères qui possèdent une structure  $\pi$  conjuguée, alternance de simples liaisons et de doubles liaisons. La différence entre ces matériaux réside dans la taille des molécules. Leur fonctionnement est le même, seules les techniques de fabrication différencient.

### 2.2.1.1 Notion de conjugaison

Le phénomène de conjugaison dans les matériaux organiques est lié à la succession de liaisons simples et doubles dans leur structure.

Les molécules constituant les matériaux organiques contiennent toujours des atomes de carbone. L'atome de carbone possède quatre électrons de valence. Ainsi, quand un atome de carbone forme des liaisons chimiques avec quatre autres électrons, il est dans un état d'hybridation  $sp^3$ . Les extrémités des quatre liaisons forment un tétraèdre centré sur l'atome de carbone. Elles sont appelées liaisons simples ou liaisons  $\sigma$  et assurent la cohésion du squelette du polymère. Les électrons sont fortement localisés autour des noyaux. Par conséquent, les électrons ne peuvent pas participer au transport et un matériau possédant ce type de liaison est isolant.

Quand l'atome de carbone forme des liaisons chimiques avec trois autres atomes. L'atome de carbone est alors dans un état d'hybridation  $sp^2$ . Les trois orbitales sont coplanaires et forment un angle de  $120^\circ$ . L'atome de carbone possède toujours quatre électrons de valence mais le 4<sup>ème</sup> électron ne participant pas aux trois liaisons, se trouve sur une orbitales atomique  $2p_z$  perpendiculaire au plan des orbitales hybrides  $sp^2$ . Les orbitales  $2p_z$  des électrons non liés ont la possibilité de se recouvrir et de former une liaison  $\pi$ . Ces électrons présents sur cette orbitales  $\pi$  peuvent passer librement d'un atome de carbone à un autre : ils sont délocalisés. Une liaison carbone-carbone constituée d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$  est appelée double liaison. Etant donné la nature du recouvrement des orbitales, les liaisons  $\sigma$  sont plus longues et plus forte que les liaisons  $\pi$ .

Dans une chaîne polymère, des atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale  $2p_z$ , une liaison  $\pi$  peut se créer entre les atomes regroupés deux à deux. L'alternance de simples

et doubles liaisons dans la chaîne favorise le recouvrement de ces liaisons  $\pi$  de proche en proche. Un système d'électrons délocalisés peut finalement se créer sur l'ensemble de la molécule. Les électrons  $\pi$  correspondants aux orbitales  $p_z$  recouvertes ne sont pas assignés à un atome carbone en particulier. Ainsi, l'électron peut passer d'un atome de carbone à l'autre. La possibilité de délocalisation des électrons  $\pi$  est à l'origine des propriétés électroniques des matériaux organiques conjugués.

Dans le cas idéal, le système d'électrons  $\pi$  devrait être étendu d'une façon continue sur toute la chaîne constituant le matériau organique. La chaîne peut être constituée par la molécule elle-même si elle est grande pour les polymères. Dans ce cas, la délocalisation se fera sur la molécule. Sinon pour les petites molécules, la délocalisation se fait d'une molécule à l'autre.

Toutefois, la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne n'est pas généralement homogène. Des irrégularités d'enchaînements ou d'autres défauts peuvent être présents dans les systèmes réels ce qui interrompt la conjugaison. Cela signifie que les effets de la conjugaison ne se propagent que sur une distance caractéristique appelée longueur effective de conjugaison inférieure à la longueur réelle de la molécule.

Par conséquent, les propriétés de conduction vont dépendre de cette longueur effective du système conjugué. La mobilité est la facilité avec laquelle les porteurs de charges vont pouvoir se déplacer dans le matériau. On conçoit qu'un porteur de charge délocalisé pourra se mouvoir facilement le long de la chaîne. Tout défaut entraînant une diminution de cette longueur de conjugaison contraindra les charges à « sauter » d'un site à l'autre, et donc aura tendance à limiter la mobilité.

## 2.2.1.2 Structure de bandes

### 2.2.1.2.1 Définition

Les matériaux organiques se rencontrent à l'état cristallin ou à l'état amorphe dans les dispositifs. Si le modèle des bandes est bien adapté à l'état cristallin, la taille souvent très limitée des domaines cristallins dans les dispositifs fabriqués avec des techniques bas coût limite la portée de ces modèles. En pratique, dans la littérature, on utilise beaucoup cette description qui permet d'appréhender un certain nombre de mécanismes dans les

matériaux organiques. Il faudra toutefois garder à l'esprit les limites évoquées, en particulier lors de l'étude de matériaux amorphes.

Le modèle des bandes permet de renseigner avec sur les propriétés électriques du matériau et permet de le classer parmi les métaux, les semi-conducteurs ou les isolants (Figure 21).

Pour que la conduction électrique ait lieu, il faut qu'un électron se déplace vers une place vacante (trou) et l'occupe. Quand les bandes sont complètement remplies ou vides, il ne peut pas y avoir de conduction.

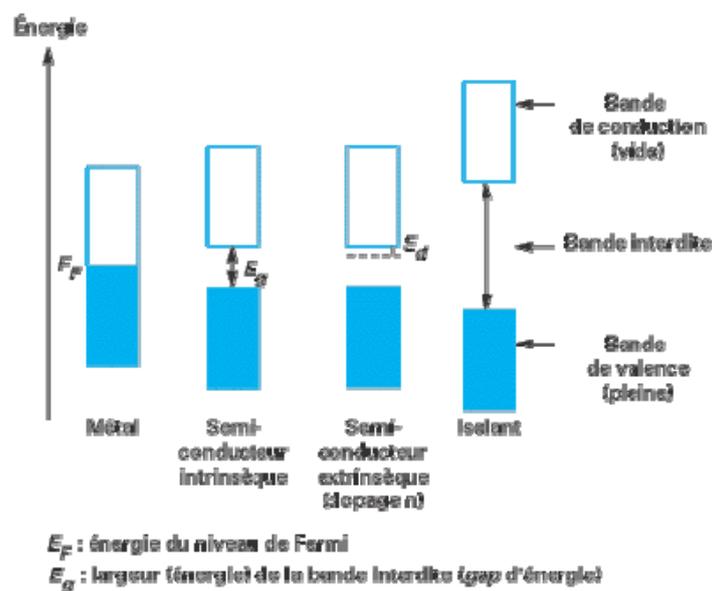


Figure 21 Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants  
 (Attias, 2002)

Les métaux sont conducteurs car ils possèdent une bande de conduction partiellement remplie (pas de bande interdite).

Les semi-conducteurs intrinsèques possèdent une bande de valence remplie et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite (bandgap ou gap) ; la hauteur en énergie ( $E_g$ ) de cette dernière est de l'ordre de 2 eV pour les semi-conducteurs organiques. La bande de conduction peut être peuplée, au détriment de la bande de valence, par la promotion d'électrons (thermiquement par exemple) depuis cette dernière ; l'énergie à fournir vaut  $E_g$ .

Les isolants possèdent une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs, mais la largeur de la bande interdite est trop importante pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

### 2.2.1.2.2 Cas des matériaux organiques

Les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie. L'interaction de  $n$  atomes produit  $2n$  niveaux d'énergie très peu espacés entre eux, dont  $n$  sont liants et  $n$  anti-liants. À la limite de la chaîne infinie, les orbitales moléculaires sont si proches en énergie les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent une bande d'énergie continue (Figure 22).

Dans le cas de la liaison  $\pi$ , la plus basse énergie  $\pi$  est dite liante, formant la bande de valence HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), alors que la plus haute  $\pi^*$  est dite anti-liante, formant la bande de conduction LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée gap (ou bande interdite) du polymère.

L'hypothèse selon laquelle les polymères conjugués possèdent une structure de bande permet d'appréhender les propriétés électriques de ces matériaux.

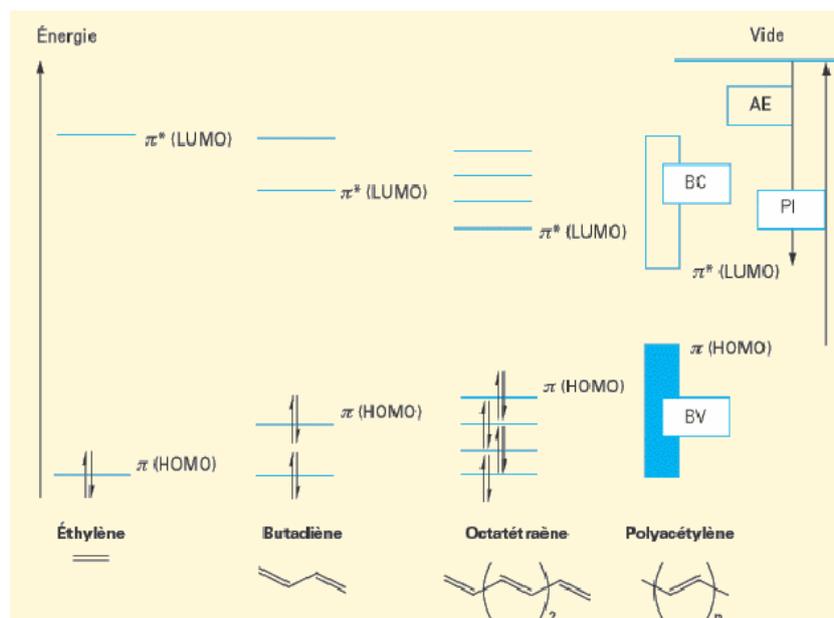


Figure 22 Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la longueur de chaîne d'un polymère conjugué (cas du polyacétylène) (Attias, 2002)

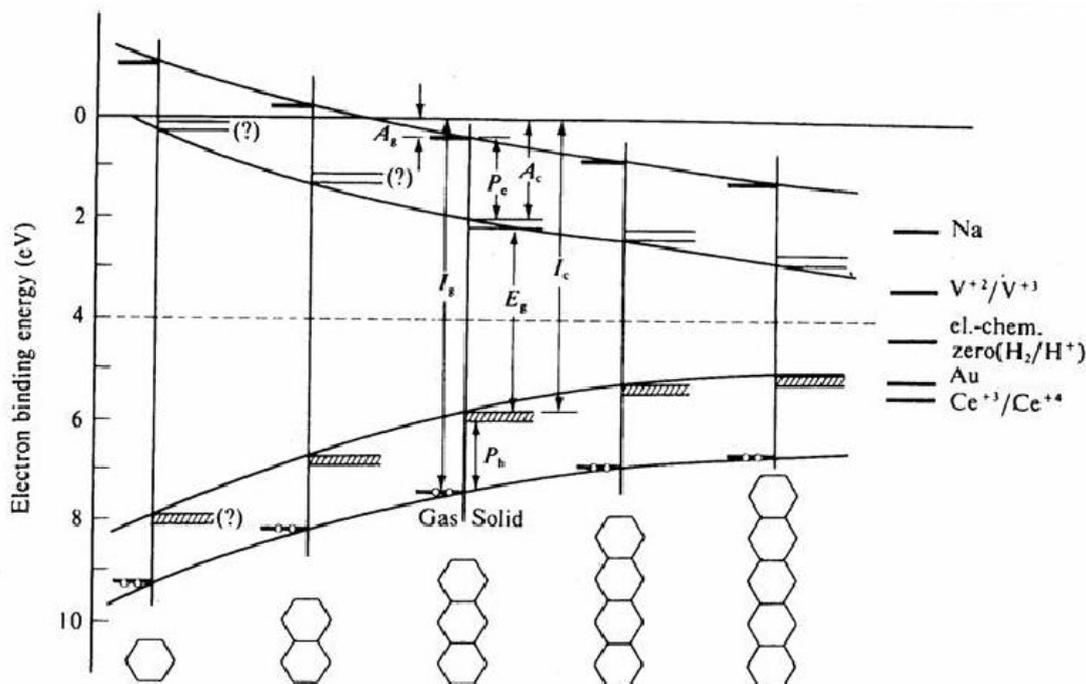


Figure 23 Diagramme de l'évolution du Gap avec l'accroissement de la longueur de la molécule, allant du benzène au pentacène (N. Karl, Université de Stuttgart)

Il apparaît déjà que ces matériaux conjugués, à l'état neutre, ne sont pas des métaux puisqu'ils n'ont pas de bandes partiellement remplies. A noter que les orbitales moléculaires liantes ( $\pi$ ) sont toujours pleines et les niveaux anti-liants ( $\pi^*$ ) vides. L'ordre de grandeur de la bande interdite, entre 1,5 et 3eV, les place dans la catégorie des semi-conducteurs à large bande interdite. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA) sont définies respectivement comme la différence entre le niveau de la HOMO, le niveau de la LUMO, et le niveau du vide (Figure 22).

On constate qu'au fur et à mesure de l'allongement de la molécule, l'écart entre les niveaux HOMO et LUMO diminue.

Les semi-conducteurs organiques sont naturellement isolants, leur bande interdite est souvent très large. Ils deviennent conducteurs grâce à l'introduction de charges. C'est ce que nous allons voir, dans la partie suivante.

### 2.2.1.3 Transport de charges

La conduction électronique dans le cas des matériaux organiques conducteurs et le transport de charges de façon générale, nécessitent au préalable la possibilité de création de porteurs de charge libres.

Au niveau moléculaire, ceci implique une ionisation facile, soit par éjection des électrons des plus hauts niveaux électroniques occupés de la molécule (HOMO), soit par capture d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés (LUMO). Cette extraction ou injection de charges est particulièrement aisée dans le cas des composés disposant d'un système d'électrons  $\pi$  délocalisés, c'est-à-dire de composés possédant une structure conjuguée.

Les polymères conjugués peuvent être considérés comme des isolants à faible gap. En pratique, ils comportent un certain nombre de défauts (défauts d'enchaînements, résidus de dopants) qui leur donnent le statut de semi-conducteurs extrinsèques, le plus généralement de type p. On parlera de semi-conducteur de type n, lorsque le transport de charge se fait avec les électrons et de type p lorsque les charges mobiles sont des trous (charges positives). Les trous correspondent à une absence d'électrons et se déplacent dans la direction inverse aux électrons dans un champ électrique donné.

#### 2.2.1.3.1 Origine des porteurs de charge

Les polymères conjugués semi-conducteurs n'ont idéalement pas de charges mobiles en leur sein. Toutefois, ils seront capables de transporter les charges qui auront été générées par les différents processus que nous allons décrire.

##### *2.2.1.3.1.1 Dopage chimique*

Il consiste à doper le semi-conducteur, c'est-à-dire à augmenter la densité de porteurs de charges (électrons ou trous), en ajoutant des espèces donneuses (dopage de type n) ou acceptrices (dopage de type p) d'électrons. Ces additifs vont respectivement réduire ou oxyder la chaîne polymère et faire apparaître des charges mobiles, entraînant une forte augmentation de la conductivité avec la concentration de dopant. La particularité du dopage chimique est la présence du contre-ion (impureté) qui va devoir s'insérer dans la matrice polymère et qui va assurer la neutralité électronique globale du système.

Le contre-ion devra être stable et ne devra pas migrer dans la matrice polymère avec le temps. On définit en pratique un taux de dopage qui s'exprime généralement comme le nombre de contre-ions insérés dans la matrice polymère par unité de répétition du polymère. Comparé au dopage des semi-conducteurs inorganiques le dopage chimique des semi-conducteurs organiques nécessite des taux de dopage de l'ordre de 10 à 30%, loin des ppm (partie par millions) utilisés dans la microélectronique inorganique.

Une différence importante avec les semi-conducteurs inorganiques doit être soulignée, pour éviter les confusions. Dans le cas inorganique, la concentration des donneurs ou des accepteurs est très faible devant celle des atomes constituant le matériau semi-conducteur (typiquement  $10^{-4}$ ), et leurs niveaux énergétiques sont proches des bandes de conduction ou de valence. La position du niveau de Fermi dans la structure déterminera l'état neutre ou ionisé de l'impureté, et le porteur libre créé sera libre de se déplacer dans une des bandes permises. A l'équilibre, les dopants sont presque totalement ionisés de sorte que la concentration de porteurs libres est égale à la concentration des dopants. L'application d'un champ électrique dans la structure (par exemple au travers d'une jonction PN polarisée) pourra courber les bandes, moduler la position du niveau de Fermi dans la structure, et ainsi créer des zones dites déplétées où toutes les impuretés seront ionisées et séparées de leurs charges mobiles (électrons ou trous). On est donc capable de séparer spatialement les dopants de leur charge libre, sur des distances éventuellement significatives. C'est la base du fonctionnement d'un transistor de type MESFET par exemple, pour lequel on repousse avec une tension de grille les porteurs libres dans le canal en ne laissant que les dopants ionisés, ce qui finit par supprimer la conduction.

Cette situation ne se rencontre pas dans les matériaux organiques, dans lesquels la création d'une zone de désertion n'est pas observée. Le dopage chimique introduit une conductivité permanente, pas toujours volontaire (courants  $I_{off}$  des transistors par exemple), et non commandable par un champ électrique transverse.

#### ***2.2.1.3.1.2 Injection***

Dans le cas d'un contact métal-polymère semi-conducteur, les charges peuvent être injectées directement du métal au semi-conducteur sous l'application d'une tension. Ce principe est utilisé pour les applications transistors et diodes électroluminescentes. Une

des difficultés dans ces dispositifs réside dans le choix des métaux pour former un contact ohmique, c'est-à-dire avec une relation linéaire entre la tension et le courant, le moins résistif, possible avec le semi-conducteur. Pour réaliser ce genre de contact, le choix du niveau de Fermi du métal (dernier niveau occupé par les électrons) doit être proche, idéalement aligné du niveau de la HOMO ou de la LUMO, respectivement dans le cas de l'injection de trous ou d'électrons.

En pratique, cette condition n'est pas suffisante et la description de l'interface peut être sensiblement plus complexe par la présence notamment de dipôles, d'états d'interface... qui courbent les bandes au niveau des contacts et favorisent ou gênent l'injection des charges.

#### ***2.2.1.3.1.3 Photo-génération***

Les porteurs de charges peuvent être générés lors de l'absorption d'un photon de longueur d'onde appropriée. Ce principe est utilisé dans le cas des cellules solaires photovoltaïques (Destruel & Seguy, 2004). L'absorption d'un photon de longueur d'onde équivalente à l'énergie du gap, crée une paire liée électron-trou appelée exciton. Un électron passe de la HOMO à la LUMO, laissant derrière lui un trou dans la HOMO. Sous l'effet d'un champ électrique, la paire électron-trou est séparée, générant ainsi une charge négative et une charge positive au sein du polymère semi-conducteur qui pourront être transportées.

#### **2.2.1.3.2 Nature des porteurs de charge**

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, des défauts peuvent apparaître dans la structure conjuguée des polymères conducteurs, laissant un électron ou un trou non apparenté, qui devient alors un porteur de charge potentiel. La nature de ces défauts varie d'un polymère à un autre. Certains polymères conjugués ont un état fondamental dégénéré et d'autres ont un état fondamental non dégénéré.

##### ***2.2.1.3.2.1 Soliton***

Pour un polymère dont l'état fondamental est dégénéré, les défauts dans la structure conjuguée donnent naissance à des solitons, illustrés sur la Figure 24.

Comme l'énergie est la même des deux cotés du défaut, un soliton peut se propager librement le long de la chaîne du polymère.

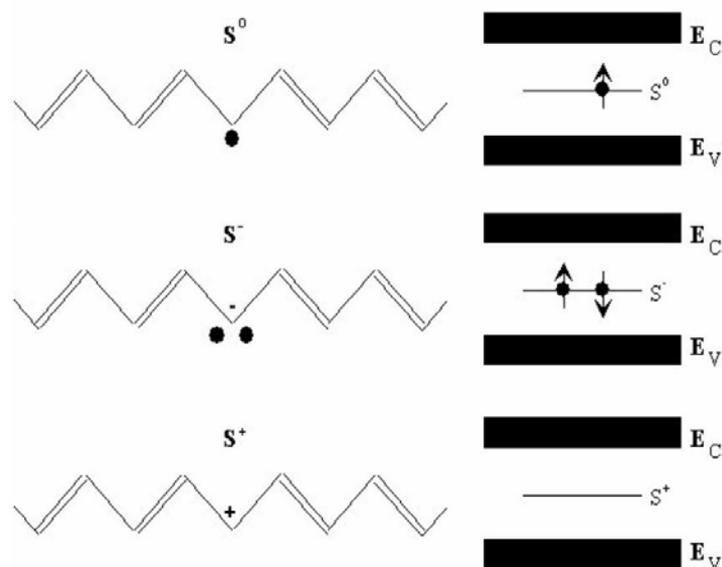


Figure 24 Porteurs de charge dans du polyacétyle : solitons neutres, négatifs ou positifs (

#### 2.2.1.3.2 Polarons et bipolarons

La plupart des polymères conjugués ont un état fondamental non dégénéré. Dans ce cas, un défaut dans l'alternance des liaisons qui se manifesterait par la permutation des liaisons simples et double, modifierait alors l'énergie de la chaîne de polymère.

Dès lors, un tel défaut est accompagné d'un autre défaut permettant de garder une énergie minimale de part et d'autre du "couple" de défauts, sur la chaîne. Ces défauts sont donc localisés et peuvent être décrits comme une paire de solitons en interaction. Dans la structure de bandes, ils correspondent à des états localisés qui apparaissent à l'intérieur du gap. On les appelle polarons (Figure 25)

Lorsque la densité de charge dans le polymère semi-conducteur est suffisamment forte et si deux charges se trouvent à proximité, il pourra être plus favorable énergétiquement au système que les deux charges s'associent pour former un bipolaron. Dans ce cas, les deux charges de nature identique sont associées dans une même déformation du réseau conjugué (Figure 25). Lorsque le taux de dopage augmente, l'augmentation du nombre de bipolarons provoque le recouvrement des niveaux d'énergie intermédiaires et la création de bandes de bipolarons.

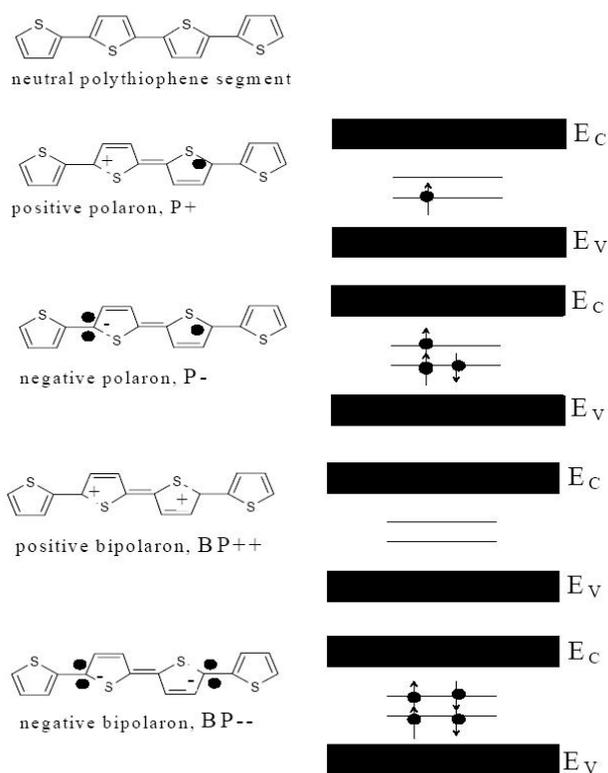


Figure 25 Porteurs de charge dans du polythiophène : polaron positif, bipolaron positif, polaron négatif ou bipolaron négatif.

#### 2.2.1.4 Désordre dans les matériaux organiques

Le désordre est une caractéristique et une notion importantes dans les matériaux organiques. Le désordre a pour effet d'induire une localisation des états électroniques. On distingue plusieurs échelles dans le désordre : on parle de désordre homogène lorsque l'on se place à l'échelle moléculaire et de désordre hétérogène pour les échelles mésoscopiques et macroscopiques.

Les causes de désordre homogène sont de deux types : le désordre chimique (défauts de polymérisation, défauts de conjugaison, bouts de chaîne) et le désordre de conformation (rotation des cycles autour des liaisons inter-cycles).

Le désordre hétérogène fait, quant à lui, intervenir la notion de grains conducteurs ou d'îlots métalliques. On décrit le système par une alternance de zones fortement conductrices (parce que bien dopées et/ou bien ordonnées) et de zones isolantes (parce que peu dopées et/ou amorphes). Une même macromolécule peut appartenir

partiellement à chacune de ces régions. S'il y a percolation des zones fortement conductrices dans la couche polymère, la mobilité des charges va alors augmenter.

Les petites molécules organiques peuvent former des cristaux ordonnés ayant une structure de bandes comme n'importe quel semi-conducteur. Il suffit que leur arrangement soit le plus ordonné possible et que la concentration d'impuretés y soit très faible.

L'organisation du matériau, et donc la quantité et le type de défauts rencontrés sont déterminants quant aux propriétés de conduction (exemple pour les petites molécules Figure 26). Le mode de synthèse chimique et l'élaboration des structures interviennent de façon critique dans l'existence d'un ordre partiel au sein du matériau. En général, la conductivité croît quand la température augmente, reflétant la conduction par sauts caractéristique des matériaux désordonnés à états localisés.

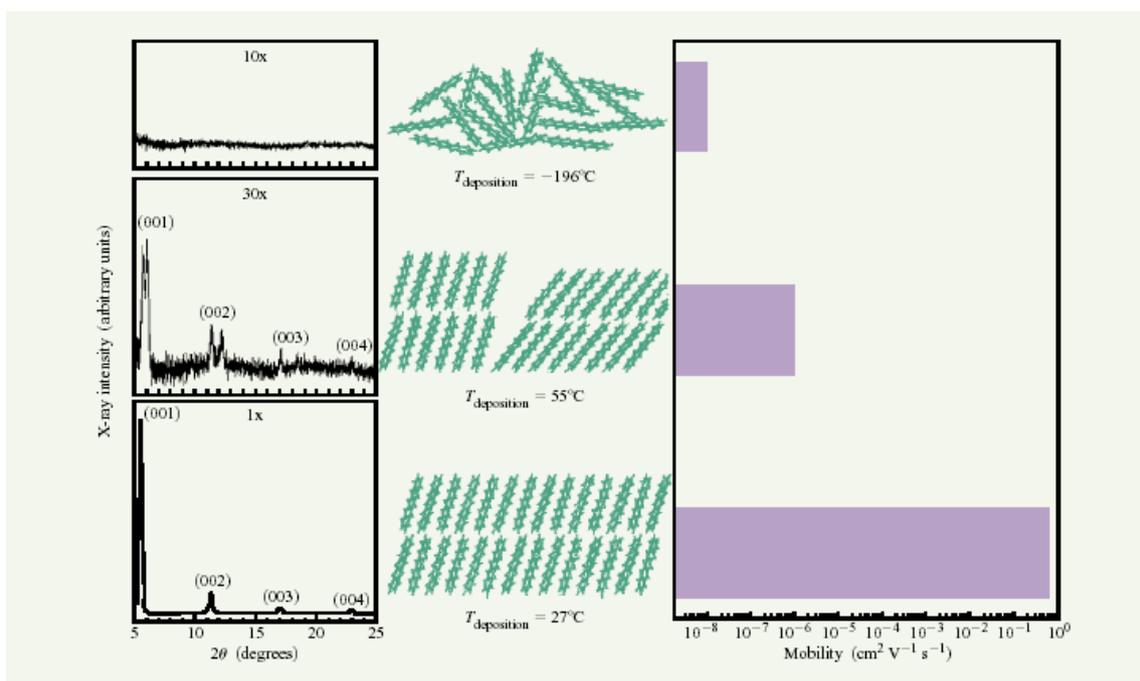


Figure 26 Comparaison de diagrammes de diffraction par rayon X suivant la structure ordonnée d'une fine couche de pentacène (amorphe, polycristallin, monocristallin), organisation des molécules dans les films fins minces, et mobilités correspondantes (Dimitrakopoulos, 2001)

### 2.2.1.5 Modèles de transport des charges

Il n'existe pas de théorie générale sur les propriétés de conduction dans les polymères conjugués. On peut, néanmoins, dégager à l'aide de l'ensemble des travaux de recherche effectués jusqu'à ce jour, un certain nombre d'éléments essentiels à la compréhension des phénomènes de transport dans les polymères. De fait, le transport de charges dans les matériaux organiques est un phénomène très complexe. Leur comportement peut varier drastiquement suivant de nombreux paramètres physiques comme la température, la densité de porteurs, l'intensité du champ électrique, la distribution en énergie des porteurs, etc. De plus, des facteurs expérimentaux viennent compliquer la donne : présence de sites pièges pour les porteurs, inhomogénéité des matériaux, ...

Nous allons résumer ici les principaux modèles développés pour ces matériaux désordonnés. Certains avaient été à l'origine développés pour le silicium amorphe, tandis que des publications plus récentes présentent des modèles basés sur des observations expérimentales (dépendance de la mobilité avec la température, le champ électrique, ...).

#### 2.2.1.5.1 Transport par saut (Hopping)

Dans le transport par saut, les porteurs de charge se déplacent par effet tunnel entre les états localisés. Ce mécanisme permet aux porteurs de charge de voyager dans tout le matériau, en sautant d'une chaîne à une autre. Comme les sites ne sont pas forcément d'énergie identique ou qu'une barrière de potentiel doit être franchie, une contribution énergétique extérieure est nécessaire pour chaque transition. Ceci est lié au désordre dans les polymères conjugués. Cette énergie externe existe dans les matériaux sous forme de phonons à des températures non nulles. Au zéro absolu, la conductivité est nulle pour le transport par sauts. A des températures plus élevées, les électrons peuvent sauter d'un état localisé à un autre par émission ou absorption de phonons, qui sont dès lors une source de conductivité électrique. La conductivité par saut augmente alors avec la température puisque les phonons deviennent plus nombreux. Conwell (Conwell, 1956) et Mott (Mott, 1956) sont les premiers à avoir proposé ce modèle. Miller et Abrahams (Miller & Abrahams, 1960) ont proposé un modèle de transport par saut basé sur un échange d'un seul phonon.

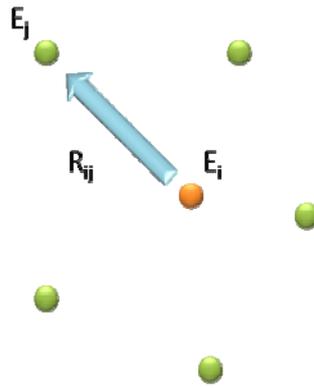


Figure 27 Illustration du mécanisme de « hopping »

La probabilité qu'un porteur de charge saute d'une chaîne à une autre dépend de la distance entre ces deux chaînes  $R_{ij}$  et de la différence d'énergie entre les deux sites  $E_j - E_i$  (**Erreur ! Référence non valide pour un signet.**). Ce mécanisme introduit la notion de densité d'états électroniques (DOS, Density Of States) représentant la répartition des sites énergétiques possibles pour porter ou accueillir les porteurs de charges (trous ou électrons) (Figure 28). Cette densité d'état est modélisée sous forme d'une gaussienne.

Équation 2

$$v_{i \rightarrow j} = v_0 e^{(-2\gamma R_{ij})} \begin{cases} e^{-(E_j - E_i)/k_B T} & \text{pour } E_j > E_i \\ 1 & \text{pour } E_j \leq E_i \end{cases}$$

$E_i$  et  $E_j$  sont les énergies des différents sites séparés par une distance  $R_{ij}$ ,  $\gamma^{-1}$  représente la longueur de décroissance de la fonction d'onde,  $\nu_0$  un facteur de proportionnalité et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

En résumé, ce processus de transport par saut présente 2 facteurs limitatifs : la distance séparant deux sites et l'écart énergétique entre ces sites. La mobilité des porteurs est activée thermiquement dans ce processus.

### 2.2.1.5.2 Transport polaronique

A la différence du transport par saut, le modèle de transport polaronique initialement développé par Emin et Holstein (Emin & Holstein, 1976), prend en compte la forte interaction charge-déformation du réseau présent dans le cas des polymères conjugués, et le fait que la charge doit emporter avec elle la distorsion ou la polarisation de son environnement pour se déplacer. Cette notion est importante dans la mesure où la

masse effective de la charge, qui est un paramètre important dans les modèles de simulation, sera différente en fonction du couple charge-environnement. Typiquement, le saut d'un site polaronique à un autre doit échanger plusieurs phonons. Le modèle de Marcus qui décrit ce genre de processus dans le cas de réaction chimique et biologique mettant en jeu des échanges d'électrons est un moyen de décrire le transport polaronique. Néanmoins, en pratique, il s'avère que les effets du désordre (variations de conformations, rotation des cycles vinyliques, impuretés chimiques, polarisations d'interface...) tendent à faire varier l'énergie du polaron en fonction de la nature du site dans le matériau polymère et ne permettent pas au modèle de Marcus de rendre compte des effets polaroniques.

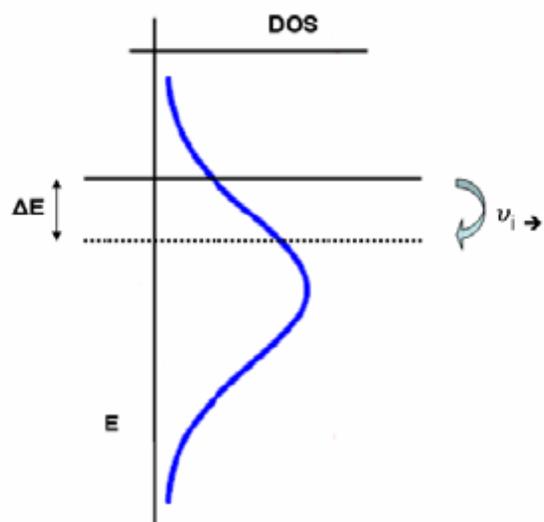


Figure 28 Approximation gaussienne de la densité d'états électroniques (DOS)

### 2.2.1.5.3 Transport par piégeage et dépiégeage

Pour expliquer la dépendance de la mobilité effet de champ avec la température et la tension de grille dans le cadre de transistors à base de sexithiophène, (Horowitz & al, Grain size dependent mobility in polycrystalline organic field-effect transistors, 2001) ont montré qu'il était possible d'utiliser dans les matériaux organiques le modèle de transport par piégeage-dépiégeage multiples ou MTR pour *Multiple Trapping and Release*. Il est dérivé du modèle MTR initialement développé pour le silicium amorphe (Shur & Hack, 1984).

Le modèle considère une bande de transport (dans laquelle les charges sont délocalisées et peuvent se déplacer librement) associée à une forte concentration de niveaux

énergétiques localisés dans l'espace qui sont des pièges. Le modèle MTR considère un échange continu de charges entre ces états localisés et la bande de transport. En fonction de paramètres extérieurs comme la température ou la tension de grille dans les transistors, il est possible de faire varier les niveaux de peuplement de ces deux états. La Figure 29 illustre le modèle MTR en termes de schéma de bande.

L'atout de ce modèle est qu'il peut prendre en compte à la fois les caractères désordonné et ordonné des systèmes semi-conducteurs. Ainsi, il peut être appliqué dans le cadre des matériaux organiques polycristallins (principalement petites molécules et oligomères déposés par évaporation), et des matériaux composés de zones cristallines ordonnées dispersées dans une matrice amorphe et donc désordonnée. Le modèle suppose que les charges dans la zone désordonnée sont localisées et piégées, tandis que dans les zones ordonnées, les charges sont plus mobiles et peuvent se déplacer librement dans la bande de transport (bande de valence pour les semi-conducteurs de type p).

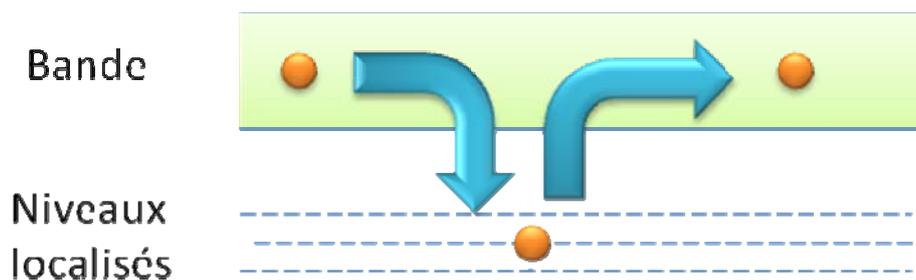


Figure 29 Mécanisme et schéma de bande du transport par piégeage-dépiégeage multiples (modèle MTR) (Verilhac, 2006)

La principale difficulté pratique qui résulte de ce modèle est la confusion qu'engendre la détermination d'une mobilité effective des charges à partir des caractéristiques mesurées d'un transistor. Cette mobilité est en réalité le résultat du rapport de concentration des porteurs libres de mobilité  $\mu_{\text{libre}}$  au nombre total de porteurs accumulés par la grille (les porteurs libres et les porteurs piégés). Pour simplifier, considérons les porteurs piégés comme immobiles (constante de temps de piégeage/dépiégeage infinie, ce qui n'est qu'une approximation). Le courant drain-source, à partir duquel est déterminée la mobilité, étant proportionnel au produit du nombre de charges mobiles par leur mobilité, la mobilité effective sera égale à  $\mu_{\text{libre}}(n_{\text{libre}}/n_{\text{total}})$ , à tension de grille donnée.

Si cette mobilité effective à un sens au niveau des performances du transistor, elle en a peut-être moins du point de vue physique : un matériau présentant une excellente mobilité intrinsèque mais une densité de pièges importante sera peut-être disqualifié trop rapidement, alors que le problème de la densité de pièges peut éventuellement trouver des solutions technologiques.

Par ailleurs, on comprend aussi rapidement par ce raisonnement simple que si la proportion de porteurs piégés évolue avec la tension de grille, alors la mobilité effective variera avec la tension de grille. C'est un phénomène fréquemment observé dans la littérature.

## 2.2.2 CHIMIE DES MATERIAUX ORGANIQUES

Il est bien connu que les polymères synthétiques n'ont pas la structure idéale résultant de l'enchaînement régulier théorique des unités structurales. Des défauts d'enchaînements, des branchements, des réticulations, des isomérisations peuvent apparaître lors de la polymérisation. Un polymère est un objet statistique, caractérisé par des masses moyennes et une polydispersité. Dès lors, les propriétés du polymère sont affectées par toutes ces sources de variations par rapport à la structure idéale. Il convient alors d'obtenir des structures moléculaires « fiables » afin de pouvoir établir des relations structures-propriétés dans le cadre de la compréhension de ces matériaux, ou d'obtenir des matériaux de façon reproductible en vue d'applications électroniques.

### 2.2.2.1 Synthèse

La méthode de synthèse influe sur les propriétés du matériau en autorisant, par exemple, le contrôle de la conductivité, la stabilité des propriétés du polymère, de la taille des séquences conjuguées ou de la régularité de l'enchaînement des unités constitutives. Le choix du monomère va alors être primordial. Il y a deux types de méthodes, les méthodes directes qui permettent la polymérisation par couplage oxydant du monomère ou par réaction de couplage et les méthodes par lesquelles les polymères sont obtenus à partir d'un polymère précurseur créant ainsi des dérivés.

### 2.2.2.2 Choix du monomère

Le choix de la structure du monomère peut être guidé par des calculs théoriques qui permettent de déterminer en première approximation les grandeurs caractéristiques, du point de vue électronique, du polymère conducteur : potentiel d'ionisation, affinité électronique et donc largeur de la bande interdite. Ces grandeurs conditionnent le choix des électrodes permettant respectivement l'injection des trous et des électrons. La structure du monomère influe sur la stabilité des polymères en fonction de la température ou de l'atmosphère. L'introduction de groupements latéraux tels que les alkyles améliore la solubilité du polymère.

### 2.2.3 MATERIAUX ORGANIQUES UTILISES DANS LES OFET

L'usage en électronique organique distingue deux types de matériaux, les petites molécules et les polymères.

Les petites molécules organiques sont constituées d'un nombre limité de groupements d'atomes de carbone et d'hydrogène mais aussi de soufre, d'azote... Leur synthèse est fondamentalement différente de celle des oligomères ou des polymères même si leur structure fait apparaître dans certains cas une forme de périodicité. On peut citer comme exemple le pentacène qui n'est pas un oligomère. Il n'est pas rare que leur stabilité chimique décroisse en même temps que leur taille augmente.

Nous présentons ici une liste, non exhaustive, de matériaux organiques utilisés en l'électronique organique.

#### 2.2.3.1 Semi-conducteurs

On donne ici quelques structures de molécules de type N et de type P. Il faut garder à l'esprit que le caractère ambipolaire de certaines d'entre elles a été démontré, mais que dans leur mise en œuvre courante elles affichent un caractère marqué pour le transport d'un seul type de porteur.

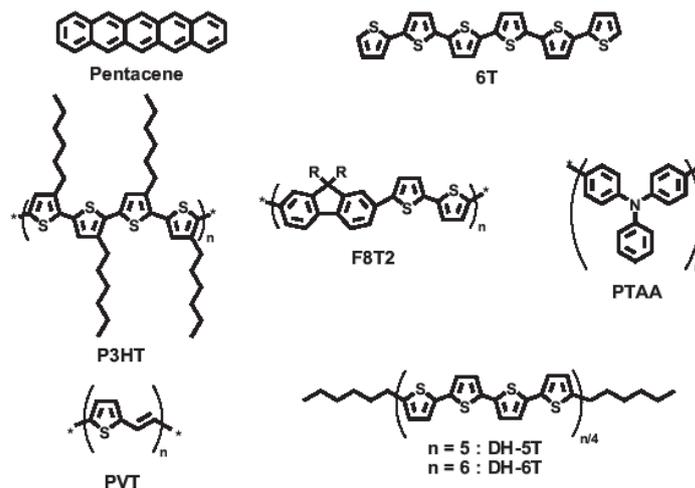


Figure 30 Structures Chimiques de quelques semi-conducteurs organiques de type P

*Pentacene ; 6T : sexithiophene ;*

*P3HT : regioregular poly[3-hexylthiophene]*

*F8T2 : poly[9, 9'dioctylfluorene-co-bithiophene]*

*PTAA : polytriarylamine*

*PVT : poly[2,5-thienylene vinylene]*

*DH-5T :  $\alpha,\omega$ -dihexylquinquethiophene*

La Figure 30 représente des semi-conducteurs de type P fréquemment utilisés pour leurs bonnes propriétés de transport.

La Figure 31 donne quelques molécules de semi-conducteurs de type N souvent rencontrées.

### 2.2.3.2 Conducteurs

Les électrodes de source, de drain et de grille doivent être réalisées dans des matériaux conducteurs. La relativement faible conductivité des conducteurs organiques n'est pas favorable, et conduit parfois à l'utilisation d'autres conducteurs, comme les nanoparticules métalliques, ou des électrodes gravées, selon la technologie utilisée. Les conducteurs organiques fréquemment utilisés pour la fabrication de transistors sont donnés sur la Figure 32.

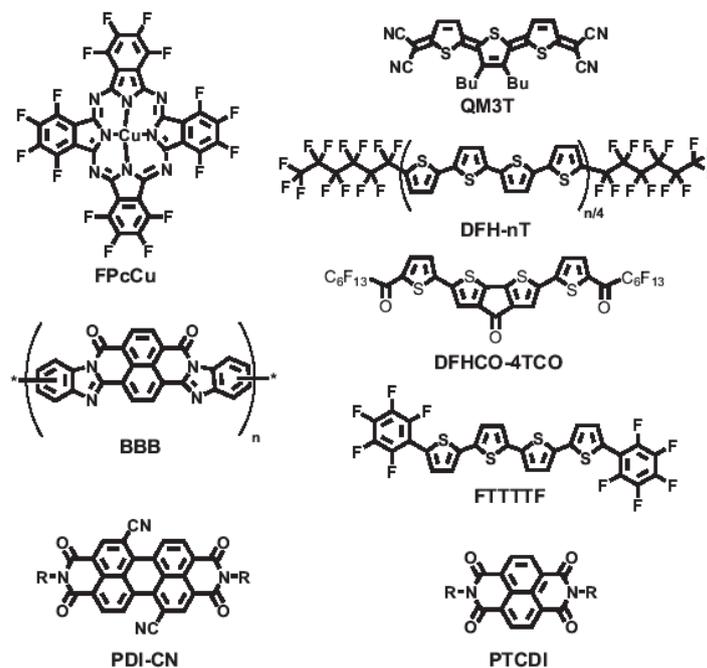


Figure 31 Structures Chimiques de quelques semi-conducteurs organiques considérés de type *N*

*FPcCu* : perfluorocopperphthalocyanine

*QM3T* : (3',4'-dibutyl-5,5''-bis(dicyanomethylene)-5,5''-dihydro-2,2':5',2''-terthiophene

*DFH-nT* :  $\alpha,\omega$ -diperfluorohexyloligothiophene

*DFHCO-4TCO* : 2,7-[bis(5- perfluorohexylcarbonylthien-2-yl)]-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']-dithiophen-4-one

*BBB* : poly[bisbenzimidazobenzophenanthroline]

*FTTF* :  $\alpha,\omega$ -diperfluorophenylquaterthiophene

*PDI-CN* : dicyanoperylene-bis[dicarboximide]

*PTCDI* : naphthalene tetracarboxylic diimide

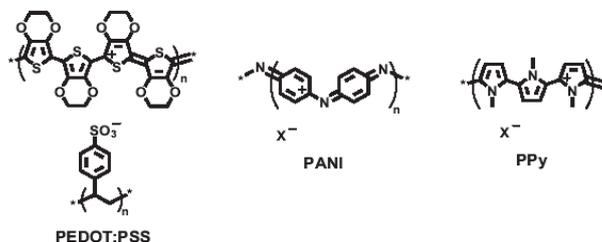


Figure 32 Structures chimiques de quelques polymères conducteurs utilisés dans les OFET

*PEDOT:PSS* : poly[3,4-ethylenedioxythiophene] : poly[styrene sulfonic acid]

*PANI* : polyaniline ; *PPy* : poly[N-methylpyrrole]

### 2.2.3.3 Isolants

Du fait des particularités des matériaux organiques (flexibilité, bas-coût etc.), il est à priori très intéressant d'utiliser ces matériaux comme isolant. En particulier, la réalisation du transistor nécessite un isolant de grille qui doit présenter une permittivité élevée, de faibles courants de fuite, l'absence de charges, etc. En pratique, la stabilité de l'isolant et la compatibilité de sa mise en œuvre avec le reste de la technologie (particulièrement avec le semi-conducteur) sont des points déterminants.

Quelques isolants de grille sont présentés sur la figure suivante.

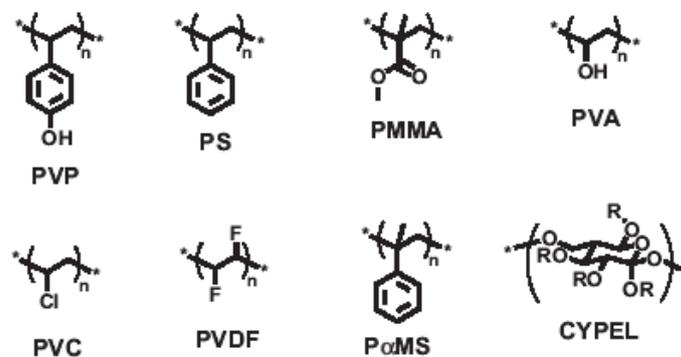


Figure 33 Structures chimiques de quelques polymères utilisés comme diélectrique (Facchetti, Yoon, & Marks, 2005)

*PVP : polyvinylphenol ; PS : polystyrene*

*PMMA : polymethylemerhacrylate*

*PVA : polyvinylalcohol*

*PVC : polyvinylchloride*

*PVDF : polyvinylidene fluoride*

*PαMS : poly[α-methylstyrene]*

*CYPEL : cyanoethylpullulan*

## 2.3 TECHNOLOGIES DE FABRICATION DES TRANSISTORS ORGANIQUES

L'avantage de l'utilisation des OFET réside dans la possibilité de réaliser des applications peu coûteuses. En effet, à cause de leurs faibles performances, nous devons conserver et exploiter ce potentiel bas-coût. La technologie de fabrication est déterminante sur le prix du dispositif final, et des technologies 'grande surface' sont

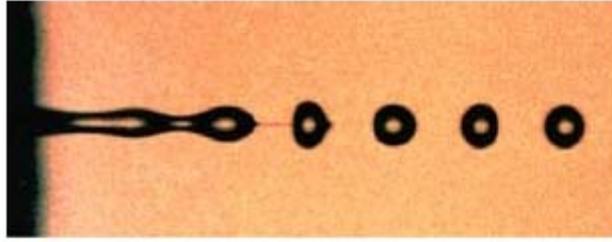
privilegiées dans la grande majorité des applications. Nous allons alors voir, dans ce chapitre, quelques méthodes de fabrication des composants organiques, notamment par impression. Aujourd'hui, en dehors des écrans OLED où les technologies mises en œuvre sont de plus en plus figées et à un degré de maturité élevé, la réalisation de transistors et de circuits par des technologies bas-coût est encore l'objet de nombreux développements. Par rapport aux écrans OLED, les contraintes de réalisation de transistors sont différentes, et les matériaux également. Les difficultés à résoudre sont notamment : le contrôle des dimensions et des alignements, la résistance des conducteurs, la stabilité dans le temps des composants. Si de nombreuses annonces égrainent régulièrement l'actualité, les produits tardent à sortir, révélateur des difficultés réelles à mettre au point un procédé fiable.

Les stratégies utilisées par les uns ou les autres sont encore très diverses, et utilisent des briques technologiques diverses. Parmi les outils technologiques permettant de diminuer les coûts de fabrication, l'impression est sans conteste le procédé de choix. On souhaite réaliser des circuits sur support souple par des procédés au déroulé, comme l'illustre par exemple la figure suivante. Sur cette base, différentes technologies viendront se greffer pour la réalisation de telle ou telle étape : gravure humide, gravure sèche, ablation laser, traitement UV, etc.

On décrit ici quelques techniques, notamment d'impression, susceptibles d'être mises en œuvre dans les procédés de laboratoire ou industriels.

### 2.3.1 IMPRESSION JET D'ENCRE

L'impression par jet d'encre (ou par jet de matière) est particulièrement intéressante car il s'agit d'une technique souple à mettre en œuvre dans le sens où il est possible d'imprimer une seule réalisation, faibles quantités de matériaux, placement à la demande, etc. Son utilisation industrielle n'adresse en général pas la réalisation complète des dispositifs, mais uniquement les étapes dans lesquelles de petites quantités de matières doivent être déposées localement. Si la vitesse du procédé est intrinsèquement faible par rapport à d'autres technologies d'impression au déroulé, des solutions existent pour contourner cette difficulté.



*Figure 34 Ejection d'une goutte par une tête d'impression jet d'encre : la goutte se forme après quelques dizaines de microns de vol avant son contact avec la surface du substrat(Barret, 2007)*

Le principe est de projeter des petites gouttes d'encre en comprimant un liquide préalablement placé dans une cavité présentant un petit orifice. Ce principe est basé sur la découverte du Lord Rayleigh à la fin du 19<sup>e</sup> siècle selon laquelle un jet de liquide pouvait se rompre en gouttelettes sous l'influence d'une perturbation (Figure 34). Il a fallu toutefois attendre quasiment un siècle pour qu'un chercheur ait l'idée de développer la 1<sup>ère</sup> imprimante. Il s'agissait de Richard G. Sweet.

Comme illustré sur la figure précédente, il existe deux grandes familles de techniques d'impression à jet d'encre :

- Le jet continu (CIJ ContinuousInk Jet)
- La goutte à la demande (DOD, Drop On Demand)

### 2.3.1.1 Jet Continu

Le système le plus simple est le jet continu. On force l'encre sous pression à passer à travers une ou plusieurs buses à l'aide d'un système piézoélectrique. Ainsi, ce qui est à la base un jet liquide se transforme en un flux de gouttelettes dont la taille et la fréquence dépendent principalement de la tension de surface du liquide, de la pression appliquée et de la taille de la buse. Afin d'obtenir des tailles et des espaces entre gouttes les plus réguliers possibles, on envoie en fait des impulsions de pression régulières.

L'encre est chargée de sorte que les gouttelettes peuvent être déviées par le champ électrique résultant de la polarisation de plaques métalliques placées sur le trajet des gouttes. L'encre utilisée contiendra en plus du solvant des additifs améliorant ainsi la qualité de l'encre jouant sur la fluidité, l'adhésion et la conductivité.

Globalement, les avantages que procure la technologie du jet d'encre continu sont considérables :

- flexibilité ;
- absence de contact : distance tête/substrat importante;
- procédé économique.

Ce procédé est très utilisé pour imprimer notamment des codes à barres sur des emballages. L'inconvénient principal de cette technique est sa faible résolution, prohibitive pour des applications électroniques.

La figure suivante illustre le procédé d'impression par jet continu.

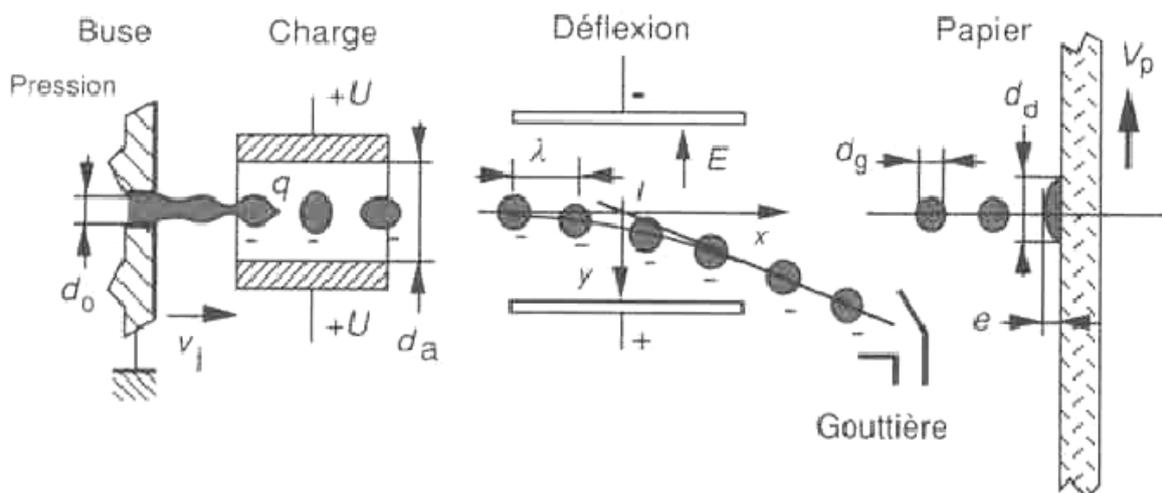


Figure 35 Illustration du principe de l'impression par jet continu (Barret, 2007)

### 2.3.1.2 Technologie Goutte à la demande

Contrairement à la technologie jet continu, dans la technologie goutte à la demande la formation des gouttes n'est pas continue mais est fonction du motif à reproduire. Ainsi toutes les gouttes générées sont destinées à atteindre le support. Cette technologie est la base des imprimantes jet d'encre utilisées en bureautique par exemple.

Le procédé est illustré sur la figure ci-dessous:

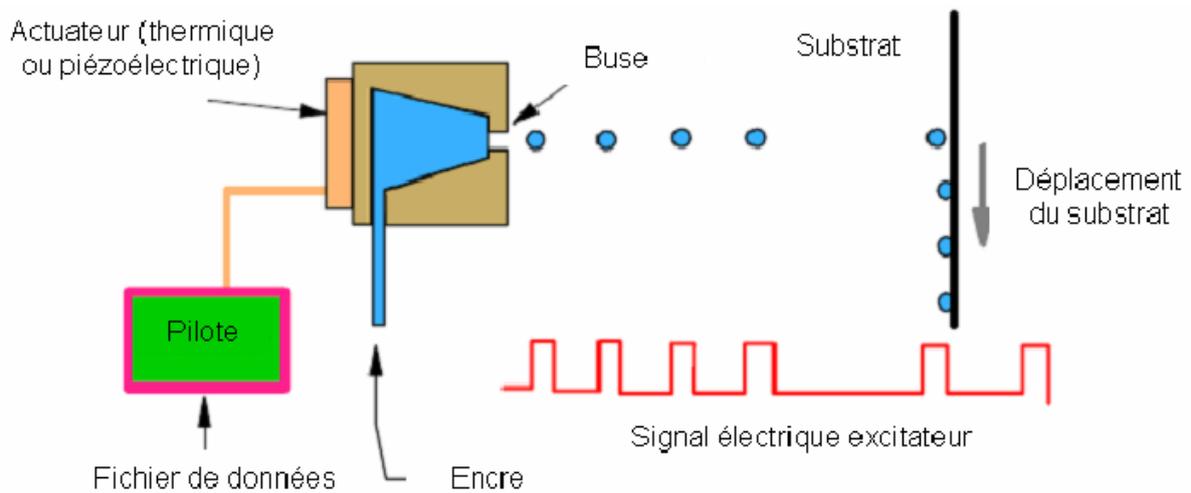


Figure 36 Illustration du principe de l'impression par jet « goutte à la demande » (Barret, 2007)

Du point de vue de l'éjection de la goutte, deux types de têtes sont utilisés. On crée une surpression dans la cavité soit par échauffement de l'encre (excitation thermique), soit par réduction du volume de la cavité (excitation piézoélectrique). La première technique est très utilisée dans les imprimantes jet d'encre bureautique. Pour l'électronique organique, chauffer l'encre pose problème puisque cela est susceptible de modifier les caractéristiques des molécules éjectées. On utilise donc préférentiellement des têtes piézoélectriques pour les applications électroniques. A notre connaissance, les têtes industrielles sont piézoélectriques.

### 2.3.2 LITHOGRAPHIE OFFSET (REPORT)

La lithographie offset est l'une des techniques les plus utilisées en impression. Alois Senefelder est auteur de l'invention de cette technique en 1799. Ce qui caractérise la lithographie, c'est le fait que les parties imprimantes se trouvent ici dans le plan de la planche, c'est-à-dire, au même niveau que les éléments non imprimants. Cela est possible grâce à l'utilisation du principe de la répulsion réciproque de l'eau et de la matière grasse, la lithographie offset consiste alors à imprimer sur une surface plane rendue sensible à l'encre et non à l'eau.

On reporte sur une plaque l'image du dispositif à imprimer. La zone d'image positive est recouverte d'une substance chimique qui attire l'encre et repousse l'eau. Au contraire, les zones restantes attirent l'eau mais pas l'encre. Deux solutions sont appliquées successivement sur le cylindre porte-plaque (Figure 37) : la solution aqueuse et l'encre.

L'encre mouille les parties imprimantes du cylindre et l'eau les parties non imprimantes. L'encre est ensuite transférée au cylindre blanchet, puis au substrat. L'ajout du blanchet entre le cylindre porte-plaque et le papier est la principale innovation de l'offset par rapport à la lithographie. Il permet d'améliorer le transfert de l'encre et de corriger les éventuels défauts de surface du support d'impression.

Cette technique offre une des meilleures résolutions parmi les techniques en rouleau, ainsi qu'une très bonne homogénéité des dépôts. Son avantage majeur est la vitesse d'impression et les tirages importants, néanmoins elle présente des contraintes importantes pour la mise en œuvre : la formulation d'encres suffisamment visqueuse et des problèmes de mouillage, notamment.

### 2.3.3 FLEXOGRAPHIE

La flexographie est la technique la plus communément utilisée dans le packaging, car elle utilise une large gamme d'encre et permet l'impression sur une grande variété de matériaux supports. En flexographie (Figure 38), l'encre est transférée au rouleau anilox, qui contrôle la quantité d'encre transférée sur la forme imprimante du cylindre porte cliché. Le rouleau anilox est constitué d'un grand nombre de petites cellules gravées à sa surface, on peut faire varier la taille et le volume de ces cellules dans le procédé. Les motifs en relief du porte cliché, forme imprimante, récupère l'encre et la transfère au substrat.

Les points forts de la technique sont notamment

- la cadence de production élevée ;
- l'épaisseur de la couche déposée relativement importante ;
- la relative faible viscosité envisageable pour la formulation de matériaux fonctionnels.

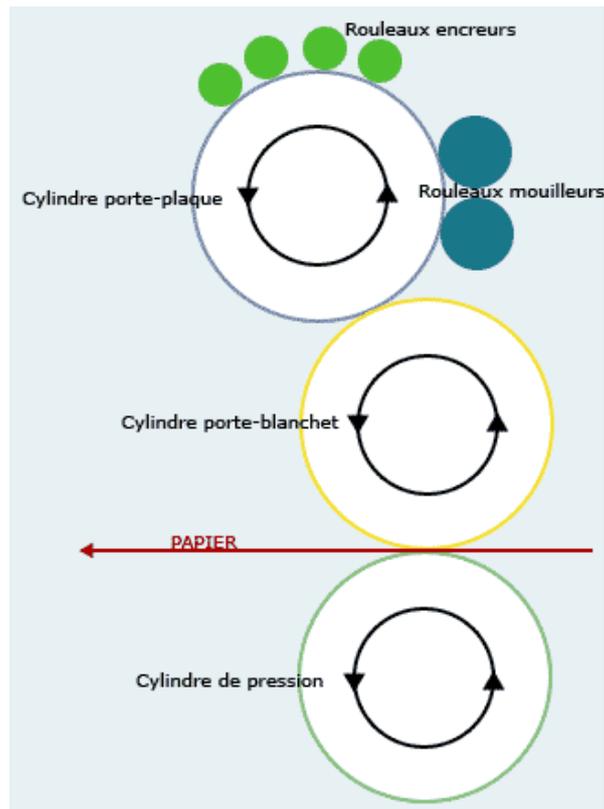


Figure 37 Principe de l'offset (Barret, 2007)

Les inconvénients potentiels de la technique pour des matériaux actifs sont

- la résolution limitée
- l'incompatibilité des matériaux de la forme imprimante avec les solvants organiques et l'inhomogénéité des motifs imprimés (bords plus épais, en raison de la pression lors du transfert sur le substrat qui repousse l'encre autour des motifs en relief).

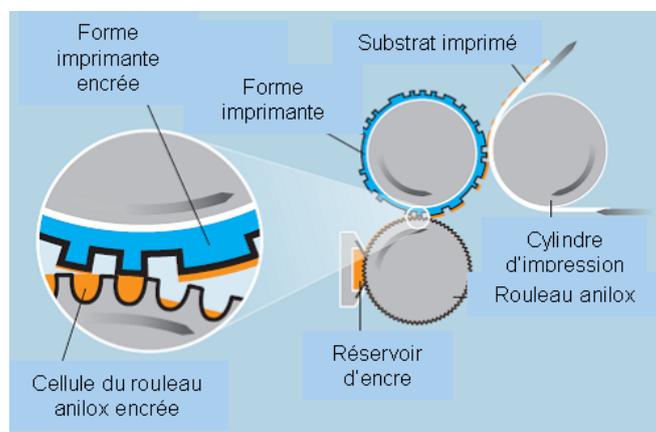


Figure 38 Principe de la flexographie (Barret, 2007)

### 2.3.4 HELIOGRAVURE

Cette méthode d'impression consiste à graver l'image sur la forme imprimante. L'image gravée est composée de petites cellules, de profondeur et largeur variable, qui maintiennent l'encre. Lorsque la presse est en marche, une lame retire l'excès d'encre de la surface, laissant seulement de l'encre dans les cellules (Figure 39). Ensuite, l'encre est transférée au substrat par contact avec la forme imprimante. La forme imprimante est un cylindre gravé en une multitude de creux, chacun constituant un mini-encrier donnant une gravure plus ou moins épaisse en fonction de sa profondeur

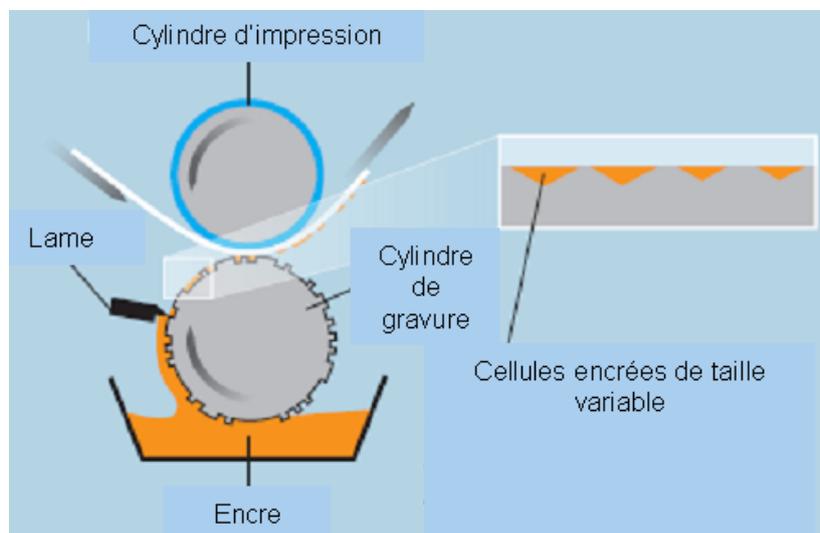


Figure 39 Principe de la gravure (Barret, 2007)

### 2.3.5 SERIGRAPHIE

La sérigraphie reprend le principe du pochoir qui consiste à laisser passer l'encre au travers d'une trame (écran) à l'aide d'une racle (Figure 40). L'écran est réalisé en polyester ou en acier inoxydable. Le volume de production peut-être accru en utilisant une technique continue en rouleau mais reste néanmoins faible par rapport aux autres techniques en rouleau. L'écran est alors en forme de cylindre et l'encre est contenue à l'intérieur du cylindre.

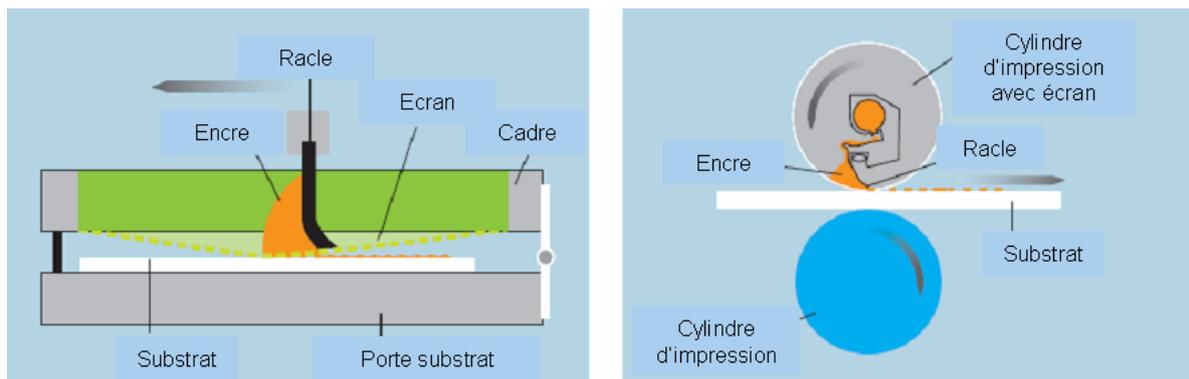


Figure 40 Principe de la sérigraphie plane et en rouleau (Barret, 2007)

### 2.3.6 SPIN COATING (TOURNETTE)

Le dépôt à la tournette n'est pas un procédé utilisable dans une technologie au déroulé. Toutefois, c'est la technique classique de dépôt des résines en microélectronique et elle est largement utilisée dans les laboratoires pour réaliser des transistors, notamment pour le dépôt des semi-conducteurs. Elle consiste à déposer sur un substrat une solution de molécules organiques dans un solvant et à faire tourner rapidement l'ensemble pour étaler la solution, puis vient une étape d'évaporation du solvant (Figure 41). On obtient ainsi des couches minces de matériaux organiques.



Figure 41 Technique de dépôt à la tournette (Verilhac, 2006)

L'épaisseur finale du dépôt dépend de la viscosité de la solution, du solvant, de la molécule ou du polymère utilisés, et des paramètres de dépôt (vitesse, accélération et durée) et de recuit.

Cette technique est très reproductible, largement utilisée en microélectronique conventionnelle, à condition d'utiliser des solvants permettant de bien dissocier l'étape

de dépôt et l'évaporation du solvant (ce qui n'est malheureusement pas toujours le cas...).

### 2.3.7 DROP-CASTING (EVAPORATION DE GOUTTE)

Le dépôt par évaporation de goutte consiste simplement à déposer une goutte sur un substrat et à la laisser s'évaporer soit sous atmosphère ambiante soit sous atmosphère confinée à la pression de vapeur du solvant. Cette technique s'apparente au dépôt de gouttes par jet d'encre. La formation de films d'épaisseurs homogènes est quasi impossible par cette méthode, et les films obtenus sont généralement inhomogènes. Ces difficultés peuvent provenir de micro-écoulements dans la goutte. A cause des différences de vitesse d'évaporation entre le centre et le bord de la goutte, il y a création de gradients de concentrations et de températures qui vont gêner la formation d'un film d'épaisseur homogène. C'est une méthode très rustique, toutefois utilisable à l'échelle du laboratoire.

En conclusion, il est bien difficile aujourd'hui de dégager la technique d'impression qui sera utilisée pour la réalisation de circuits organiques au déroulé. En tout état de cause, la même technique ne réalisera pas l'ensemble des étapes et de nombreuses mises au point restent encore à faire. A l'échelle d'un laboratoire, l'étalement à la tournette ou le drop casting restent d'actualité. L'impression jet d'encre sera éventuellement utilisée à certaines étapes d'une fabrication industrielle et constitue un outil très souple et performant pour la réalisation de petits démonstrateurs.

## 2.4 CONCLUSION

Nous avons pu voir dans la présentation du transistor organique que de nombreuses interrogations ne sont pas encore levées quant à la notion de transport et d'injection de charges. Par ailleurs, la synthèse de molécules organiques ou polymères est très importantes. A ceci s'ajoute, suivant la technologie de fabrication des dispositifs employée, de nouveaux obstacles à la performance à étudier et lever.

Ainsi dans le cadre du projet dirigé par l'équipe microélectronique du LMEN, les travaux sont dirigés suivant trois axes :

- la synthèse de molécules organiques ;
- la technologie de fabrication des composants par impression ;
- la caractérisation et la modélisation des transistors.

Le chapitre suivant se concentre sur la démonstration du travail effectué relatif troisième axe d'étude : caractérisation et la modélisation des transistors.

Nous allons présenter les modèles du transistor organique, sachant que nous avons commencé par l'étude du modèle simple pour ensuite augmenter en degré de complexité. A chaque fois, nous avons prêté attention aux problèmes de convergence ainsi qu'au temps de calcul.



# MODELISATION DU TRANSISTOR ORGANIQUE

## 3 MODELISATION DES TRANSISTORS ORGANIQUES

### 3.1 MODELISATION

#### 3.1.1 GENERALITES

Depuis plus de dix ans, la simulation numérique, appelée encore simulation informatique, s'est imposée comme une aide majeure à la conception dans des domaines aussi variés et étendus que la mécanique des solides, la mécanique des fluides ou l'électromagnétisme. La simulation numérique est en fait une adaptation de la modélisation mathématique aux moyens informatiques. Son principe de base est celui de la représentation du phénomène par une équation. Grâce à une puissance de calcul de l'ordinateur toujours croissante et à l'augmentation du volume de données stockables il est possible de découper un phénomène complexe en milliers, voire en millions, de phénomènes simples et donc de calculer les résultats sur le phénomène complexe. Cette technique est celle des différences finies ou éléments finis. La simulation numérique sert ainsi à étudier le fonctionnement et les propriétés du système modélisé ainsi qu'à en prédire son évolution.

L'apparition de la simulation numérique est cependant beaucoup plus récente dans les domaines de la microélectronique. Les raisons de cette introduction tardive sont multiples : modèles physiques mal connus, manque de données expérimentales sur les caractéristiques physiques des matériaux, difficultés théoriques et pratiques importantes dans la résolution numérique des équations. Ces difficultés ont été peu à peu surmontées et on peut maintenant parler de l'émergence d'une CAO des dispositifs à l'instar de la CAO de circuits déjà opérationnelle depuis plusieurs années.

Ainsi dans ce chapitre, nous allons présenter quelques exemples de modélisations circuits à base de transistors organiques. Puis nous nous intéresserons plus en détail à la modélisation du transistor organique lui-même. Nous vous y exposerons divers travaux réalisés durant cette thèse ainsi que la discussion autour des résultats de ceux-là.

Dans un premier temps, nous ferons un bref rappel de la définition de la conception assistée par ordinateur.

### 3.1.2 LES DIFFERENTES APPLICATIONS DE LA SIMULATION NUMERIQUE EN MICROELECTRONIQUE

#### 3.1.2.1 CAO des circuits

Nous l'avons vu, la simulation numérique s'est imposée dans un premier temps en microélectronique pour la conception de circuits grâce à des logiciels basés sur des méthodes de type «schéma électrique équivalent». Ces méthodes consistent à représenter les dispositifs intervenant dans un circuit sous forme de réseaux de composants passifs linéaires (résistances, capacités, inductances), non-linéaires (diodes) et également de composants actifs (générateurs de tension, de courant). Les valeurs de ces composants élémentaires sont obtenues par des méthodes d'ajustement (de « fit ») avec les mesures statiques et dynamiques de chaque dispositif.

Ce type de simulation permet donc de prédire les comportements globaux des circuits, d'optimiser ceux-ci mais également de valider la technologie de fabrication ou alors de mettre en évidence des problèmes particuliers (résistances d'accès, capacités parasites...). Toutefois, étant donné la complexité grandissante des structures de dispositifs et le nombre croissant des étapes technologiques de fabrication, ces méthodes de simulation ne permettent que très rarement de remonter aux paramètres directement contrôlables par les technologues (dimensions...) ou par les concepteurs de circuits (tensions appliquées...) encore moins d'accéder aux équations définissant le modèle. On ne peut alors pas estimer l'influence de ces paramètres ou modifier le modèle. Par conséquent, on ressent légitimement le besoin de créer des modèles CAO de dispositifs.

#### 3.1.2.2 CAO des dispositifs

Ces logiciels décrivent de manière plus fine et avec des paramètres d'entrée plus physiques, proches de ceux contrôlés par les concepteurs de dispositifs. Ces logiciels utilisent les cadres théoriques de l'analyse numérique pour résoudre les équations aux

dérivées partielles modélisant la fabrication des dispositifs ainsi que leur comportement électrique ou optoélectronique.

Ces logiciels sont plus complexes et plus délicats à manipuler et doivent répondre à plusieurs critères afin que l'utilisateur puisse obtenir des résultats fiables et exploitables.

### 3.1.3 LES DIFFERENTES ETAPES POUR LA CONSTRUCTION D'UN MODELE CAO DE DISPOSITIFS

La Figure 42 représente les principales propriétés que doit posséder un CAO de dispositifs.

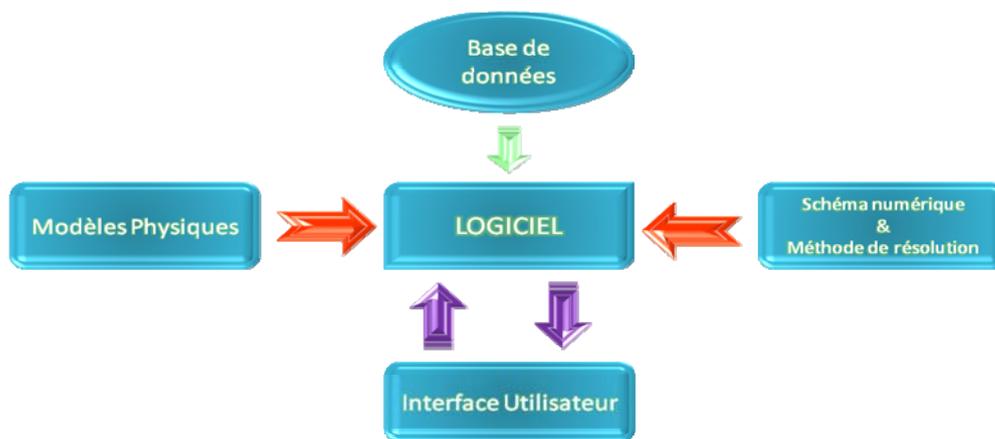


Figure 42 Environnement d'un logiciel de simulation numérique

On appelle modèle un élément, analogique ou numérique, dont le comportement vis-à-vis d'un phénomène est similaire à celui de l'élément étudié. Les modèles physiques doivent alors être adaptés et validés pour les dispositifs étudiés.

Une base de données doit être intégrée et doit contenir principalement les caractéristiques des matériaux utilisés pour les dispositifs en question, elle doit être accessible et modifiable.

Là où les méthodes de résolution numérique doivent être robustes et ainsi éviter les problèmes de convergence et doivent être auto-cohérentes.

Enfin, l'interface utilisateur doit être ergonomique, avoir un environnement général qui permettrait de modifier simplement les paramètres de la simulation que l'opérateur choisit de fixer et avoir une exploitation complète des résultats. Les paramètres sont les éléments dont la variation influe sur le comportement du modèle comme les entrées et les contraintes. On appelle entrées, les éléments qui sont commandés par l'expérimentateur alors que les contraintes dépendent d'éléments extérieurs.

### **3.1.4 LES PROBLEMES LIES A LA RESOLUTION NUMERIQUE**

Une résolution numérique implique une discrétisation des équations du modèle statique ou dynamique. On doit s'assurer de l'existence d'une solution unique et régler voire anticiper les problèmes de convergences, s'intéresser aux conditions aux limites qu'on doit intégrer.

### **3.1.5 LES PROBLEMES DU MODELE PHYSIQUE DE L'OFET**

La simulation numérique est basée sur une connaissance des phénomènes qui ne peut être obtenue que par l'expérimentation. Une simulation ne peut donc être réalisée que si on dispose d'un acquis de connaissances suffisant obtenu par des expérimentations sur des phénomènes antérieurs et analogues. Quelle que soit la qualité de la simulation, elle ne remplace pas totalement l'expérimentation.

## **3.2 MODELE CAO DE CIRCUITS**

L'avantage avec la CAO de circuits réside dans le fait que nous n'avons pas besoin de comprendre tous les fonctionnements physiques internes du dispositif pour simuler le fonctionnement d'un circuit. Les inconnues pouvant être ajustées d'une manière empirique.

### **3.2.1 PRINCIPE DE LA SIMULATION**

En électronique, la simulation numérique consiste à utiliser un ordinateur pour prévoir le fonctionnement d'un circuit avant sa réalisation, d'évaluer ses performances mais aussi ses limites.

La difficulté se trouve dans la description des composants par modèle physique et mathématique précis. Par exemple, dans le cas du transistor bipolaire, le modèle d'Ebers et Moll peut être considéré comme un modèle de base capable de décrire sous forme d'un circuit électrique analogique les équations qui régissent les variations des concentrations des porteurs d'un transistor. Ce modèle comporte 14 paramètres pour caractériser un transistor dont le gain est constant. Si l'on veut tenir compte des variations du gain avec  $I_c$ , il faut 17 ou 18 paramètres. Pour prendre en compte d'autres paramètres physiques (effets de surface, chute de tension transversale dans la base...) on doit compléter le modèle avec des impédances non-linéaires.

### 3.2.2 ENJEUX DE LA SIMULATION

Les objectifs de la simulation sont les suivants :

- valider des résultats et vérifier la pertinence des approximations faites dans l'énoncé du problème,
- accéder à des informations inaccessibles par la théorie analytique (système non-linéaire ou demandant des calculs fastidieux) qui permettent de mieux appréhender la fonction électronique étudiée,
- confirmer une faisabilité, par les différentes applications du système électronique.

La simulation permet aussi de développer de nouvelles compétences : d'une manière générale, les exemples, choisis dans tous les domaines de l'électronique, doivent faire acquérir et développer des compétences réelles pour conduire une simulation.

### 3.2.3 PRINCIPAUX TYPES DE SIMULATIONS NUMERIQUES

Les principaux types de simulations sont les suivants :

- Simulation statistique : elle permet de connaître le point de fonctionnement du transistor et d'observer l'évolution du courant de drain en fonction de la tension de drain.

- Simulation transitoire (Figure 43) : elle permet d'observer en fonction du temps le comportement (éventuellement non-linéaire) du transistor.
- Simulation fréquentielle : elle permet l'étude du comportement du transistor en fonction de la fréquence. Ainsi, les composants non-linéaires sont remplacés par leurs schémas équivalents linéarisés au point de fonctionnement.

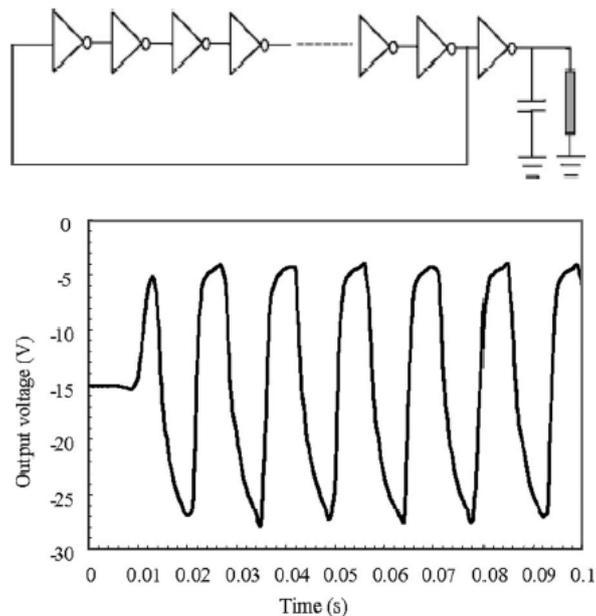


Figure 43 Schéma d'un oscillateur en anneaux et résultat de simulation (Fadlallah, Benzarti, & Billiot, 2006)

Ainsi différents circuits ont pu être simulés et des applications ont pu être réalisées sans véritablement connaître toutes les propriétés et les phénomènes physiques des composants. Toutefois, il est important d'intégrer dans ces modèles la plus grande part de physique connue et d'éviter au mieux les méthodes empiriques même si elles sont parfois inévitables.

Nous allons donc décrire dans la suite un modèle de transistor organique 1-D dans lequel nous avons introduit des résistances parasites ainsi que des phénomènes d'injection non-linéaires.

## 3.3 MODELE 1-D DU TRANSISTOR ORGANIQUE DE TYPE BOTTOM CONTACT

### 3.3.1 INTRODUCTION

Les performances des OFET sont principalement limitées par les faibles mobilités des porteurs de charges dans le canal et par les faibles efficacités d'injection depuis les électrodes source et drain vers le canal (Marinov, Deen, & Iniguez, 2005). Pour améliorer ces performances, l'étude de ces phénomènes doit se poursuivre. La physique des matériaux organiques est complexe et un certain nombre de phénomènes ne sont pas encore bien compris (Marinov, Deen, & Iniguez, 2005). Avant d'approfondir l'analyse de l'influence de certain phénomène physique sur les caractéristiques des OFET, comme par exemple la dépendance de la mobilité avec la température ou les tensions de fonctionnement, une démarche étape par étape doit être entreprise pour discriminer les contributions du premier ordre telles que les résistances séries, l'injection aux contacts... Notre démarche s'inscrit dans une méthodologie scientifique de type « rasoir d'Ockham »<sup>1</sup>. Une telle approche nécessite le développement d'un modèle de transistor organique auto cohérent, incluant des contributions du premier ordre basé sur des comportements spécifiques des matériaux organiques, où les hypothèses et les approximations sont explicitées et discutées.

L'efficacité du transport de charges dans les matériaux organiques n'a cessé d'augmenter depuis les vingt dernières années. L'efficacité du transport est couramment quantifiée à partir de la valeur de la mobilité des porteurs. Ce paramètre représente la capacité des porteurs de charge à se mouvoir dans un milieu matériel soumis à un

---

<sup>1</sup> « Le principe du rasoir d'Occam consiste à ne pas utiliser de nouvelles hypothèses tant que celles déjà énoncées suffisent, à utiliser autant que possible les hypothèses déjà faites, avant d'en introduire de nouvelles, ou, autrement dit, à ne pas apporter aux problèmes une réponse spécifique, ad hoc, avant d'être (pratiquement) certain que c'est indispensable » (Wikipédia - Rasoir d'Occam)

champ électrique ; il représente le facteur de proportionnalité entre la vitesse moyenne des charges dans le milieu et le champ électrique qui y règne. Les meilleures valeurs de mobilité qui ont été reportées à température ambiante sont de l'ordre de  $1-10\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  (Podzorov & al., 2003)

Le second facteur le plus limitant pour les performances des OFET et la faible efficacité de l'injection des charges depuis les électrodes source et drain vers le canal (Marinov, Deen, & Iniguez, 2005) (Horowitz & al., Organic Thin Film Transistors: From Theory to Real Devices, 2004). Ce comportement est lié au procédé technologique de fabrication des transistors et il devrait trouver des solutions dans le futur en utilisant des matériaux adéquates pour les électrodes et des traitements de surface particuliers (Tsukagoshi & al, 2006). Cependant, ce problème lié à l'injection doit être correctement décrit et pris en compte dans les OFET comme il influence fortement l'extraction des paramètres comme la mobilité par exemple.

Cette partie se focalise sur l'influence de phénomènes d'injection sur les performances du composant. Un modèle électrique auto cohérent est développé et décrit en détail. Ce modèle prend en compte les résistances séries aux niveaux de la source et du drain, une résistance de volume (résistance de fuite entre la source et le drain) et les phénomènes d'injection non linéaire au niveau de la source d'une manière originale ne nécessitant aucun paramètre d'ajustement. Ce modèle a également pour vocation de fournir un outil de caractérisation pour les technologies.

Après la présentation des bases du transistor organique, il vous sera présenté le modèle de l'OFET avec une injection linéaire. Ensuite les résultats seront discutés.

### 3.3.2 LES BASES DU MODELE DE L'OFET

#### 3.3.2.1 Structure de l'OFET et hypothèses

La structure schématique de l'OFET est illustrée sur la Figure 44. Il s'agit d'un transistor de type "bottom-contact".

Concernant le semi-conducteur organique (SCO), on considère un matériau intrinsèque au niveau de l'interface isolant/canal, sans dopants ionisés et sans pièges et avec une

concentration uniforme  $N_0$  de sites accessibles aux porteurs (trous ou électrons). Toute génération de porteur (thermique et optique) est négligée dans le SCO. En conséquence, les porteurs de charges présents dans le canal du transistor sont uniquement apportés par les électrodes source et drain (Ogawa & al., 2005) (Lim & al., Maxwell-Wagner model analysis for the capacitance-voltage characteristics of pentacene field effect transistor, 2006).

Le matériau isolant est supposé idéal, c'est-à-dire sans courant de fuite, sans charges et sans pièges.

Les électrodes conductrices de source et de drain sont considérées comme ohmiques (i.e. linéaire).

Dans le cas idéal, les SCO peuvent conduire aussi bien les électrons que les trous, comme cela a été démontré dans plusieurs publications (Chua, et al., 2005) (Kaji & al., 2008) : de ce fait les transistors devraient être ambipolaires. Toutefois, cette situation ne peut se produire que lorsque les charges des deux types sont injectées dans le canal, et sont mobiles. On observe que dans le cas usuel, seulement un type de porteur contribue au courant drain/source de l'OFET ( $I_{DS}$ ). Cela peut se comprendre si un seul type de porteur peut être injecté, due à une trop forte hauteur de barrière au contact électrode/canal (Kaji & al., 2008), ou si un seul type de porteur est mobile, par exemple quand l'autre type de porteur est piégé à l'interface isolant/SCO comme cela a été démontré dans la référence (Chua, et al., 2005). Dans leur grande majorité, les caractéristiques électriques des OFET sont dominées par un seul type de porteur, et le composant est dit de type P ou N quand le courant drain du transistor est dû respectivement aux trous ou aux électrons.

Dans ce travail, nous avons développé un modèle d'OFET de type P qui est le plus observé. Cependant, le modèle peut être facilement transposé à un OFET de type N par un simple changement de signe dans les équations.

Le modèle d'OFET développé ici prend en compte des résistances séries ohmique à la source et au drain ( $R_S$  et  $R_D$ ), et aussi éventuellement une résistance de volume (indépendante de la tension de grille), modélisée par une résistance ohmique,  $R_B$ , placée entre la source et le drain extrinsèques comme illustré sur la Figure 45. Cette résistance

de volume peut résulter de la présence d'un dopage qui serait apparu durant le procédé de fabrication ou lorsque le semi-conducteur a été en présence d'oxygène (Koehler & al., Space-charge and trap-filling effects in organic thin film field-effect transistors, 2004). Une valeur finie de  $R_B$  permet de modéliser la non-saturation du courant drain parfois mesurée dans les OFET. Quand l'injection des porteurs depuis la source et le drain dans le canal est linéaire, c'est-à-dire lorsqu'elle se traduit par la présence des résistances ohmiques  $R_S$  et  $R_D$ , le canal est formé au niveau de la source et le potentiel intrinsèque de la source est  $V_{Si0}=V(y=0)$  (Figure 45). (Nous verrons dans la suite que cette situation n'est plus valide quand l'injection n'est plus linéaire.) Dans ces conditions d'injection linéaire, pour un point de polarisation donné ( $U_{DS}, U_{GS}$ ), les tensions intrinsèques  $U_{GSi0}$  et  $U_{DSi0}$  sont définies par :

Équation 3 
$$U_{GSi0} = V_G - V_{Si0} = U_{GS} - R_S I_{DSi}$$

Équation 4 
$$U_{DSi0} = V_{Dt} - V_{Si0} = U_{DS} - (R_S + R_D) I_{DSi}$$

Où  $I_{DSi}$  est le courant drain-source intrinsèque. Dans un but pédagogique, on utilise les notations suivantes:  $V$  pour les potentiels et  $U$  pour les tensions.

Le courant de drain-source extrinsèque  $I_{DS}$  est donné par :

Équation 5 
$$I_{DS} = I_{DSi} + I_B + I_{off}$$

où  $I_{DS}$  est le courant drain-source extrinsèque,  $I_B = \frac{U_{DS}}{R_B}$  le courant dans la résistance  $R_B$  donné par l'Équation 6, et  $I_{off}$  un courant de fuite indépendant de la polarisation (par exemple lié au bruit de mesure) tels que décrits Figure 45

Équation 6 
$$I_B = \frac{U_{DS}}{R_B}$$

Dans ce travail, nous nous focalisons sur le calcul du courant drain intrinsèque  $I_{DSi}(U_{DSi}, U_{GSi})$  en présence de phénomène d'injection. Les Équation 5 et Équation 6 permettent de relier le courant externe  $I_{DS}$  à la valeur intrinsèque correspondante  $I_{DSi}$  en présence des résistances et de fuites.

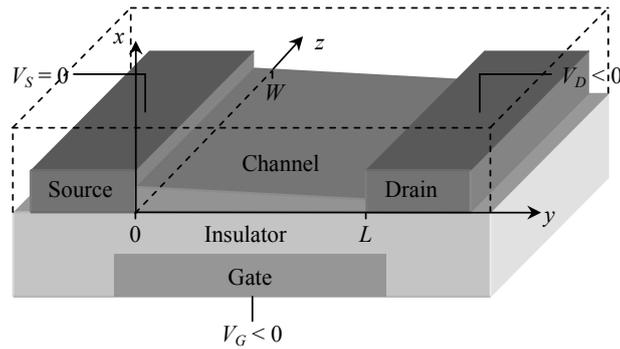


Figure 44 OFET de type "bottom-contact" en régime linéaire.

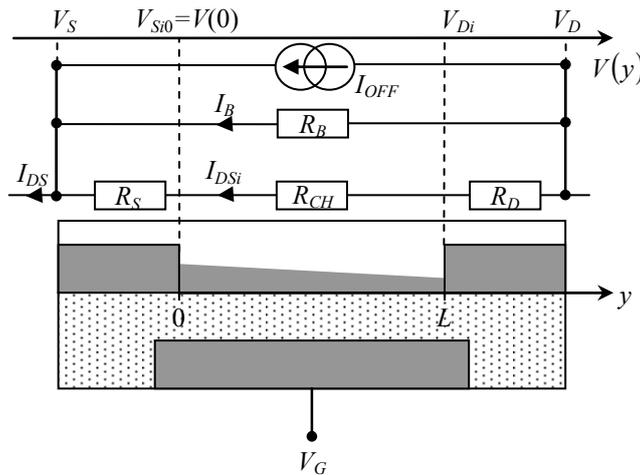


Figure 45 Définition des potentiels intrinsèques et extrinsèques.

### 3.3.2.2 Modèle du courant drain/source intrinsèque

Le modèle de base est dérivé du modèle usuel de transistor MOS silicium (Sze, 1981). Cependant, quelques points doivent être discutés pour éviter des erreurs d'interprétations, et ils sont adressés dans cette section.

La conductivité du canal  $\sigma(x, y, z)$  peut s'exprimer comme  $\sigma(x, y, z) = e\mu(x, y, z)p(x, y, z)$  où  $e$ ,  $p(x, y, z)$ ,  $\mu(x, y, z)$  sont respectivement la charge élémentaire de l'électron, la concentration de trous et la mobilité des trous dans le canal au point de coordonnées  $(x, y, z)$  telles que définies Figure 44.

La conductance élémentaire du canal en  $(x, y, z)$  vaut :

Équation 7 
$$d^2g(x, y, z) = \sigma(x, y, z) \frac{dx dz}{dy}$$

En intégrant cette équation suivant la largeur du canal  $W$ , la conductance devient :

Équation 8

$$d^2 g(x, y) = W \sigma(x, y) \frac{dx}{dy} = W \epsilon \mu(x, y) \rho(x, y) \frac{dx}{dy}$$

### 3.3.2.2.1 Mobilité dans le canal : première hypothèse

Pour aller plus loin dans l'intégration analytique, la mobilité des porteurs est habituellement considérée comme constante suivant (x) à travers la couche d'accumulation d'épaisseur  $X_c(y)$ . Cette hypothèse aurait cependant besoin d'être discutée (Pasveer & al., 2005). Cependant, à cette étape du calcul, la mobilité est considérée comme constante dans la direction (x).

A une position le long du canal, la conductance élémentaire peut être intégrée suivant la direction (x) depuis l'interface (x=0) à l'épaisseur de la couche d'accumulation (x= $X_c(y)$ ) :

Équation 9

$$dg(y) = \int_0^{X_c(y)} d^2 g(x, y) = \frac{W \mu(y)}{dy} \int_0^{X_c(y)} \epsilon \rho(x, y) dx = \frac{W \mu(y)}{dy} Q_s(y)$$

où  $Q_s(y)$  est la charge accumulée dans le canal par unité de surface, à une position y donnée.

Pour déterminer la charge  $Q_s(y)$  dans le canal, pour la structure décrite Figure 44, l'équation de Poisson doit être résolue :

Équation 10

$$\frac{\partial^2 V(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V(x, y)}{\partial y^2} = -\frac{\rho(x, y)}{\epsilon(x)}$$

où  $\rho(x, y)$  est la densité volumique de charge et  $\epsilon(x)$  la permittivité dans les différents matériaux. A ce point, la charge accumulée dépend des variations des champs électriques transversaux  $E_x$  et longitudinaux  $E_y$ , et doit être calculée à partir d'une approche itérative à 2-D, ce qui n'est pas le but ici (Alam & al., 1997)(Bolognesi & al., 2002) (Li & al., 2003). Pour obtenir une expression analytique du courant drain, on utilise l'approximation du canal graduel qui suppose une faible variation du champ électrique longitudinal suivant (y) en comparaison de la variation du champ électrique transversal suivant (x), donc l'équation de Poisson se réduit à une équation à une dimension :

Équation 11

$$\frac{\partial^2 V(x,y)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x,y)}{\epsilon(y)}$$

L'approximation du canal graduel se justifie pleinement dans des conditions d'injection linéaire et lorsque la longueur de grille est nettement supérieure à l'épaisseur de l'isolant. Par contre, comme on le verra plus loin, cette hypothèse devra être remise en cause en présence d'une injection de charge à travers une haute barrière de contact et un matériau à faible conductivité, comme c'est parfois le cas pour les matériaux organiques. En effet dans ce cas, un fort champ électrique longitudinal sera nécessaire pour que l'injection ait lieu. Ce comportement induit une variation rapide du champ électrique dans le canal du transistor (voir 3.3.3 pour une discussion plus approfondie de ce point).

En intégrant l'Équation 11 suivant (x), on obtient la relation bien connue suivante donnant la charge dans le canal :

Équation 12

$$Q_s(y) = -C_i(V_G - V(y) - U_T)$$

où  $C_i = \frac{\epsilon_i}{d_i}$  est la capacité de l'isolant par unité de surface,  $\epsilon_i$  et  $d_i$  sont respectivement la permittivité de l'isolant et l'épaisseur de l'isolant.  $V_G$  est le potentiel appliqué à l'électrode de grille,  $V(y)$  est le potentiel dans le canal au point y, et  $U_T$  est la tension de seuil effective. Nous reviendrons plus loin sur  $U_T$  à la lumière de quelques équations. Comme il est mentionné plus haut,  $Q_s(y)$  est le charge accumulée, qui est seulement définie pour  $V_G - V(y) < U_T$  pour un OFET de type P considéré ici.

Le courant  $I(y)$  dans le canal à une position y est donné par la loi d'Ohm

$I(y) = d\rho(y) \times dV(y)$  et s'écrit :

Équation 13

$$I(y)dy = W\mu(y)C_i[V_G - V(y) - U_T]dV(y)$$

Cette équation peut être intégrée le long du canal entre deux coordonnées, à la condition qu'une charge accumulée soit présente en tout point entre les deux contacts source et drain, et en supposant qu'aucun courant de fuite n'existe, aussi bien depuis la grille que dans le volume, de sorte que le courant soit constant le long du canal  $I(y) = -I_{DS}$  (dans un transistor, le courant est pris du drain vers la source par convention, donc à l'inverse

de l'axe  $y$ ). A faible tension drain, sans phénomènes d'injection non linéaire, l'intégration entre la source intrinsèque en  $y=0$  et le contact drain/canal en  $y = L$ , avec les potentiels respectifs  $V_{Si0}$  et  $V_{Di}$ , comme illustré sur la Figure 45, s'écrit:

Équation 14 
$$\int_0^L I_{DSi} dy = I_{DSi}L = - \int_{V_{Ste}}^{V_{Di}} W \mu(\psi) C_t [V_G - V(\psi) - U_T] dV(\psi)$$

### 3.3.2.2 Mobilité le long du canal : seconde hypothèse

Pour aller une étape plus loin dans l'intégration analytique,  $\mu(y)$  doit être connue le long du canal dans la direction ( $y$ ). En première approximation, nous considérerons une mobilité constante dans le canal. D'autres formes sont intégrables mais ne sont pas l'objet de ce travail.

Dans ce cas, l'Équation 14 s'exprime suivant l'équation bien connue :

Équation 15 
$$I_{DSi} = -\frac{W}{L} \mu C_t \left[ (U_{GSi0} - U_T) U_{DSi0} - \frac{U_{DSi0}^2}{2} \right]$$

A faible tension drain, quand  $U_{DSi0}^2/2 \ll (U_{GSi0} - U_T) U_{DSi0}$ , le courant drain varie linéairement avec les deux tensions drain et source. Cette partie de la caractéristique est parfois utilisée pour extraire les paramètres ( $\mu$  et  $U_T$  notamment) à partir des mesures. Cependant, les problèmes de contact et particulièrement d'injection vont très fortement impacter cette région de la caractéristique, comme on va le montrer dans la suite, rendant les extractions hasardeuses.

Si le potentiel intrinsèque  $V_{Di}$  de drain excède le potentiel de saturation  $V_{Dsat}$  défini comme  $(V_G - V_{Dsat} - U_T) = 0$ , la charge accumulée au niveau du drain devient nulle, le courant sature et devient indépendant du potentiel de drain. Au-delà de ce point, le courant drain saturé est donné par :

Équation 16 
$$I_{DSi} = I_{DSisat} = -\frac{W}{L} \mu C_t \frac{1}{2} (U_{GSi0} - U_T)^2$$

On peut voir que  $\sqrt{I_{DSi}}$  varie linéairement avec la tension grille-source, propriété mise à profit pour extraire la mobilité et la tension de seuil des caractéristiques expérimentales. Nous ferons plus bas un certain nombre de remarques et de réserves sur ce point.

### 3.3.2.2.3 Potentiel et champ le long du canal

L'Équation 13 peut aussi être intégrée de manière à obtenir le potentiel et le champ longitudinal en tout point du canal :

$$\int_y^L I_{DSI} dy = I_{DSI}(L - y) = W\mu C_i \int_{V_G}^{V_{Di}} [V_G - V(y) - U_T] dV(y)$$

Équation 17

Qui permet d'obtenir le potentiel :

$$(U_T - (V_G - V(y))) = \left[ (U_T - (V_G - V_{Di}))^2 - \frac{2I_{DSI}(L - y)}{W\mu C_i} \right]^{1/2}$$

Équation 18

Le champ longitudinal  $E_y = -\frac{dV}{dy}$  est obtenu par dérivation :

$$E_{canal}(y) = \frac{-I_{DSI}}{W\mu C_i} \left[ (U_T - (V_G - V_{Di}))^2 - \frac{2I_{DSI}(L - y)}{W\mu C_i} \right]^{-1/2}$$

Équation 19

Pour établir ces expressions, on a utilisé le potentiel de drain comme référence plutôt que le potentiel de source. Ce choix résulte de la stabilité du potentiel de drain intrinsèque en présence d'injection, alors que le potentiel de source intrinsèque sera modifié comme on le verra plus loin. Ces expressions seront utilisées dans les régions du canal où elles pourront s'appliquer.

### 3.3.2.2.4 Discussion autour de la mobilité constante dans le canal

Considérer une mobilité constante à travers le canal est certainement faux. En effet, suivant (y), le transport de charge dans les matériaux organiques est habituellement dominé par un transport par saut, où les porteurs se meuvent de site accessible à site accessible par effet tunnel, ces sites étant distribués dans l'espace et en énergie (Baranovski, 2006). Dans cette situation, la mobilité est activée en température et dépendante du champ électrique longitudinal (suivant (y)) (Baranovski, 2006). Suivant (x), une mobilité dépendante de la tension de grille a été observée (Horowitz & al., Organic Thin Film Transistors: From Theory to Real Devices, 2004) (Horowitz & al., Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline thin film transistors, 2000), ainsi que dépendante de la concentration des porteurs (Pasveer & al., 2005) (Tanase & al., 2003). De plus, comme les porteurs mobiles sont localisés près

d'une interface, on peut légitimement s'attendre à une mobilité plus faible au niveau de cette interface que dans le volume. Si la couche d'accumulation est limitée à quelques couches de molécules (Dinelli & al., 2004) (Horowitz & al., Organic Thin Film Transistors: From Theory to Real Devices, 2004), une mobilité constante dans la direction (x) semble raisonnable. Cependant, si la couche d'accumulation s'étend plus profondément dans le volume du semi-conducteur organique, par exemple dû à une faible densité de sites, cette approximation devra être discutée.

Finalement, si la mobilité varie de manière significative avec n'importe lequel des paramètres précédents, elle variera alors dans le canal, et l'Équation 8 et l'Équation 14 ne pourront pas être intégrées si facilement (en x et en y). Dans ce cas, pour un résultat correct, un calcul à 2D devrait être effectué. Suivant cette discussion, une analyse expérimentale de la variation de la mobilité basée sur l'Équation 15 ou sur l'Équation 16 devrait questionner la validité de l'intégration. Dans la suite, la mobilité sera considérée comme constante pour insister sur les problèmes d'injection.

### 3.3.2.2.5 Tension de seuil

D'après nous, la signification de la tension de seuil dans les OFET devrait être clarifiée. En effet, dans les composants MOSFET silicium, la tension de seuil  $U_T$  est définie comme la tension de grille  $U_{GS}$  qui conduit à l'égalité dans le canal entre les porteurs majoritaires (apportés par les dopants) et la concentration des porteurs minoritaires inversés à l'interface semi-conducteur/isolant (Sze, 1981). Pour une tension inférieure à  $U_T$ , un courant sous le seuil s'établit, principalement dû à un phénomène de diffusion. La tension  $U_T$  est alors obtenue en localisant le changement de pente de la caractéristique  $I_{GS}(U_{GS})$  (Sze, 1981).

Comme nous l'avons remarqué, dans les OFET, où la plupart du temps seul le régime d'accumulation se produit, cette définition de la tension de seuil n'est plus valide. Dans le cas idéal (égalité entre les travaux de sortie de la grille et du SCO, pas de pièges, aucun effets parasites aux contacts), le canal se formera pour des tensions de grille  $U_{GS} < 0$  pour un SCO de type P. Nous verrons plus loin que la tension de seuil  $U_{T-eff}$  devrait être proche de  $-\frac{E_g}{2q}$  (voir 3.4.2). Dans le cas d'une différence des travaux de sortie, la tension de seuil précédente sera décalée de la tension de bandes plates  $V_{FB}$ , à priori proche de zéro.

En pratique, des valeurs significatives sont le plus souvent extraites des mesures des caractéristiques des OFET, selon différentes méthodes. La tension extraite  $U_T$  sert alors de paramètre d'ajustement pour prendre en compte plusieurs types d'effets combinés (i.e. différence entre les travaux de sortie, dopage, pièges à l'interface isolant/SCO, voire injection aux contacts...). On constate de grandes différences entre les tensions de seuil extraites de la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  en saturation (et souvent loin du seuil), avec celles extraites de la caractéristique  $\log(I_{DS}) = f(U_{GS})$  proches du seuil (appelée  $U_{ONSET}$ ), alors que rien dans le modèle simplifié précédent (Équation 12 et celles qui en découlent) ne permet de le comprendre.  $U_T$  est souvent considérée comme un paramètre qualitatif, caractéristique d'une technologie particulière d'OFET. Nous pourrions quantifier les différences des deux valeurs avec la résolution numérique de l'équation de Poisson.

En réalité, la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  est particulièrement trompeuse. En effet, elle permet d'extraire  $U_T$  comme l'intersection sur l'axe des tensions de la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  : c'est la tension grille-source  $U_{GS}$  qui annulerait le courant drain. Mais la zone de travail se situe en général à fort courant, car à faible courant la caractéristique est rarement linéaire ! Si on pense à décomposer la tension  $U_{GS}$  comme :

Équation 20 
$$U_{GS} = V_{Grille} - V_{Source} = V_{Grille-Canal} + V_{Canal-Source}$$

On voit mieux que la tension grille-source fait en réalité intervenir à la fois

- la structure de grille : celle qui intègre la tension de seuil  $U_T$  recherchée
- la chute de potentiel au contact source-canal, qui dans un monde idéal (ohmique et avec une résistance négligeable) devrait être nulle... mais ne l'est jamais !

Le fait que l'extraction se pratique dans une partie à courant élevé aggrave l'écart avec la tension recherchée. Il en va de même lorsqu'une barrière d'injection existe, comme on l'illustrera plus loin.

En conclusion, nous pensons que la tension de seuil extraite de la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  est particulièrement entachée d'erreur et ne doit être comprise que comme un critère d'évaluation qualitatif d'une technologie : plus elle est élevée, plus elle

révèle de problèmes de structure de grille et de contact injectant. Nous préférons donc travailler sur  $V_{onset}$  extraite de la caractéristique en log à faible  $V_{GS}$ . Elle n'est pas non plus parfaitement exempte de défauts, mais souvent beaucoup moins éloignée de la grandeur recherchée.

Pour finir, dans le modèle analytique d'OFET à canal p décrit dans ce chapitre, la charge accumulée est nulle pour  $V(y) > U_{T-eff}$  et suit l'Équation 12 au delà. Les résistances de contact seront prises en compte, de même que les problèmes d'injection, et on sera donc à même d'évaluer leurs influences sur les caractéristiques de courant calculées. Ce modèle n'est toutefois pas à même de simuler le comportement du transistor proche du seuil en raison des approximations faites sur le calcul de la charge notamment.

### 3.3.2.2.6 Rapport $I_{ON}/I_{OFF}$

Nous donnons ici un modèle simple décrivant raisonnablement les caractéristiques expérimentales du rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$ . En effet, le modèle souvent cité dans la littérature organique (Brown, 1997), basé sur la déplétion de donneurs ou d'accepteurs, ne semble pas bien adapté aux semi-conducteurs organiques, et nous n'en n'avons trouvé aucun exemple d'application concrète dans la littérature.

Dans un premier temps nous rappelons l'expression de  $I_{ON}$  dans les deux régimes de fonctionnement du transistor et nous obtenons les équations suivantes :

- Régime linéaire

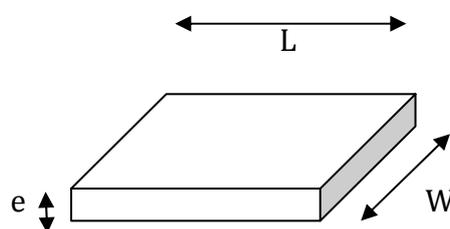
Équation 21 
$$I_{ON} = -\frac{W}{L} \mu C_i \left[ (U_{GS} - U_T) U_{DS} - \frac{U_{DS}^2}{2} \right]$$

- Régime saturé

Équation 22 
$$I_{ON} = I_{DSsat} = -\frac{W}{2L} \mu C_i (U_{GS} - U_T)^2$$

Pour calculer  $I_{OFF}$ , nous utilisons la loi d'Ohm en considérant une conductivité résiduelle dans le semi-conducteur :

$$I_{OFF} = Y U_{DS} = \frac{1}{R} U_{DS}$$



Avec  $R = \rho \frac{L}{W\sigma} = \frac{1}{\sigma W\sigma}$

Équation 23

$$I_{OFF} = \sigma\sigma \frac{W}{L} U_{DS}$$

Avec  $\sigma$  la conductivité résiduelle.

Puis, en faisant le rapport pour chaque régime des équations ci-dessus, nous obtenons les deux expressions suivantes de  $I_{ON}/I_{OFF}$ :

Régime linéaire :

Équation 24

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = \frac{-\frac{W}{L} \mu C_i \left[ (U_{GS} - U_T) U_{DS} - \frac{U_{DS}^2}{2} \right]}{\sigma\sigma \frac{W}{L} U_{DS}} = -\mu \frac{C_i}{\sigma\sigma} \left[ (U_{GS} - U_T) - \frac{U_{DS}}{2} \right]$$

Régime saturé, pour  $-U_{DS} > -(U_{GS} - U_T)$  :

Équation 25

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = \frac{-\frac{W}{2L} \mu C_i (U_{GS} - U_T)^2}{\sigma\sigma \frac{W}{L} U_{DS}} = -\mu \frac{C_i (U_{GS} - U_T)^2}{\sigma\sigma 2U_{DS}}$$

Par définition, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  doit être évalué pour  $U_{DS} = U_{GS} - U_T$ , c'est-à-dire au point de saturation où les Équation 24 et Équation 25 se rejoignent, et où le rapport est maximum. Nous obtenons alors l'expression:

Équation 26

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = -\mu \frac{C_i U_{DS}}{\sigma\sigma 2}$$

Cette équation suppose un comportement ohmique (linéaire) du courant à l'état OFF, qui doit donc augmenter linéairement avec la tension drain à tension grille donnée. Il est toutefois fréquent que le courant de fuite trouve d'autres origines (fuites de grille, bruit de mesure...) qu'une conductivité résiduelle ohmique. Dans ces situations, l'expression du rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  devient plus délicate à établir, et doit l'être au cas par cas. Par exemple dans le cas d'un courant constant à l'état OFF, provenant par exemple d'une limitation expérimentale de mesure (seuil de bruit en courant), le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  devient :

Équation 27

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = -\mu \frac{C_i W}{2LI_{OFF}} U_{DS}^2$$

On remarque que les deux expressions précédentes ne présentent pas la même dépendance avec la tension drain.

Enfin, dans le cas d'une dépendance de la mobilité avec la tension de grille, les expressions précédentes sont encore modifiées. Pour généraliser le résultat, on suppose une dépendance en  $U_{GS}^\alpha$  pour le courant  $I_{OFF}$ , (avec  $\alpha=0$  ou  $1$  typiquement) et une dépendance en  $(U_{GS} - U_T)^\beta$  pour la mobilité (avec  $0 \leq \beta \leq 1$  typiquement). Un rapide calcul en intégrant l'Équation 14 permet alors d'établir la dépendance du rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  avec la tension drain sous la forme :

Équation 28

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = A \cdot U_{DS}^{\beta-\alpha+2}$$

où A est une constante. On obtient donc une dépendance avec la tension drain suivant une loi en puissance variant de 1 à 3 dans les cas usuels.

### 3.3.3 MODELE D'OFET AVEC INJECTION NON LINEAIRE

Les phénomènes d'injection non linéaire à une interface conducteur/SCO dépendent de différents effets combinés : la présence d'une hauteur de barrière  $\Phi_B$  à l'interface conducteur/SCO (Figure 46), la distance tunnel à traverser pour les porteurs injectés (Arkhipov & al., 1999), la concentration de sites accessibles dans le SCO ( $N_0$ ) (Scott, Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices, 2003), la mobilité des porteurs ou la présence de dipôles (Baldo & al., 2001). Ces phénomènes d'injection limitent le courant et sont contrôlés en partie par la température des composants organiques. Les effets de l'injection non linéaire aux électrodes de source et de drain peuvent être quantitativement mesurés par différentes techniques de champ proche. On peut citer la technique « near-field microwave microprobe (NFMM) » (Lim & al., Investigation of space charge at pentacene/Au interface with UV/ozone treatment by a near-field microwave microprobe, 2008) ou la sonde potentiométrique qui utilise un microscope à force atomique appelé microscopie à sonde de Kelvin (Kelvin Force Microscopy : KFM) (Palermo & al., 2006). Les mesures KFM fournissent le profil du potentiel électrostatique le long du canal du transistor polarisé (Bürgi, Richards, Friend,

& Sirringhaus, 2003) (Puntambekar & al., 2003). L'insert (Bürgi, Richards, Friend, & Sirringhaus, 2003) dans la Figure 47 montre par exemple le profil de potentiel le long du canal obtenu avec cette technique. Ces mesures montrent que l'effet principal est observé pour l'électrode injectante (la source), comme il est précisé dans les références (Bürgi, Richards, Friend, & Sirringhaus, 2003)(Nichols, Gundlach, & Jackson, 2003). C'est pourquoi dans les développements suivants, en première approximation, nous introduirons la chute de tension à la source,  $U_{inj}$ , et nous négligerons la chute de tension au niveau du drain comme dans les références (Bürgi, Richards, Friend, & Sirringhaus, 2003) et(Hamadani & Natelson, 2005).

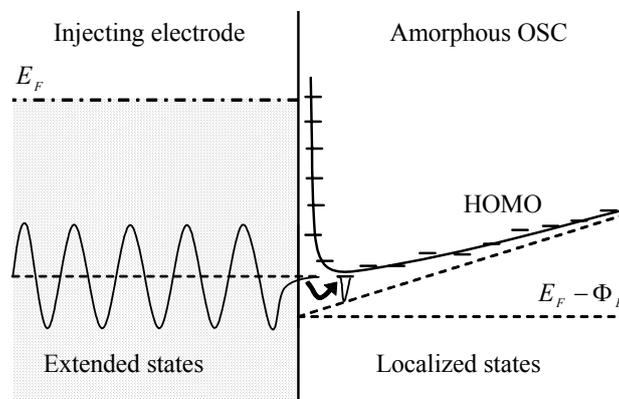


Figure 46 Diagramme énergétique de l'injection de trous. Injection entre les états étendus dans le conducteur et les états localisés dans le SCO. La flèche symbolise l'effet tunnel entre l'électrode et le SCO.  $E_F$  est le niveau de Fermi dans l'électrode.

### 3.3.3.1 Modèle d'injection non linéaire et hypothèses spécifiques pour les OFET

Les phénomènes d'injection ont été très largement étudiés dans les OLED (Braun, 2003) et plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les caractéristiques courant/tension : thermoélectronique et/ou injection tunnel (Campbell & al., 1998), courant limité par la charge d'espace (Space Charge Limited Current) (Preezant & al., 2002), injection dans un matériau amorphe (Scott, 2003) (Baldo & al., 2001)(Arkhipov, Emelianova, Tak, & Bäessler, 1998)(Scott & al., Charge injection and recombinaison at the metal-organic interface, 1999). Tous ces modèles expriment la densité de courant ( $J_{inj}$ ) en fonction du champ électrique longitudinal ( $E_{inj}$ ) à la surface injectante :

Équation 29

$$I_{inj} = S_{inj} \times J_{inj}(E_{inj})$$

où  $S_{inj}$  est la surface injectante : c'est la partie de la surface de contact entre l'électrode injectante et le canal qui participe effectivement à l'injection des charges.

Pour une OLED,  $S_{inj}$  correspond à la surface totale de l'électrode, et  $E_{inj}$  est simplement estimé par le rapport de la tension appliquée sur la distance entre les deux électrodes. Cette relation suppose que les lignes de champ soient perpendiculaires aux surfaces des électrodes et que la région entre les électrodes soit entièrement déplétée.

Dans un transistor, cette surface n'est pas toujours égale à la surface physique du contact : elle est même beaucoup plus réduite dans le cas d'un transistor 'contact en dessous', ou 'bottom contact', puisqu'elle se réduit à la région périphérique du contact de source en regard du contact de drain.

Le modèle d'injection utilisé dans ce travail est fourni par J. Campbell Scott (Scott, Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices, 2003)(Scott & al., Charge injection and recombinaison at the metal-organic interface, 1999). Il décrit les particularités des phénomènes d'injection entre une électrode conductrice et un SCO amorphe (Figure 46) et a été expérimentalement mis en évidence (Shen & al., 2001). Remarquez que d'autres modèles d'injection pourraient être utilisés dans le modèle d'OFET, le but de ce travail étant de valider le calcul auto-cohérent du courant drain en présence d'injection non linéaire, nous ne discuterons que très peu de la pertinence du modèle d'injection choisi vis-à-vis d'autres modèles : si la fonction  $J_{inj}(E_{inj})$  varie d'un modèle à l'autre, l'implémentation dans le simulateur, le comportement global du transistor et les effets observés seront les mêmes au premier ordre.

Comme il a été décrit dans la référence (Scott, Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices, 2003), la densité de courant injecté peut être exprimé par :

Équation 30

$$J_{inj}(E_{inj}) = -4\psi^2(f)N_0\sigma\mu E_{inj}\exp(f^{1/2})\exp\left(-\frac{e\phi_B}{kT}\right)$$

où  $f$  est une fonction du champ électrique et de la température :  $f = e^{\psi} E_{inj} / 4\pi\epsilon_0 k^2 T^2$ ,  $k$  est la constante de Boltzmann, et  $\psi(f) = f^{-1} + f^{-1/2} - f^{-1}(1 + 2f^{1/2})^{1/2}$ .

Pour que la densité de courant injecté  $J_{inj}$  soit significative à travers la barrière, il est nécessaire qu'un champ électrique intense  $E_{inj}$  s'établisse à l'interface du contact injectant. On peut alors se représenter la région d'injection comme une région désertée de porteurs, s'étendant sur une épaisseur  $Y_{inj}$ , où règne un champ électrique élevé  $E_{inj}$ , comme par exemple dans le cas d'une jonction Schottky polarisée en inverse.

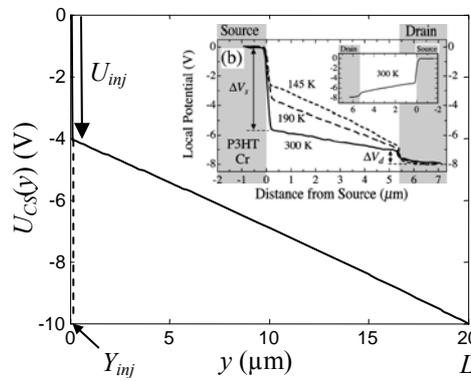


Figure 47 Profil de potentiel simulé dans le canal d'un OFET "bottom-contact" en présence d'injection non linéaire à la source. La chute brutale de potentiel liée à l'injection non linéaire se produit sur une distance  $Y_{inj}$  très courte devant la longueur de grille  $L$  ( $U_{DS}=-10V$   $U_{GS}=-50V$

$$R_S=R_D=0 \quad R_B=inf \quad \phi_B=0.55eV \quad N_0=5.10^{18}cm^{-3}.$$

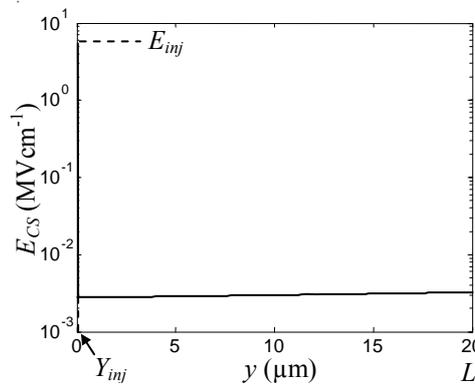


Figure 48 Profil du champ électrique simulé dans le canal d'un OFET de type "bottom-contact" en présence d'injection non linéaire à la source. Le champ  $E_{inj}$  au niveau de l'électrode injectante est très élevé devant le champ longitudinal dans le canal, de plusieurs ordres de grandeur. ( $U_{DS}=-10V$

$$U_{GS} = -50V \quad R_S = R_D = 0 \quad R_B = \text{inf} \quad \phi_B = 0.55eV \quad N_0 = 5.10^{18} \text{cm}^{-3}$$

Dans le cas d'une OLED, l'implémentation d'un modèle d'injection est simplifiée puisque dans ce cas,  $S_{inj}$  et  $E_{inj}$  sont directement liés à des paramètres technologiques aisément accessibles ( $S_{inj}$  est la surface de l'électrode et  $Y_{inj}$  l'épaisseur de la structure), ce qui conduit à comparer directement  $J_{inj}(E_{inj})$  simulé aux mesures  $I$ - $V$ . Pour les OFET, le problème est plus complexe, et deux différences principales modifient profondément le calcul :

- La zone déplétée ne s'étend pas sur l'ensemble du canal mais sur une distance  $Y_{inj}$  à priori inconnue près de la source, avec une chute de tension  $U_{inj} = V(Y_{inj}) - V(0)$ . Ici,  $V_{Si} = V(y = Y_{inj})$  devient le potentiel intrinsèque de source en présence d'injection non linéaire (voir Figure 49).
- La surface injectante n'est pas égale à la surface de l'électrode de source, mais est restreinte à la partie de sa périphérie en regard de l'électrode de drain. Il faut estimer cette surface, et pour cela nous utilisons la représentation simplifiée de la Figure 50, en tenant compte du fait que différentes approximations seront utilisées dans les différentes régions I, II et III.

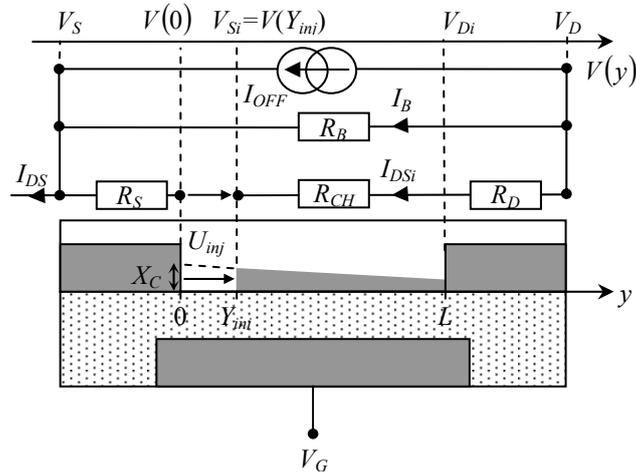


Figure 49 Définition des variables d'injection en présence de phénomènes d'injection non linéaire à la source.

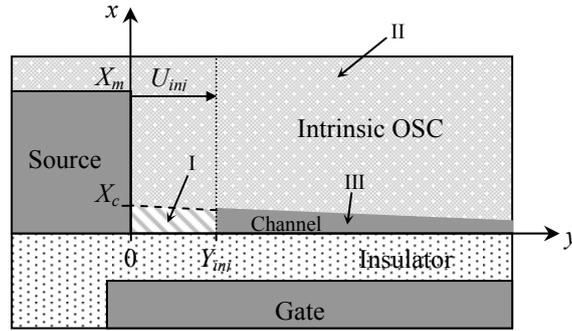


Figure 50 Représentation schématique des lignes de champ (flèches) près de l'électrode de source, servant de base au calcul du champ d'injection  $E_{inj}(x)$ .

Le courant drain intrinsèque  $I_{DSi}$  étant égal au courant injectant  $I_{inj}$ , l'Équation 29 se réécrit pour les OFET de la manière suivante :

Équation 31 
$$I_{DSi} = I_{inj} = \int_0^{X_m} \int_0^W J_{inj}(E_{inj}(x)) dz dx$$

où  $X_m$  est l'épaisseur de l'électrode de source (Figure 50). En considérant la géométrie du transistor, l'Équation 31 peut s'écrire comme :

Équation 32 
$$I_{DSi} = W \int_0^{X_m} J_{inj}(E_{inj}(x)) dx$$

Pour intégrer l'Équation 32, l'épaisseur injectante totale  $X_m$  est divisée en deux intervalles :  $[0; X_c]$  et  $[X_c; X_m]$  où  $X_c$  est l'épaisseur du canal, qui doit également être évaluée. Sur chaque intervalle, le champ électrique longitudinal prendra des valeurs différentes et le courant total sera calculé comme la somme des deux contributions :

Équation 33 
$$I_{DSi} = WX_c J_{inj}(E_{inj-I}) + W(X_m - X_c) J_{inj}(E_{inj-II})$$

Finally, in the presence of non-linear injection, the calculation of the intrinsic drain current  $I_{DSi}(U_{DSi}, U_{GSi})$  of an OFET will require the evaluation of a certain number of variables ( $E_{inj-I}$ ,  $E_{inj-II}$ ,  $U_{inj}$ ,  $Y_{inj}$  and  $X_c$ ). For this, it is necessary to formulate hypotheses on the formation of a desertion zone at the level of the injecting contact. The following paragraph describes our approach and the method for resolving the set of equations in a self-consistent way, without adjustment variables.

### 3.3.3.2 Modèle et méthode pour implémenter l'injection de manière auto cohérente

L'injection non linéaire dans les OFET a déjà été modélisée dans les références (Hamadani & Natelson, 2005), (Street & al., 2002), (Necliudov, Shur, Gundlach, & Jackson, 2003) et (Koehler & al., Resolving the contact voltage dilemma in organic field effect transistors, 2008) pour simuler les caractéristiques  $I_{DS}(U_{DS}, U_{GS})$ . Le modèle utilisé par les auteurs de la référence (Street & al., 2002) n'ont pas besoin de la connaissance de  $S_{inj}$  et  $Y_{inj}$  mais utilisent deux paramètres d'ajustement. Dans la référence (Necliudov, Shur, Gundlach, & Jackson, 2003), deux diodes têtes bêtes sont utilisées dans un modèle de type CAO circuit. Dans la référence (Hamadani & Natelson, 2005), une valeur constante pour  $S_{inj}$  est utilisée alors que  $Y_{inj}$  est ajusté à chaque point de polarisation. Dans la référence (Koehler & al., Resolving the contact voltage dilemma in organic field effect transistors, 2008), la surface injectante est constante ( $S_{inj}=W.d$ ) où  $d$  est l'épaisseur du SCO et  $Y_{inj}$  est un paramètre d'ajustement calculé à chaque température et à chaque tension de grille.

L'existence de variables d'ajustement ou les approches de type circuit ne nous semblent pas totalement satisfaisantes dans l'optique d'une compréhension poussée du dispositif, et nous avons donc cherché une autre voie. L'originalité de notre approche consiste à calculer simultanément le courant drain  $I_{DS}$  et les variables d'injection sans paramètres d'ajustement, et sans attribuer de dépendance arbitraire en tension à un quelconque paramètre (comme la mobilité, la tension de seuil...). Cela est possible en considérant les caractéristiques physiques de la région d'injection et en formulant quelques hypothèses simplificatrices.

#### 3.3.3.2.1 Equation de Poisson dans la zone d'injection : calcul de la charge déplacée

Le changement dans la pente du potentiel en  $y=Y_{inj}$ , observé expérimentalement comme illustré Figure 47 souligne une discontinuité brutale du champ électrique (Figure 48), donc implique la présence d'un gradient du champ longitudinal : l'approximation du canal graduel doit être reconsidérée au voisinage du contact source.

D'après l'équation de Poisson, le gradient de champ longitudinal doit provenir d'une modification locale (au voisinage immédiat de l'électrode injectante) de la densité de

charges dans le canal, par rapport à l'accumulation normale des trous dans le canal résultant de la polarisation de grille. En séparant les deux contributions - longitudinale  $E_y$  et transversale  $E_x$  - du champ électrique, l'équation de Poisson peut être écrite dans le canal en toute généralité comme :

Équation 34 
$$\frac{\partial E_x(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial E_y(x, y)}{\partial y} = \frac{\rho(x, y)}{\epsilon_s}$$

Pour mémoire, en l'absence de phénomènes d'injection parasites, on applique usuellement l'hypothèse du canal graduel ( $\frac{\partial E_x}{\partial x} \gg \frac{\partial E_y}{\partial y}$ ) et on résout l'équation de Poisson à une dimension :

Équation 35 
$$\frac{\partial E_x(x, y)}{\partial x} = \frac{\rho_{\text{canal}}(x, y)}{\epsilon_s}$$

où  $\rho_{\text{canal}}$  est la charge accumulée dans le canal sous l'effet de la tension grille/canal. Cela revient à négliger dans la résolution de l'équation de Poisson transversale la faible densité de charges provenant du gradient de champ longitudinal dans le canal. Cette équation permet de calculer la charge en tout point du canal, avec l'expression bien connue pour un canal p:

Équation 36 
$$Q_s(V_G) = -C_i(V_G - V_{T0}) - U_T$$

Pour rendre compte des observations dans le cas d'injection non linéaire, on suppose maintenant l'existence d'une zone désertée de porteurs, dans laquelle règne un champ transverse  $E_{inj}$  suffisamment élevé pour permettre l'injection de porteurs depuis l'électrode de source à travers une barrière énergétique significative. Dans cette zone nouvellement désertée, l'équation de Poisson peut être écrite :

Équation 37 
$$\frac{\partial E_x(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial E_y(x, y)}{\partial y} = 0$$

On fait ici l'hypothèse que, dans la nouvelle zone désertée, le gradient du champ transverse  $\frac{\partial E_x}{\partial x}$ , créé par le potentiel de grille et responsable de la charge normalement accumulée (Équation 35), n'est pas modifié par rapport au cas précédent. Dans ce cas, l'Équation 37 devient :

Équation 38

$$\frac{\partial E_y(x, y)}{\partial y} = - \frac{\rho_{\text{canal}}(x, y)}{\epsilon_s}$$

Il faut garder en mémoire que le membre de droite de l'Équation 38 représente 'la densité de charge normalement accumulée dans le canal lorsqu'il n'y a pas de phénomène d'injection', alors que le membre de gauche représente 'le gradient du champ longitudinal en présence d'une barrière d'injection'. La présence d'un fort champ d'injection repousse les charges normalement accumulées par la grille plus loin dans le canal, créant ainsi la zone désertée.

Autrement dit, la variation de champ longitudinal dans la zone de désertion est responsable du déplacement de la charge normalement présente dans le canal sous l'effet de la polarisation de grille (toujours présente), maintenant repoussée par le champ électrique d'injection.

Cette séparation totale des deux dimensions de l'espace est évidemment un peu simplificatrice, et une réelle simulation à deux dimensions permettrait de calculer la cartographie réelle de la concentration des porteurs. Toutefois, elle permet de quantifier la variation de champ longitudinal à partir du déplacement de la charge accumulée en régime de fonctionnement normal, aisément déterminée par les équations habituelles comme on va le voir maintenant.

La Figure 50 montre les trois zones de notre modèle :

- Dans la zone I, la densité de charges est nulle (charges repoussées) et l'Équation 38 s'applique. En présence d'une barrière d'injection significative, un champ électrique transverse intense  $E_y(x)$  permet l'injection des charges.
- Dans la zone II, la densité de charges est nulle (aucune accumulation) et les hypothèses du canal graduel s'appliquent comme habituellement.
- Dans la zone III, la densité de charges accumulées est  $\rho_{\text{canal}}(x, y)$ , les hypothèses du canal graduel s'appliquent également comme habituellement.

Finalement, dans notre modèle, seule la région I est modifiée par rapport au cas canal graduel : les charges accumulées par la grille sont repoussées par le champ d'injection.

Pour aller plus loin, il est nécessaire de déterminer la densité de charges accumulées.

### 3.3.3.2 Densité de charges et épaisseur effective du canal $X_c$

Pour calculer l'épaisseur du canal, nous supposons que  $X_c$  est égal à l'épaisseur du canal à l'interface source/canal (Figure 49) quand aucune injection non linéaire ne se produit (Simonetti & al., 2007). Le calcul de  $X_c$  dépend de la manière dont les porteurs (ici les trous), sont distribués dans le canal suivant ( $x$ ). Il y a différentes approches pour considérer la distribution des porteurs dans le canal mais dans tous les cas, la densité de charge accumulée est donnée par le produit entre la capacité de l'isolant et la tension de grille (Équation 12). La répartition des porteurs est déterminée par l'expression de la densité d'état, elle-même dépendante de l'organisation des molécules dans le SCO. Un ordre cristallin du SCO favorise le recouvrement des liaisons  $\pi$  et conduit à des états accessibles délocalisés (Karl, 2003). Dans ce cas, la densité d'états en fonction des sites énergétiques accessibles, DOS(E), devrait être similaire aux matériaux inorganiques cristallins (3D). Pour des SCO amorphes, les sites accessibles sont localisés. Dans ce cas, la forme de la DOS(E) est Gaussienne (Baranovski, 2006) (Arkhipov, Emelianova, Tak, & Bäessler, 1998). Le calcul montre que les DOS(E) 3D, 2D, Gaussienne conduisent à des porteurs très proches de l'interface isolant/canal : 80% des charges sont accumulées sur une épaisseur de l'ordre d'une monocouche (Horowitz & al., Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline thin film transistors, 2000). Si cette hypothèse trouve un certain nombre de confirmations expérimentales (Horowitz & al., Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline thin film transistors, 2000), ce n'est pas le cas général et dans certaines situations les porteurs semblent se mouvoir sur des épaisseurs plus significatives (Gao, 2007). Cela peut, par exemple, être attribué à un faible pourcentage de molécules accessibles au transport. La prise en compte dans ce cadre de ces effets n'est pas très simple et finalement, si cette approche pour calculer la répartition des charges dans le canal est séduisante à priori, elle peine à rendre compte simplement de la diversité des situations rencontrées en pratique, ou nécessiterait des paramètres d'ajustement (par exemple  $N_c$  et  $N_v$  dans une approche 3D Fermi-Dirac).

Une autre approche pour estimer l'épaisseur du canal  $X_c$  est d'utiliser une distribution uniforme  $N_0$  des sites accessibles dans le canal. Cette solution s'avère en pratique

beaucoup plus simple à mettre en œuvre, beaucoup plus souple, et finalement plus transparente pour l'interprétation : on peut aisément estimer la densité de site en fonction de la densité moléculaire et d'un taux estimé de site accessible par molécule (en général considéré comme sensiblement inférieur à un) Dans ce cas, la charge accumulée  $Q_s(y=0)$  est égale à la densité intégrée sur l'épaisseur effective du canal :  $eN_0X_c$ . Considérant l'Équation 12, cela conduit à une épaisseur de canal donnée par :

$$X_c = -\frac{C_t}{eN_0}(U_{GS16} - U_T)$$

Équation 39

L'autre avantage de cette approche est qu'elle est parfaitement cohérente avec le modèle d'injection étudié (Équation 30). Avec cette hypothèse, les porteurs accumulés s'étendent depuis l'interface SCO/isolant vers le volume du SCO sur une distance  $X_c$  gouvernée par  $N_0$  et la polarisation de grille. Le lien entre les valeurs calculées de  $X_c$  et les valeurs de champs électriques injectants sera discuté dans la section 3.3.4.

Connaissant la densité de charges  $eN_0$ , l'Équation 38 s'intègre aisément et permet d'obtenir le champ dans la zone d'injection I :

$$E_y(y) = -\frac{eN_0}{\epsilon_S}y + \left( \frac{eN_0}{\epsilon_S}Y_{inj} + E_{canal}(Y_{inj}) \right)$$

Équation 40

où  $E_{canal}(Y_{inj})$  est donné par l'Équation 19:

$$E_{canal}(Y_{inj}) = \frac{-I_{DS1}}{W\mu C_t} \left[ (U_T - (V_G - V_{Di}))^2 - \frac{2I_{DS1}(L - Y_{inj})}{W\mu C_t} \right]^{-1/2}$$

Équation 41

Le champ d'injection  $E_{inj-I}$  à l'interface électrode-canal dans la zone I est obtenu en prenant l'Équation 40 en  $y=0$  :

$$E_{inj-I} = \frac{eN_0}{\epsilon_S}Y_{inj} + E_{canal}(Y_{inj})$$

Équation 42

Tandis que le champ injectant sur la zone II est donné par l'Équation 19 prise à l'origine :

$$E_{inj-II} = \frac{-I_{DS1}}{W\mu C_t} \left[ (U_T - (V_G - V_{Di}))^2 - \frac{2I_{DS1}L}{W\mu C_t} \right]^{-1/2}$$

Équation 43

Enfin, la tension  $U_{inj}$  nécessaire au calcul des tensions intrinsèques  $U_{GS}$  et  $U_{DS}$  est obtenue par intégration de l'Équation 40 :

$$U_{inj} = -Y_{inj} \left( \frac{eN_D}{2\epsilon_S} Y_{inj} + E_{channel}(Y_{inj}) \right)$$

Équation 44

### 3.3.3.2.3 Expression du courant drain intrinsèque incluant l'injection non linéaire

En présence d'injection non linéaire, les tensions intrinsèques de grille et de drain sont modifiées et définies respectivement par :

$$U_{GS} = U_{GS0} - U_{inj} = U_{GS} - R_S I_{DS} - U_{inj}$$

Équation 45

$$U_{DS} = U_{DS0} - U_{inj} = U_{DS} - (R_S + R_D) I_{DS} - U_{inj}$$

Équation 46

Le canal est formé de  $y=Y_{inj}$  à  $y=L$ , l'intégration de l'Équation 13 le long du canal conduit aux expressions suivantes du courant drain en régime linéaire (Équation 47) et en régime saturé (Équation 48) :

$$I_{DS} = -\frac{W\mu}{L - Y_{inj}} C_i \left[ (U_{GS} - U_T) U_{DS} - \frac{U_{DS}^2}{2} \right]$$

Équation 47

$$I_{DS} = -\frac{W\mu}{2(L - Y_{inj})} C_i (U_{GS} - U_T)^2$$

Équation 48

Les équations Équation 45 et Équation 46 montrent que l'injection non linéaire a de l'effet seulement si la chute de tension  $U_{inj}$  n'est pas négligeable comparée aux tensions appliquées  $U_{GS}$  et  $U_{DS}$ . Il faut remarquer que les équations Équation 47 et Équation 48 sont implicites et utilisent les expressions précédentes de  $E_{inj-l}$ ,  $U_{inj}$ ,  $Y_{inj}$  et  $X_C$ . Dans ces conditions, le courant  $I_{DS}$  correspondant à un point de fonctionnement ( $U_{DS}$ ,  $U_{GS}$ ) doit être calculé en utilisant une méthode de calcul itérative décrite plus bas.

### 3.3.3.3 Algorithme

Les paramètres nécessaires pour commencer le calcul sont : la température (T), les paramètres technologiques de l'OFET de type bottom-contact ( $W$ ,  $L$ ,  $\mu$ ,  $C_i$ ,  $R_S$ ,  $R_D$ ,  $R_B$ ,  $I_{off}$ ,  $U_T$ ,  $\epsilon_S$ ,  $X_m$ ,  $N_D$ ) et les paramètres liés au modèle d'injection (dans notre cas, la hauteur de barrière  $\Phi_B$ ). On souhaite calculer le courant  $I_{DS}$  pour différents points de polarisation.

Les équations (Équation 5 et Équation 6) permettent de réduire le calcul à celui de  $I_{DSi}$ . Pour l'obtenir, il faut résoudre un système d'équations explicites et implicites faisant intervenir les variables ( $E_{inj-I}$ ,  $E_{inj-II}$ ,  $Y_{inj}$ ,  $U_{inj}$ ,  $U_{DSi}$ ,  $U_{GSi}$ ,  $I_{DSi}$ ).

Le calcul du courant drain  $I_{DS}$  est décrit pas à pas pour un point de fonctionnement donné ( $U_{DS}$ ,  $U_{GS}$ ) :

On commence le processus itératif avec une valeur de courant de départ  $I_{DS_0}$ . On calcule successivement, à chaque itération  $n$ , les grandeurs  $E_{inj-II}$  (Équation 43),  $E_{inj-I}$  (Équation 33),  $Y_{inj}$  (Équation 42),  $U_{inj}$  (Équation 44),  $U_{GSi}$  (Équation 45),  $U_{DSi}$  (Équation 46), et finalement  $I_{DSi-n+1}$  (Équation 47 ou Équation 48). Le processus est arrêté lorsque deux valeurs successives du courant montrent un écart relatif inférieur à une tolérance

donnée :  $\left| \frac{I_{DSi-n+1} - I_{DSi-n}}{I_{DSi-n}} \right| \leq \delta$ . Le courant  $I_{DS}$  est alors calculé avec l'Équation 5.

Certaines des équations précédentes ne sont pas résolues analytiquement mais par un processus itératif de type Newton-Raphson.

### 3.3.4 PREDICTIONS DU MODELE, EFFETS DU PREMIER ORDRE

Dans un premier temps, l'influence des effets parasites, résistances et injection, est présentée de manière qualitative, ainsi qu'une comparaison avec des données expérimentales. Ensuite, une étude plus quantitative des différents effets sur les procédures d'extraction des paramètres critiques du transistor (mobilité et tension de seuil) est présentée.

#### 3.3.4.1 Effet des résistances ohmiques

Les simulations suivantes illustrent les capacités du modèle d'OFET. Toutes sont effectuées en utilisant l'ensemble des paramètres listés Tableau 2. Les autres paramètres (résistances  $R_S$ ,  $R_D$ ,  $R_B$ , hauteur de barrière  $\Phi_B$  et concentration de sites accessibles  $N_0$ ) sont spécifiés pour chaque simulation.

$W$	$L$	$U_T$	$\mu$	$C_i$	$T$	$I_{off}$	$X_m$	$\epsilon_S$
-----	-----	-------	-------	-------	-----	-----------	-------	--------------

( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	(V)	( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	( $\text{F.m}^{-2}$ )	(K)	(fA)	(nm)	( $\text{F.m}^{-1}$ )
1000	20	-5	$10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-4}$	300	-1	300	$2,65 \cdot 10^{-11}$

Tableau 2 Paramètres d'OFET utilisés pour toutes les simulations.

En introduction des résultats de simulations, nous présentons dans cette partie l'influence des résistances  $R_S$ ,  $R_D$ ,  $R_B$  sur les caractéristiques électriques de l'OFET. En effet, en considérant la nature du contact électrode/SCO, les résistances séries de source et de drain ne peuvent pas être négligées si elles sont de l'ordre de grandeur de la résistance du canal (les valeurs typiques qui sont reportées dans la littérature (Bürigi, Richards, Friend, & Sirringhaus, 2003)(Street & al., 2002)(Gundlach & al., 2006) (Meijer, 2003) sont de l'ordre de [100k $\Omega$ , 3M $\Omega$ ]). L'effet de non saturation parfois observé (Ohnuki & al., 2008) (Haddock & al., 2006)(Marinov & al., 2004) peut également être modélisé par une résistance de volume  $R_B$ . Pour se focaliser sur l'effet des résistances, ces simulations sont effectuées dans le cas d'une injection linéaire (contacts ohmiques). Cela est facilement obtenu dans le modèle en mettant la hauteur de barrière  $\Phi_B$  égale à zéro. Les effets cumulés résistance/injection seront discutés plus loin.

Les Figure 51 et Figure 52 représentent respectivement les courbes simulées  $I_{DS}(U_{DS})$  pour  $U_{GS} = -30\text{V}$  et  $I_{DS}(U_{GS})$  en régime linéaire ( $U_{DS} = -2\text{V}$ ) et en régime saturé ( $U_{DS} = -30\text{V}$ ). La Figure 51 illustre des résultats bien connus : les résistances séries décalent le régime de saturation vers les fortes tensions de drain et baissent le courant drain. Les résistances séries ont une forte influence sur les paramètres extraits (par exemple, la mobilité extraite est sous estimée). De plus,  $R_S$  et  $R_D$  n'ont pas le même effet,  $R_S$  a plus d'influence sur les performances des OFET en particulier sur le gain ou sur le comportement en fréquence, du fait qu'elle affecte directement la tension grille/source.

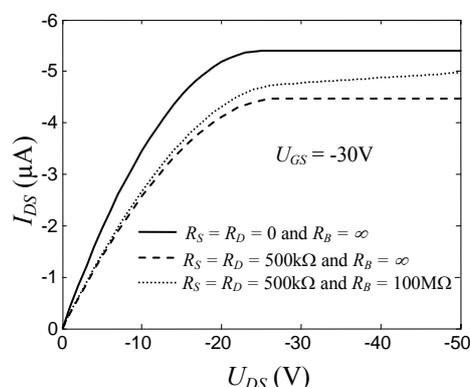


Figure 51 Influence des résistances de drain, de source et de volume sur les caractéristiques  $I_{DS}(U_{DS})$  simulées pour  $U_{GS}=-30\text{V}$

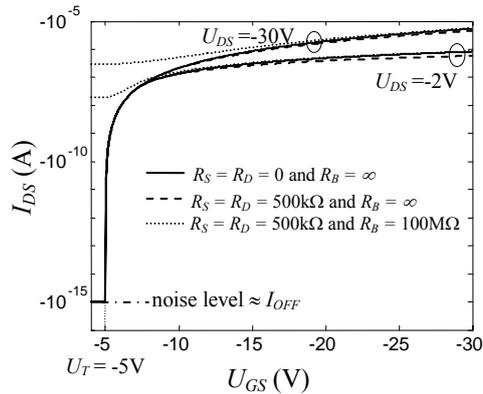


Figure 52 Influence des résistances de drain, de source et de volume sur les caractéristiques  $I_{DS}(U_{GS})$  simulées en régime linéaire ( $U_{DS}=-2\text{V}$ ) et saturé ( $U_{DS}=-30\text{V}$ )

La présence d'une valeur finie pour  $R_B$  fait apparaître une non saturation du courant drain. De plus, on observe également que la région des faibles tensions  $U_{GS}$  est fortement affectée, le courant off augmente considérablement avec l'addition d'un courant de fuite lié à  $R_B$ , ce qui dégrade fortement le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  de l'OFET, éventuellement de plusieurs ordres de grandeur. Du point de vue de l'extraction des paramètres, cela peut s'avérer problématique puisque cette région de la caractéristique est souvent utilisée pour extraire la tension de seuil  $U_T$  et la pente au seuil.

### 3.3.4.2 Effets de l'injection non linéaire

Les Figure 53 et Figure 54 comparent les caractéristiques I-V simulées d'OFET avec des phénomènes d'injection linéaire (contacts ohmiques) ou non linéaire (barrière  $\Phi_B$ ). Des valeurs typiques ont été choisies pour les concentrations de sites accessibles ( $N_0=10^{19}\text{cm}^{-3}$  (Wang & al., 2003) cité par (Panzer & al., 2006)) et pour la hauteur de barrière ( $\Phi_B=0,5\text{ eV}$  (Ishii & al., 1999) (Hong & al., 2008)). On fera varier ces deux paramètres dans la section 3.3.7 pour illustrer quelques hypothèses sur le champ électrique injectant ou la répartition des porteurs dans le canal. La Figure 53 montre que dans le cas d'une injection non linéaire, un comportement redresseur de type Schottky est observé (comme souvent mesuré (Nichols, Gundlach, & Jackson, 2003) (Hamadani & Natelson, 2005) (Gundlach & al., 2006) (Geens & al., 2002) (Lee, Koo, Shin, Lee, & Park, 2006) (Porzio & al., 2005)) ainsi qu'une baisse du courant drain pour tous les régimes de polarisation.

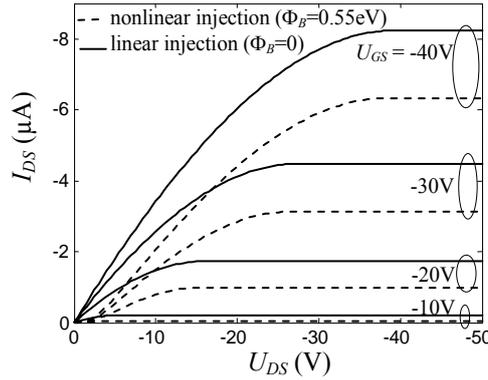


Figure 53 Courbe  $I_{DS}(U_{DS})$  simulée pour différents  $U_{GS}$  avec ou sans injection non linéaire

( $R_S=R_D=500\text{ k}\Omega$ ,  $R_B=100\text{ }\Omega$  et  $N_0=5.10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ).

Comme le montre la Figure 54, l'injection non linéaire diminue la pente du courant drain près du seuil. L'effet sera d'autant plus sensible que le courant  $I_{off}$  sera élevé. Ces deux simulations suggèrent que l'extraction de la mobilité et de la tension de seuil à partir de mesures en présence de mécanismes d'injection non linéaire peut conduire à une estimation erronée de ces deux très importants paramètres. Ce point sera développé et quantifié dans la discussion (section 3.3.6).

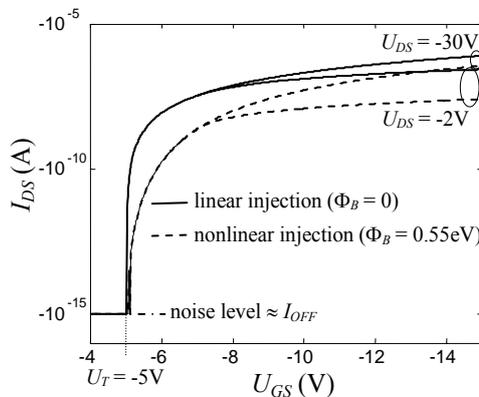


Figure 54 Courbe  $I_{DS}(U_{GS})$  simulée pour différents  $U_{DS}$  avec ou sans injection non linéaire

( $R_S=R_D=500\text{ k}\Omega$ ,  $R_B=100\text{ }\Omega$  et  $N_0=5.10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ).

Les variables internes d'injection calculées pour la simulation de la Figure 53 dans le cas d'une injection non linéaire ont aussi été représentées sur la Figure 55 pour  $E_{inj-l}$  et sur la Figure 56 pour  $U_{inj}$ . Ces deux variables évoluent comme les caractéristiques  $I_{DS}(U_{DS}, U_{GS})$ : elles augmentent avec la tension de drain, saturent avec le courant drain et croissent avec la tension de grille. Les valeurs des champs électriques injectants ( $0\text{-}5\text{ MVcm}^{-1}$ ) sont de l'ordre de grandeur de ceux mesurés dans les OLED (Arkhipov & al., 1999) (Scott, Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices,

2003). Les valeurs de la tension d'injection (0-3 V) sont raisonnables pour les tensions appliquées et comparées à des mesures KFM (voir l'insert de la Figure 47 (Bürigi, Richards, Friend, & Sirringhaus, 2003)).

Les valeurs correspondantes en saturation de la longueur de déplétion  $Y_{inj}$  et l'épaisseur du canal  $X_c$  sont reportées dans le Tableau 3 pour chaque tension de grille. Les valeurs de  $Y_{inj}$  sont petites comparées à la longueur du canal ( $L=20 \mu m$  pour cette simulation). Une vérification expérimentale avec une technique de champ proche semble difficile puisque la résolution spatiale du KFM est de l'ordre de 50nm (Palermo & al., 2006). Les valeurs d'épaisseur de canal obtenues correspondent à quelques monocouches de molécules, ce qui semble en accord avec des résultats publiés dans la littérature (Dinelli & al., 2004)(Nomoto & al., 2005).

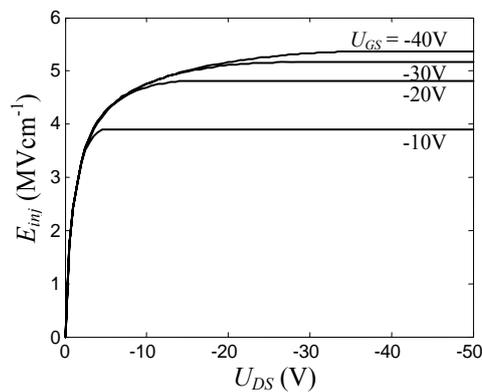


Figure 55 Champ électrique injectant simulé pour une injection non linéaire. Les conditions de simulation sont celles de la Figure 53. ( $R_S=R_D=500 \text{ k}\Omega$ ,  $R_B=100 \text{ }\Omega$  et  $N_0=5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )

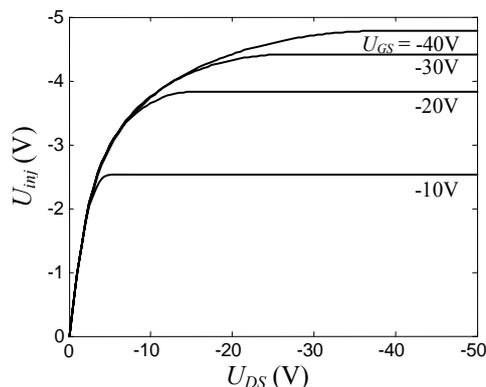


Figure 56 Chute de tension d'injection simulée pour une injection non linéaire. Les conditions de simulation sont celles de la Figure 53. ( $R_S=R_D=500 \text{ k}\Omega$ ,  $R_B=100 \text{ }\Omega$  et  $N_0=5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )

$U_{GS}$ (V)	-10	-20	-30	-40
--------------	-----	-----	-----	-----

$Y_{inj}$ (nm)	12,9	15,9	17,1	17,8
$X_c$ (nm)	2,1	6,3	10,1	13,7

Tableau 3 Longueur de déplétion et épaisseur de canal simulées en régime de saturation pour une injection non linéaire. Les conditions de simulation sont celles de la Figure 53 ( $R_S=R_D=500\text{ k}\Omega$ ,  $R_B=$   et  $N_0=10^{19}\text{cm}^{-3}$ )

### 3.3.5 COMPARAISON AVEC DES DONNEES EXPERIMENTALES

#### 3.3.5.1 Comparaison avec des résultats de la littérature

Une première illustration de l'utilisation du modèle d'OFET comme outil de caractérisation utilise des mesures  $I_{DS}(U_{DS}, U_{GS})$  de la littérature (Hamadani & Natelson, 2005). Les mesures ont été effectuées sur des transistors organiques "bottom-contact" à base de P3HT sur des plaques de silicium fortement dopées P<sup>+</sup> utilisées comme électrode de grille. L'isolant est un oxyde thermique de silicium où des électrodes de chrome ont été évaporées. La hauteur de barrière au contact Cr/P3HT est de l'ordre de  $0.4\text{-}0.5\text{eV}$  (Bürgi, Richards, Friend, & Sirringhaus, 2003), ce qui explique la présence d'effets non linéaires dans les mesures. Les paramètres technologiques donnés dans la réf. (Hamadani & Natelson, 2005) sont listés Tableau 4. Les mesures  $I_{DS}(U_{DS}, U_{GS})$  en régime linéaire et les simulations correspondantes sont tracées sur la Figure 57. Les valeurs des paramètres d'ajustement utilisés pour ces simulations sont données dans le Tableau 5.

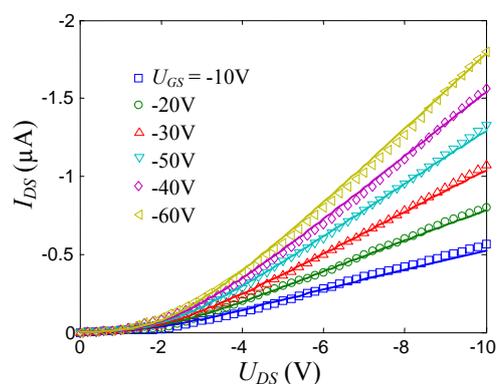


Figure 57 Caractéristique  $I_{DS}(U_{DS})$  en régime linéaire (symbole: mesures (Hamadani & Natelson, 2005) / lignes pleines: simulations).

$W$	$L$	$C_i$	$\epsilon_s$	$X_m$	$T$
-----	-----	-------	--------------	-------	-----

( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\text{Fm}^{-2}$ )	( $\text{Fm}^{-1}$ )	(nm)	(K)
200	25	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-11}$	30	300

Tableau 4 Paramètres physiques d'OFET donnés par B. H. Hamadani (Hamadani & Natelson, 2005)

$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$U_T$ (V)	$\phi_B$ (eV)	$N_0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$R_S=R_D$ ( $\text{M}\Omega$ )	$R_B$ ( $\text{M}\Omega$ )
$3,4 \cdot 10^{-2}$	12	0,57	$6 \cdot 10^{18}$	0,1	100

Tableau 5 Paramètres d'OFET utilisés pour modéliser les mesures de B. H. Hamadani (Hamadani & Natelson, 2005)

Un bon accord est observé pour toutes les courbes avec un seul ensemble de paramètres. La valeur de la mobilité est de l'ordre de celle obtenue dans les composants à base de P3HT. La tension de seuil est positive, et une résistance de fuite  $R_B$  entre la source et le drain améliore légèrement la qualité de l'accord. La hauteur de barrière est de l'ordre de la valeur théorique avec une valeur raisonnable de concentration de sites accessibles ce qui permet de modéliser l'allure du courant aux faibles tensions drain. Les résistances séries sont faibles par rapport à la valeur minimum simulées de la résistance de canal (environ  $3\text{M}\Omega$ ), et leur effet est donc négligeable.

Les grandeurs internes simulées ont des ordres de grandeur tout à fait raisonnables: la chute de tension à la source varie entre  $0\text{V}$  et  $-5\text{V}$  ce qui est cohérent avec le comportement des mesures de courant drain, le champ électrique injectant ne dépasse pas  $4,5\text{MVcm}^{-1}$ , ce qui est en dessous de la limite de claquage (voir paragraphe 3.3.7), la longueur de la zone de déplétion varie de  $3$  à  $10\text{nm}$  (ce qui ne peut pas être mesuré à l'heure actuelle avec les résolutions du KFM) et l'épaisseur du canal varie entre  $3$  à  $10\text{nm}$ , ce qui correspond à quelques monocouches.

### 3.3.5.2 Comparaison avec des transistors P3HT circulaires

Certains transistors réalisés au laboratoire montrent une évidente non linéarité des caractéristiques. Les caractéristiques mesurées ont été comparées à des simulations suivant notre modèle auto-cohérent. Nous avons réalisé une optimisation de deux jeux de paramètres par minimisation de l'erreur mesure/simulation, de manière à mettre en lumière d'éventuelles corrélations entre paramètres. Les paramètres technologiques du transistor sont donnés dans le tableau suivant :

$W$ ( $\mu\text{m}$ )	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$C_i$ ( $\text{Fm}^{-2}$ )	$\epsilon_s$ ( $\text{Fm}^{-1}$ )	$X_m$ ( $\text{nm}$ )	$T$ ( $\text{K}$ )
1289	100	$2,98 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-11}$	30	293

Tableau 6 Paramètres technologiques de l'OFET à géométrie circulaire

Les résistances séries ohmiques  $R_S$  et  $R_D$  ont été prises nulles car elles ne semblent pas jouer de rôle au premier ordre, et  $R_B$  a été considérée infinie. Les résultats des deux optimisations sont présentés sur la figure suivante.

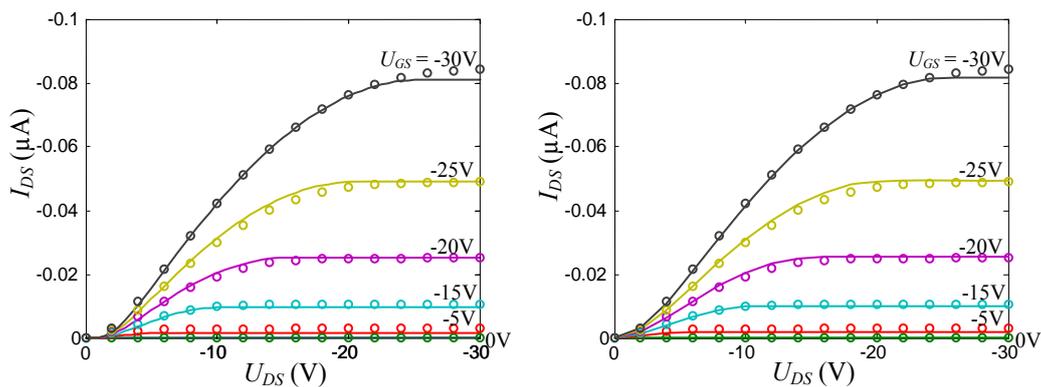


Figure 58 Caractéristiques  $I_{DS}(U_{DS})$  mesurées et simulées avec deux jeux de paramètres ( $U_T$ ,  $\Phi_B$ ,  $N_0$ ,  $\mu$ ). A gauche  $N_0$  a été fixé lors de l'optimisation à  $5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , tandis qu'il a été laissé libre avec les trois autres paramètres à droite.

Les paramètres après optimisation sont, lorsque  $N_0$  est arbitrairement fixé (à gauche) :

$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$U_T$ (V)	$\Phi_B$ (eV)	$N_0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
$0,92 \cdot 10^{-3}$	-4,4	0,58	fixé à $5 \cdot 10^{18}$

Et lorsque  $N_0$  est optimisé avec les autres variables (à droite) :

$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$U_T$ (V)	$\Phi_B$ (eV)	$N_0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
$1,0 \cdot 10^{-3}$	-4,3	0,41	$0,69 \cdot 10^{18}$

On constate que l'accord est très satisfaisant dans les deux cas, puisque la simulation reproduit très bien les variations du courant drain et les non linéarités observées. Les valeurs optimisées de mobilité et de tension de seuil sont très voisines dans les deux cas. Le modèle auto-cohérent développé semble bien à même de rendre de compte des phénomènes d'injection non linéaire.

On peut également observer la corrélation entre la densité de sites  $N_0$  et la hauteur de barrière  $\Phi_B$  utilisées pour la simulation. Il est clair que pour une densité de sites faible, une hauteur de barrière faible aura des effets bien visibles sur la caractéristique, alors qu'à densité de site élevée, la hauteur de barrière doit être significativement augmentée pour obtenir les mêmes non-linéarités.

Le dernier enseignement de ces optimisations est que la détermination de ces deux paramètres critiques ( $N_0$  et  $\Phi_B$ ) ne peut être obtenue de ces seules mesures, et que d'autres techniques doivent être mises en œuvre, comme probablement une étude en température.

### 3.3.6 EFFET DE L'INJECTION SUR L'EXTRACTION DE LA MOBILITE ET DE LA TENSION DE SEUIL

#### 3.3.6.1 Procédure d'extraction usuelle

La procédure d'extraction usuelle de la mobilité et de la tension de seuil utilise la courbe  $\sqrt{I_{DS}}$  versus  $U_{GS}$  en régime de saturation en relation avec l'Équation 16 (Sze, 1981). Dans le cas idéal, la courbe est linéaire avec  $U_{GS}$ , comme cela est montré Figure 59. L'ordonnée à l'origine correspond à la tension de seuil  $U_{T-eff}$  et la mobilité est obtenue à partir de la

pende suivant la relation :  $\mu_{eff} = \frac{2L}{WC_s} \frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial U_{GS}}$ . Cependant, les effets parasites (résistances séries, résistance de fuite entre la source et le drain, ou injection non linéaire) affectent fortement cette courbe et rendent difficile l'interprétation du comportement avec la tension de grille (ou la température) des mobilités et tensions de seuil extraites. Dans ce cas, la mobilité effective  $\mu_{eff}$  et la tension de seuil effective  $U_{T-eff}$  peuvent être sensiblement éloignées des valeurs physiques. La figure suivante illustre le problème inhérent à cette procédure. On y a représenté la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  simulée sans ou avec les effets parasites mentionnés.

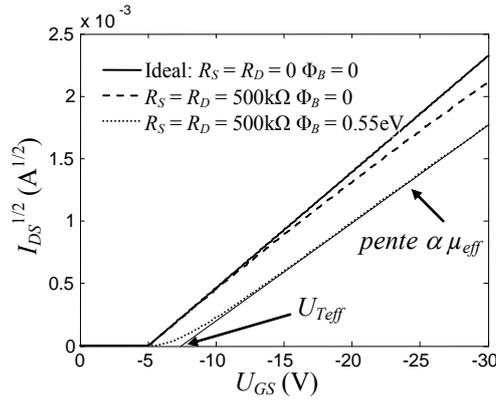


Figure 59 Caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  en régime de saturation ( $U_{DS} = -50V$ ) utilisée pour l'extraction de la mobilité et de la tension de seuil ( $U_T = -5V$  et  $N_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ).

La pente de la caractéristique décroît dans le cas non idéal, ce qui sous-estime la mobilité, et la courbe  $\sqrt{I_{DS}}$  n'est plus parfaitement linéaire. Aussi, la tension de seuil extraite en présence d'injection est erronée : le décalage est significatif, ici environ  $-2,5V$  pour une barrière de  $0,55\text{eV}$ .

Les paragraphes suivants illustrent ces effets de manière plus détaillée en exploitant cette caractéristique.

### 3.3.6.2 Effets des résistances séries seules sur la mobilité effective

La mobilité effective est connue pour décroître avec la tension de grille en présence de résistances série (Sze, 1981)(Nomoto & al., 2005). Cet effet est d'autant plus prononcé que la résistance à la source n'est pas négligeable devant la résistance du canal

$R_{ch} = \frac{L}{WC\mu} \frac{1}{(U_{GS0} - U_T) - U_{DS0}}$ , généralement calculée en régime linéaire avant le pincement. La Figure 60 a) illustre ce résultat bien connu. Pour cette figure, on utilise la méthode d'extraction décrite au paragraphe précédent (3.3.6.1). Les valeurs de  $R_S = R_D$  balayent de  $0\Omega$  à la valeur de la résistance du canal ( $R_{ch} = 2,5 \text{M}\Omega$  calculée à  $U_{GS} = -30V$  et  $U_{DS} = -2V$ ).

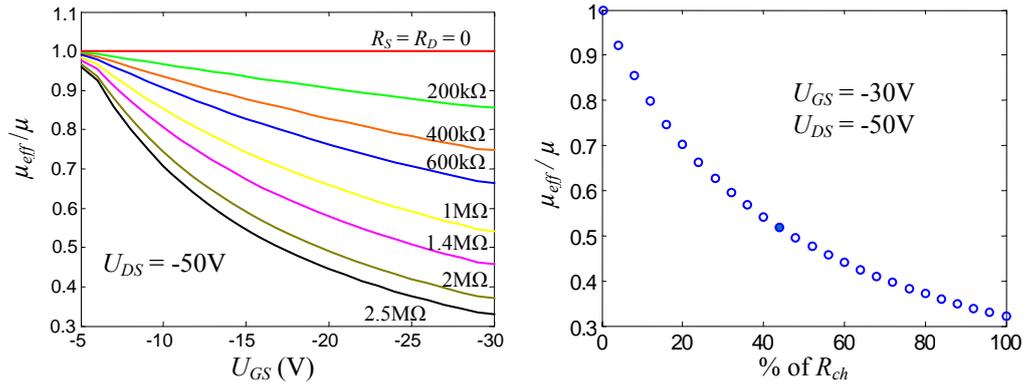


Figure 60 Evolution du rapport  $\mu_{eff}/\mu$  pour différentes résistances séries ( $\Phi_B = 0$  et  $R_B = \infty$ ) a) en fonction de la tension de grille b) en fonction du rapport  $R_S/R_{ch}$  pour un point de fonctionnement en saturation

L'effet est marqué pour les fortes valeurs de  $R_S$  et  $R_D$ . Par exemple, pour un point de fonctionnement en régime de saturation ( $U_{GS} = -30V$  et  $U_{DS} = -50V$ ), la Figure 60 b) quantifie le rapport correspondant  $\mu_{eff}/\mu$  de la mobilité effective extraite sur la valeur de la mobilité utilisée pour la simulation. Les résultats sont présentés en fonction du rapport  $R_S/R_{CH}$ . Par exemple, pour environ 45% de  $R_S/R_{CH}$  la mobilité effective extraite est la moitié de la valeur fixée pour les simulations (symbole plein sur la figure)). Ces simulations montrent que les résistances séries doivent être estimées avec précision pour éviter d'extraire une mobilité entachée d'erreur significative. Par exemple, la méthode TLM (Transfer Line Method) donne de bons résultats pour les résistances de contact, mais nécessite des transistors de longueurs de canal différentes avec une très bonne homogénéité des caractéristiques (Necludov, Shur, Gundlach, & Jackson, 2003) (Gundlach & al., 2006)(Klausk, 2006)(Meijer, 2003)(Giraudet & al., 2006). Enfin, on remarque que pour des résistances séries raisonnables, les valeurs de mobilité extraites restent du même ordre de grandeur que la mobilité réelle des porteurs dans le canal, ne s'éloignant jamais de plus d'un facteur 3 à 4. Cet écart serait impensable dans une technologie établie (Si ou III-V par exemple) ou pour la réalisation de circuits de complexité moyenne, mais reste faible par rapport aux dispersions expérimentales observées dans la littérature pour un même semi-conducteur organique.

### 3.3.6.3 Effet de l'injection non linéaire sur la mobilité effective

La mobilité effective est fortement dépendante de l'efficacité d'injection, dépendant des paramètres  $\Phi_B$  et  $N_0$  dans l'Équation 30. Les figures suivantes illustrent les effets des liés aux phénomènes d'injection non linéaire sur les mobilités effectives extraites en régime de saturation ( $U_{DS} = -50V$ ) pour chaque paramètre.

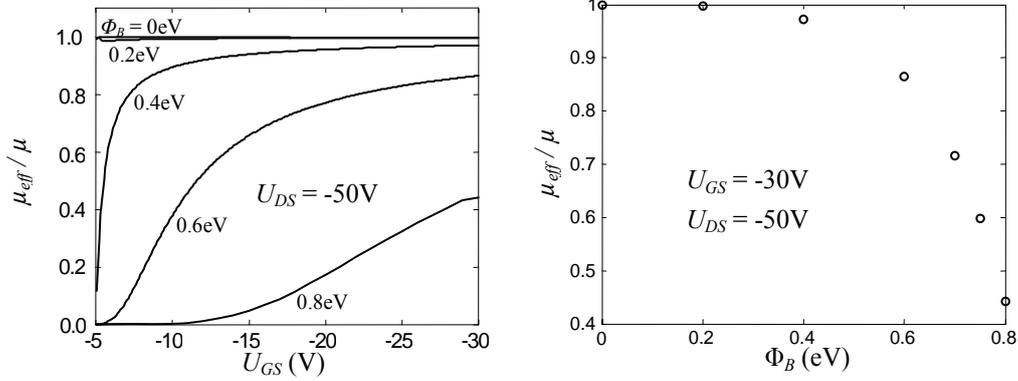


Figure 61 Evolution du rapport  $\mu_{eff}/\mu$  pour différentes hauteurs de barrière ( $R_S = R_D = 0$ ,  $R_B = \infty$  et  $N_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) a) en fonction de la tension de grille b) en fonction de  $\Phi_B$  pour un point de fonctionnement en saturation.

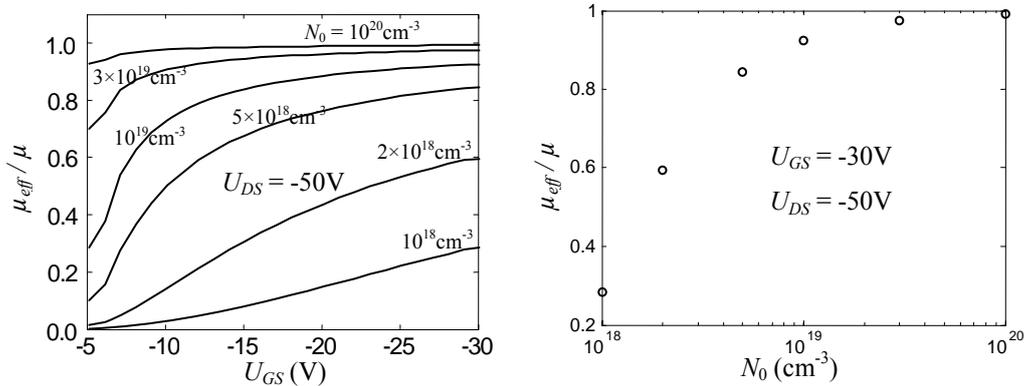


Figure 62 Evolution du rapport  $\mu_{eff}/\mu$  pour différentes concentrations de sites ( $R_S = R_D = 0$ ,  $R_B = \infty$  et  $\Phi_B = 0.55eV$ ) a) en fonction de la tension de grille b) en fonction de  $N_0$  pour un point de fonctionnement en saturation

Les deux figures montrent une décroissance de la mobilité effective quand l'efficacité d'injection décroît (i.e. quand  $\Phi_B$  croît ou quand  $N_0$  décroît). Une augmentation notable de la mobilité effective avec la tension de grille est aussi observée, dès que la hauteur de barrière devient significative, même si elle est extraite en régime de saturation. Remarquez que pour ces simulations, les résistances séries ont été mises à zéro pour décorrélérer les effets. Ces figures montrent également l'évolution correspondante du rapport  $\mu_{eff}/\mu$  en régime de saturation ( $U_{GS} = -30V$  et  $U_{DS} = -50V$ ) en fonction de la

hauteur de barrière  $\Phi_B$  ou de la concentration de sites accessibles  $N_0$  respectivement. Ces simulations montrent que la connaissance des paramètres caractéristiques des phénomènes d'injection est nécessaire pour extraire correctement la mobilité à partir des mesures électriques des transistors.

Ici aussi, les variations du rapport  $\mu_{eff}/\mu$  restent modérées, et la mobilité extraite restera dans la même décade que la mobilité réelle dans le canal. Le résultat le plus troublant est la variation apparente de la mobilité avec la tension de grille, discutée maintenant.

#### 3.3.6.4 Conclusions sur la variation de la mobilité avec la tension de grille

Les deux paragraphes précédents ont montré que la mobilité effective extraite depuis la courbe  $\sqrt{I_{DS}}$  en fonction de  $U_{GS}$  est fortement dépendante des phénomènes parasites au contact source/canal. La présence de résistances séries dans le cas d'une injection linéaire a montré que la mobilité effective décroît avec la tension de grille (Figure 60 a)) alors qu'en conditions d'injection non linéaire (sans résistances séries), la mobilité effective croît avec la tension de grille (Figure 61 a) et Figure 62 a)). Ces deux phénomènes parasites au niveau du contact source/canal (et sûrement d'autres) sont présents simultanément dans les transistors organiques, ce qui peut conduire à différents types de variation de la mobilité effective avec la tension de grille (Gundlach & al., 2006)(Klauk, 2006)(Wang & al., 2003)(Richards & al., 2008)(Horowitz & al., Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors, 1999). En combinant les effets des résistances séries et de l'injection non linéaire, un très grand nombre de comportements peut être simulé pour  $\mu_{eff}(U_{GS})$  (croissance ou décroissance linéaire, avec ou sans saturation...) pour une valeur unique de la mobilité.

Bien que la dépendance de la mobilité avec la tension de grille corresponde souvent à une réalité physique (Pasveer & al., 2005) (Baranovski, 2006)(Horowitz & al., Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors, 1999) (Vissenberg & al., 1998), les résultats des simulations précédentes ont montré que la dépendance avec la tension de grille de la mobilité effective extraite depuis les mesures est la plupart du temps inutilisable sans correction, particulièrement quand les résistances séries et l'injection non linéaire sont présentes en même temps dans le

composant. Bien que des procédures de correction soient possibles pour les résistances séries seules (Horowitz & al., Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors, 1999) (Horowitz & al., Extracting parameters from the current-voltage characteristics of organic field-effect transistors, 2004), une correction analytique n'est plus possible quand les deux effets sont présents. Dans ce cas, des caractérisations complémentaires et l'utilisation d'un modèle d'OFET auto cohérent peuvent permettre de prendre en compte des effets combinés et ainsi mettre en évidence le comportement physique de mobilité avec la tension de grille.

### 3.3.6.5 Effet de l'injection non linéaire sur la tension de seuil effective

Des valeurs très élevées de  $U_{T-eff}$  sont fréquemment rapportées dans la littérature, sans que des arguments convaincants soient toujours avancés pour les expliquer. La Figure 59 nous a montré le décalage entre la tension de seuil effective extraite de la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  et la valeur réelle  $U_T$  en présence d'injection non linéaire. Pour quantifier le décalage, nous avons représenté sur la figure suivante les caractéristiques  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  simulées pour différentes hauteurs de barrière, ainsi que les tensions  $U_{T-eff}$  extraites de ces simulations, en fonction de la chute de tension interne à la source  $U_{inj}$ , et pour les mêmes hauteurs de barrière. De manière à rendre compte de mesures réelles, où la tension ne peut pas toujours être aussi élevée que -100V, la pente est prise en saturation à différentes tensions de grille, et pour  $U_{GS} = U_{DS}$ , c'est à dire là où la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  est la plus linéaire tout en restant en saturation ( $U_{GS} = U_{DS}$  pour  $U_{DS} = -20, -50V$  et  $-100V$  ).

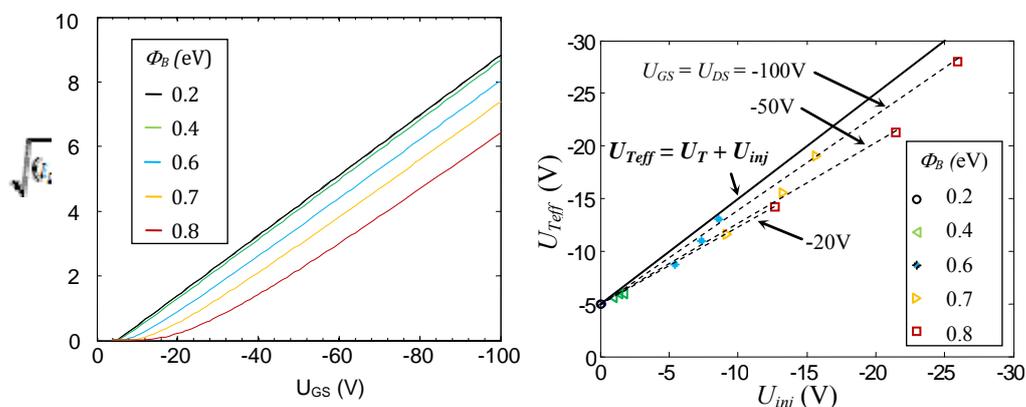


Figure 63 Evolution de la tension de seuil effective  $U_{T-eff}$  en fonction de la tension d'injection  $U_{inj}$ ,

extraite de la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  en saturation, en fonction de la hauteur de barrière d'injection ( $U_T = -5V$ ,  $R_S = R_D = 500k\Omega$ ,  $R_B = \infty$  et  $N_0 = 5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

On constate que le décalage entre  $U_{T-eff}$  et  $U_T$  est significatif, proportionnel à la chute de tension au contact injectant, et presque égal à  $U_{inj}$  à forte polarisation. L'effet de l'injection au contact source est donc déterminant dans l'extraction de la tension de seuil par les méthodes conventionnelles : la chute de tension au contact s'ajoute algébriquement à la tension de seuil extraite. Cela se comprend en considérant l'Équation 45 et rappelée ici, qui exprime la tension grille-source comme somme des tensions grille-canal et canal-source :

Équation 49  $U_{GS} = U_{GSi} + R_S I_{DSi} + U_{inj}$

Si la variation du courant est sensible à la tension intrinsèque  $U_{GSi}$ , la tension accessible à la mesure est  $U_{GS}$ , qui comprend la contribution ohmique  $R_S I_{DSi}$  et l'injection  $U_{inj}$ . L'intersection obtenue pour  $U_{GSi} = U_T$  correspond donc à  $U_{GS} = U_T + R_S I_{DSi} + U_{inj}$ , d'où le décalage observé.

Sans prétendre que tous les cas observés dans la littérature soient liés à ces effets d'injection, nous pensons que l'effet des contacts ne doit pas être exclu de l'interprétation des résultats expérimentaux. D'autre part, il apparait clairement que des tentatives d'études des variations de la tension de seuil extraite de cette manière avec la température par exemple sont vouées à l'échec puisque les phénomènes d'injection sont fortement dépendants de la température.

En conclusion de ce point sur l'extraction de la tension de seuil, comme nous l'avons discuté plus haut, la courbe  $\log(I_{DS})$  versus  $U_{GS}$  (Figure 54) est bien mieux adaptée à l'extraction et à l'étude de la tension de seuil (section 2.1.5.2) puisqu'elle travaille à courant faible, proche du seuil, et subit moins les effets de la chute de potentiel au contact source-canal.

### 3.3.7 PREDICTION DE POSSIBLES INSTABILITES ET CLAQUAGES DANS LES OFET

Les mesures électriques d'OFET présentent parfois des problèmes d'instabilités et de claquage qui sont expliqués par l'existence de champs électriques très importants dans le SCO. Le champ électrique critique (champ de claquage) dépend de la nature du matériau organique mais aussi du procédé technologique. Cette limite peut être estimée à  $5\text{-}6\text{MVcm}^{-1}$  (Hamadani & Natelson, 2005). Les simulations suivantes se focalisent sur le lien entre l'intensité du champ à l'électrode de source (où le champ électrique est maximum) et la présence de phénomènes d'injection non linéaires dans le composant. Bien entendu, une faible efficacité d'injection due à un mauvais contact source/canal induit des champs électriques importants. Une injection non linéaire peut aussi produire un comportement de type redresseur aux faibles tensions drain que nous avons également montré (Figure 53). Cependant, quelque fois, les effets d'une injection non linéaire ne sont pas directement visibles sur les mesures électriques, ce qui rend difficile le diagnostic du rôle du contact source/canal dans les instabilités ou les claquages observés.

La Figure 64 a) montre un exemple de caractéristiques  $I_{DS}(U_{DS}, U_{GS})$  simulée où l'effet de l'injection non linéaire est difficilement détectable alors que la hauteur de barrière et la concentration de sites ont des valeurs importantes. Les valeurs correspondantes du champ électrique à la source sont représentées Figure 64 b).

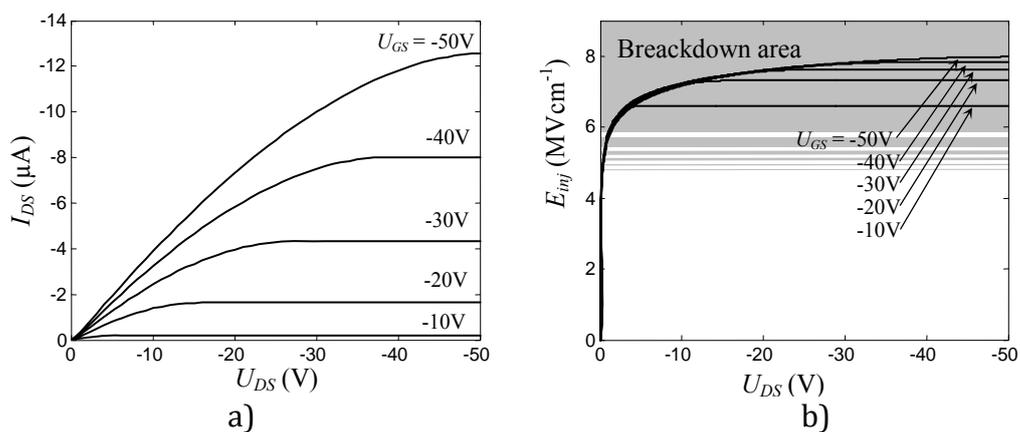


Figure 64 a) Caractéristiques  $I_{DS}(U_{DS}, U_{GS})$  simulée en présence d'injection non linéaire et b) champ électrique correspondant ( $R_S = R_D = 500\text{k}\Omega$ ,  $R_B = \infty$ ,  $\Phi_B = 0,65\text{eV}$  et  $N_0 = 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ )

Pour une gamme importante de points de fonctionnement, le champ électrique dépasse la limite de claquage de  $5\text{-}6\text{MVcm}^{-1}$ . De plus, cette limite est atteinte alors que la tension de drain ne dépasse pas quelques volts. Cette simulation montre que dans ce cas, le

claquage se produit même à faible tension drain : il est donc difficile d'anticiper le claquage du dispositif.

Pour aller plus loin dans l'analyse du lien entre le champ électrique et les paramètres d'injection, la Figure 65 montre, pour un point de polarisation en régime de saturation ( $U_{GS} = -30V$  et  $U_{DS} = -50V$ ), les valeurs du champ électrique en fonction de la hauteur de barrière pour différentes concentrations de sites accessibles.

L'intensité du champ d'injection croît avec  $\Phi_B$ , ce qui se conçoit aisément : plus la hauteur de barrière est élevée, plus un champ électrique élevé est nécessaire pour injecter les porteurs depuis la source. Le champ croît également avec  $N_0$ , ce qui peut sembler à première vue contre intuitif du fait qu'une concentration importante de sites semble favoriser l'injection, comme dans le cas des OLED. Comme l'épaisseur  $X_c$  du canal varie en  $1/N_0$  (Équation 39), une concentration importante conduit à des épaisseurs  $X_c$  fines, ce qui réduit la surface injectante effective. Dans ces conditions, une valeur élevée du champ électrique injectant est nécessaire pour obtenir un courant de drain donné. La contribution de la surface en regard du canal ( $W \times X_c$ ) détermine le courant et impose le champ électrique injectant.

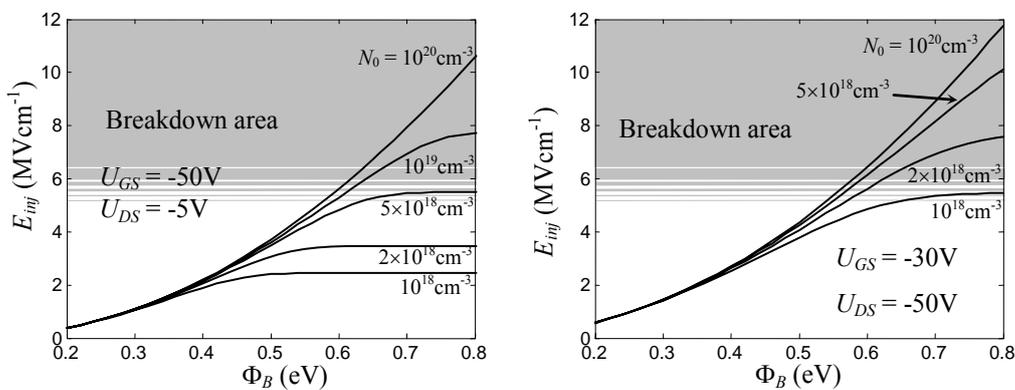


Figure 65 Champ électrique injectant en fonction de la hauteur de barrière pour différentes concentrations de sites accessibles ( $R_S = R_D = 500k\Omega$ ,  $R_B = \infty$ ) à gauche en régime linéaire, à droite en régime saturé. Le champ électrique de claquage est estimé à  $5-6MVcm^{-1}$ .

Finalement, la Figure 65 montre qu'une hauteur de barrière plus grande que  $0.5-0.6eV$  conduit à des valeurs de champ électrique au-dessus de la limite de claquage pour une gamme importante de concentrations de sites accessibles, sauf pour de très faibles valeurs de  $N_0$  ( $<3-4 \times 10^{18}cm^{-3}$ ).

Nous avons pu voir que grâce à la modélisation de l'OFET nous réussissions à obtenir des informations importantes quant à l'influence de l'injection mais aussi sur l'extraction des paramètres et la prudence vis-à-vis de ces valeurs. Des informations importantes pour la technologie ont pu être soulignées notamment grâce aux prévisions liées à l'épaisseur du canal et les possibilités de claquage du composant. Toutefois, ce modèle présenté a quelques limites. Il ne permet pas par exemple d'implémenter une densité d'états quelconque des porteurs dans le canal. Les possibilités d'extension du modèle pour simuler le courant au seuil sont également limités. Par conséquent nous avons démarré la conception d'un modèle distribué pour essayer de pallier ces limites.

### 3.3.8 RESUME DU MODELE 1D

Les performances des OFET sont principalement limitées par l'efficacité du transport dans le canal et par la qualité des contacts conducteur/SCO caractérisée par de fortes résistances séries et par des injections non linéaires. Ces effets parasites se produisent souvent simultanément en pratique et leur dé-corrélation est difficile. Pour aborder ce problème, nous utilisons un modèle électrique auto-cohérent 1D d'OFET de type « bottom-contact » implémenté de manière originale.

Le modèle est basé sur le modèle usuel du transistor à effet de champ pour lequel différentes hypothèses et approximations relatives aux OFET ont été détaillées et discutées. Pour prendre en compte les effets parasites spécifiques aux OFET, le modèle inclus les résistances séries ohmiques de source et de drain, une résistance de fuite parallèle au canal et les effets de l'injection non linéaire au niveau de la source, ce qui constitue l'effort principal de ce travail. Le calcul auto-cohérent du courant drain et des variables physiques associées à l'injection non linéaire (champ électrique injectant, chute de tension à la source, longueur de déplétion correspondante) utilise un modèle d'injection spécifique développé à la base pour les OLED dont l'implémentation a été adaptée pour les transistors « bottom-contact ». Cette approche totalement auto-cohérente à l'avantage de se passer de l'utilisation de paramètres d'ajustement (dépendants des tensions appliquées ou arbitrairement fixés) à la place de certaines variables. Une meilleure cohérence est ainsi obtenue et les variables internes simulées peuvent être utilisées pour analyser et comprendre quelques problèmes liés au fonctionnement des OFET.

Les potentiels du modèle ont été illustrés à travers plusieurs simulations de caractéristiques courant/tension et de variables internes obtenues à partir d'un ensemble de valeurs typiques de paramètres. Des résultats, par ailleurs bien connus, comme la décroissance du courant drain en présence de résistances séries et l'effet de non saturation avec la résistance de fuite ont été montrés. L'effet non linéaire de type diode aux faibles tensions de drain ainsi que la décroissance du courant drain en présence d'injection non linéaire ont été simulés. Toutes les valeurs des variables d'injection qui ont été simulées sont cohérentes avec les résultats issus de la littérature.

Un exemple de « fit » de paramètres depuis des données de la littérature (transistor « bottom-contact » Cr/P3HT) a prouvé la capacité du modèle d'OFET à être utilisé comme un outil de caractérisation efficace. Les valeurs des paramètres ajustés sont toutes cohérentes avec des études sur des composants Cr/P3HT. La comparaison avec des caractéristiques de transistors circulaires fabriqués au laboratoire a également été menée, et montre un très bon accord du modèle avec les mesures. Cette étude a mis en évidence la nécessité de caractérisations complémentaires du dispositif pour dissocier le couple  $N_0/\Phi_B$  qui semble interdépendant lors de l'optimisation.

Le modèle a été utilisé pour évaluer l'influence des effets parasites sur la mobilité extraite. La méthode usuelle utilisant la courbe racine du courant drain en fonction de la tension de grille en régime de saturation a été utilisé pour extraire une mobilité effective. Alors que toutes les simulations ont été faites avec une valeur unique de mobilité, nous avons montré que les effets combinés des résistances séries et de l'injection non linéaire peuvent conduire à différents types de variation de la mobilité effective avec la tension de grille. Ces résultats montrent que le comportement de la mobilité avec la tension de grille obtenu à partir des mesures doivent être pris avec précautions puisque dans la plupart des cas elle n'est fiable qu'avec une procédure de correction.

L'accès direct au champ électrique injectant nous a permis de pointer le lien entre les conditions de claquage et l'injection non linéaire dans les OFET. Les résultats de simulations indiquent que pour une hauteur de barrière au niveau du contact source/canal plus grande que 0.5-0.6eV, la limite de claquage, 5-6MVcm<sup>-1</sup>, est atteinte pour une large gamme de concentration de sites accessibles, sauf aux très faibles valeurs

(<3-5×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>). Nous avons aussi montré que ces conditions de claquage peuvent être présentes, même à faibles tensions de drain, sans effets visibles sur les caractéristiques courant/tension du transistor. Du point de vue expérimental, ce travail suggère qu'un très fort champ électrique, responsable d'instabilités et de claquages, peut être présent dans les composants mesurés, même si les mesures ne présentent pas d'effets non linéaires visibles. Ces résultats montrent de nouveau l'attention qui doit être portée pour améliorer les contacts aux électrodes.

Le modèle d'OFET auto cohérent développé dans ce travail est un outil de caractérisation électrique. Ses capacités ont été montrées à travers des simulations et des résultats de caractérisation. La méthode auto-cohérente permet de facilement améliorer le modèle en testant des nouvelles descriptions de phénomènes physiques, s'ils sont décrits par des expressions analytiques. Des études futures se focaliseront sur l'évaluation de différents modèles d'injection de la littérature, sur la variation possible de la mobilité et de la tension de seuil avec la tension de grille ou la température. Ces études seront effectuées sur des échantillons utilisant des mesures couplées KFM et courant/tension à différentes températures.

### **3.4 MODELE DISTRIBUE**

Nous présentons dans ce paragraphe un modèle distribué du courant drain de l'OFET. L'intérêt d'un modèle distribué le long du canal (ou quasi 2D) permet d'aller vers un modèle plus physique, tant au niveau du calcul de la charge accumulée dans le canal (prise en compte de densités de pièges, d'éventuels dipôles, etc...), que dans la prise en compte de mobilités non uniformes, du courant de diffusion, ou d'autres phénomènes d'injection. Dans un premier temps le modèle sera construit dans des hypothèses simples, permettant sa validation par comparaison au modèle analytique.

#### **3.4.1 PRINCIPE**

La figure suivante rappelle les notations utilisées pour les calculs.

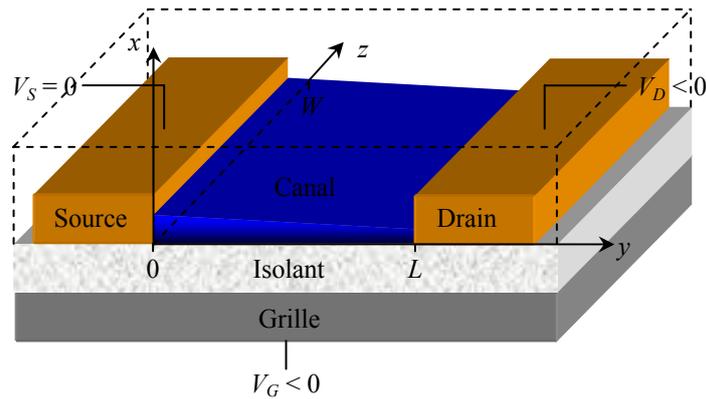


Figure 66 Représentation schématique du canal dans un OFET bottom-contact à canal p.

L'approche (et l'algorithme) est la suivante :

- connaissant la structure grille-canal (matériaux, épaisseurs, permittivités, densité d'états...), on résout numériquement l'équation de Poisson à une dimension, suivant l'axe  $x$ , pour un ensemble de tensions grille-canal  $U_{GC}$ . La densité de charges et par intégration la charge accumulée  $Q_s(U_{GC})$  sont donc connues pour un ensemble de points de polarisation.
- le canal est discrétisé suivant l'axe  $y$  (Figure 66), et un profil de potentiel initial  $V(y)$  est estimé (dans la zone neutre du semi-conducteur organique). On suppose qu'il est constant dans chaque tranche  $dy$ . On en déduit un profil des tensions grille-canal  $U_{GC}(y)$ .
- le champ transverse  $E_y(y) = -\frac{\partial V}{\partial y}$  est obtenu par dérivation du potentiel dans chaque tranche, de même que la charge accumulée en se reportant au calcul tabulé de  $Q_s(y) = Q_s(U_{GC}(y))$
- Le courant de dérive  $I_{DSI}$  est calculé dans chaque tranche suivant l'équation :

Équation 50

$$i_{DSI} = -W\mu(y)Q_s(U_{GC}(y))\frac{\partial V(y)}{\partial y}$$

- Le profil du potentiel  $V(y)$  est optimisé pour obtenir un courant constant suivant  $y$  le long du canal

Nous discutons maintenant un peu plus en détail cette démarche, à commencer par la résolution de l'équation de Poisson.

### 3.4.2 RESOLUTION DE L'EQUATION DE POISSON

La résolution numérique de l'équation de Poisson (sans courant dans la structure) a été traduite en C d'un programme existant pour le calcul d'hétérostructures inorganiques. Celui-ci utilise une approche classique : la densité d'état considérée est celle d'un semi-conducteur inorganique (charges libres délocalisés dans les bandes de conduction et de valence, DOS 3D, statistique de Fermi-Dirac,...). Le niveau de Fermi fixe la densité de charges libres le long de la structure. Cette approche constitue un gain de temps pour obtenir un premier modèle distribué du transistor, mais évidemment, dans un second temps, on devra revenir sur un certain nombre de ces approximations en prenant en compte les spécificités des matériaux organiques, notamment au niveau des densités d'états. On décrit ici très succinctement les bases du calcul.

L'équation de Poisson, approximée à une dimension suivant  $x$ , à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire en l'absence de courant traversant la structure de grille, est :

Équation 51

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_S}$$

Le diagramme de bande suivant donne les conventions utilisées :

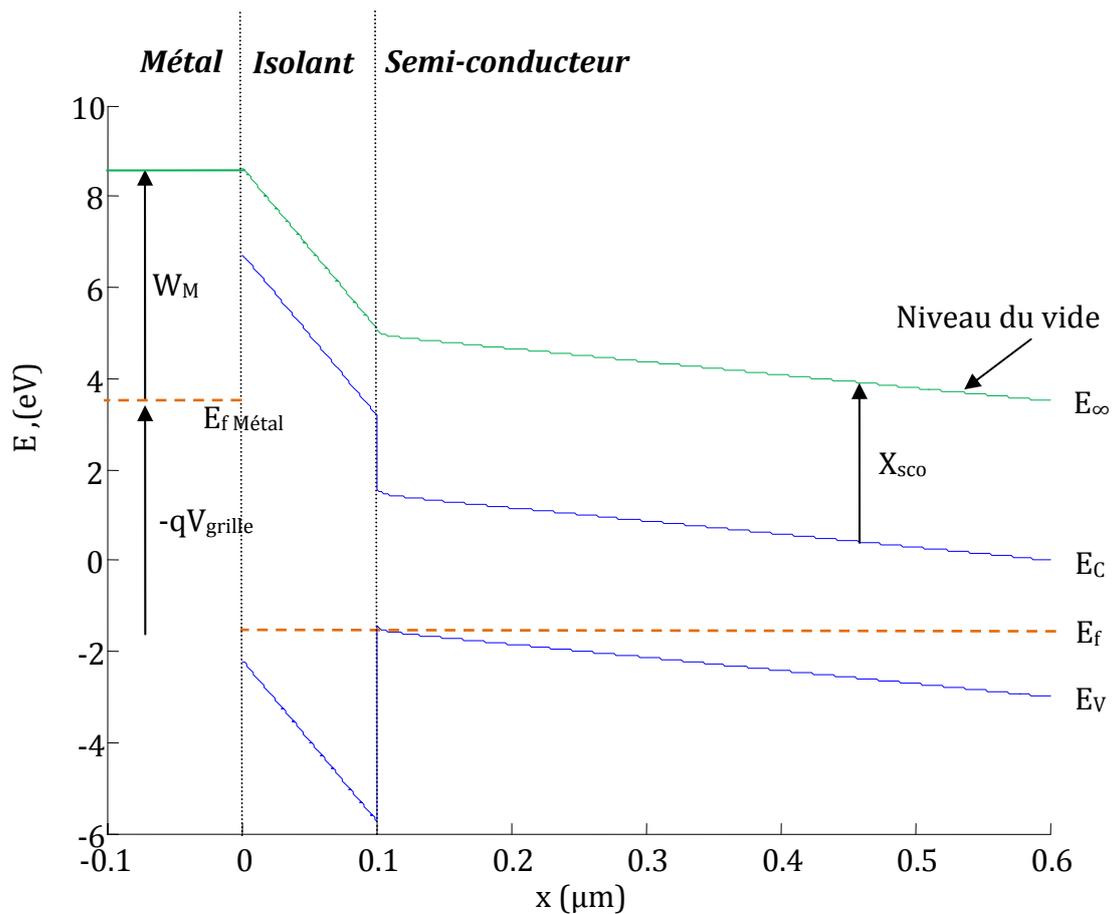


Figure 67 Diagramme énergétique perpendiculaire au canal du transistor organique (suivant  $x$ ) pour une tension de grille locale donnée ( $U_{GC} = -5V$ )

La densité de charges est dans le cas général :

Équation 52 
$$\rho(x) = q(N_D^+ - N_A^- + p(x) - n(x))$$

En l'absence de dopants ou de charges fixes dans l'isolant et le semi-conducteur, la densité de charges se réduit à  $\rho(x) = 0$  dans l'isolant, et à  $\rho(x) = qn(x)$  dans le semi-conducteur organique, que nous supposons conducteur de trous.

Les concentrations d'électrons et de trous obéissent aux équations habituelles (Sze, 1981) :

Équation 53 
$$n(x) = N_c \times f_{1/2} \left( \frac{(E_f - E_C)(x)}{kT} \right)$$

Équation 54 
$$p(x) = N_v \times f_{1/2} \left( \frac{(E_V - E_f)(x)}{kT} \right)$$

$N_C$  et  $N_V$  étant les densités volumiques effectives d'états,  $T$  la température,  $h$  et  $k$  les constantes de Planck et de Boltzmann, et  $E_g$  distance énergétique HOMO-LUMO. La fonction  $f_{1/2}$  est l'intégrale de Fermi-Dirac :

Équation 55 
$$f_{1/2}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{u}}{1 + e^{u-x}} du$$

qui peut être approchée, pour une résolution numérique plus efficace, par (Blakemore, 1982) :

Équation 56 
$$f_{1/2}(x) = e^x \quad \text{pour } x \leq 7$$

Équation 57 
$$f_{1/2}(x) = \left( e^{-x} + 3 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left( x + [(x - 2,13)^2 + 9,6]^{3/4} + 2,13 \right)^{-3/2} \right)^{-1} \quad \text{pour } x \geq 7$$

Le niveau de Fermi est fixé à une extrémité du semi-conducteur pour obtenir une densité volumique de charge nulle (zone neutre). En pratique le calcul se fait par dichotomie. Comme ici le semi-conducteur est non dopé, le niveau de Fermi à une extrémité sera égal niveau intrinsèque.

La tension appliquée grille-canal fixe l'écart entre le niveau de Fermi dans la structure et celui dans le métal. Les raccordements de bande aux différentes interfaces, en l'absence de polarisation de grille, sont déterminés par les différences entre les travaux de sortie du métal ou les affinités électroniques dans l'isolant et dans le semi-conducteur.

L'axe des  $(x)$  est découpé en  $N$  points de manière homogène sur l'épaisseur totale, et les différentes grandeurs sont discrétisées sur cet axe. Le potentiel est défini par rapport au niveau du vide:  $V(x) = (E_{\infty} - E_f)(x)$

Pour un point de polarisation de grille donné, on fixe un profil de potentiel initial, puis un processus itératif de type Newton-Raphson est utilisé pour converger sur le profil recherché. La densité de charge  $\rho(x)$  est alors connue en tout point de la structure, et on

calcul la densité surfacique de charge par intégration suivant  $x$ :  $Q_s(x) = q \int \rho(x) dx$ . On

obtient finalement par étapes successives le tableau  $Q_s(U_{GC})$  nécessaire au calcul distribué dans le canal du transistor.

La Figure 67 représente la structure de bande Au/SiO<sub>2</sub>/SCO calculée pour une polarisation de grille égale à -5V.

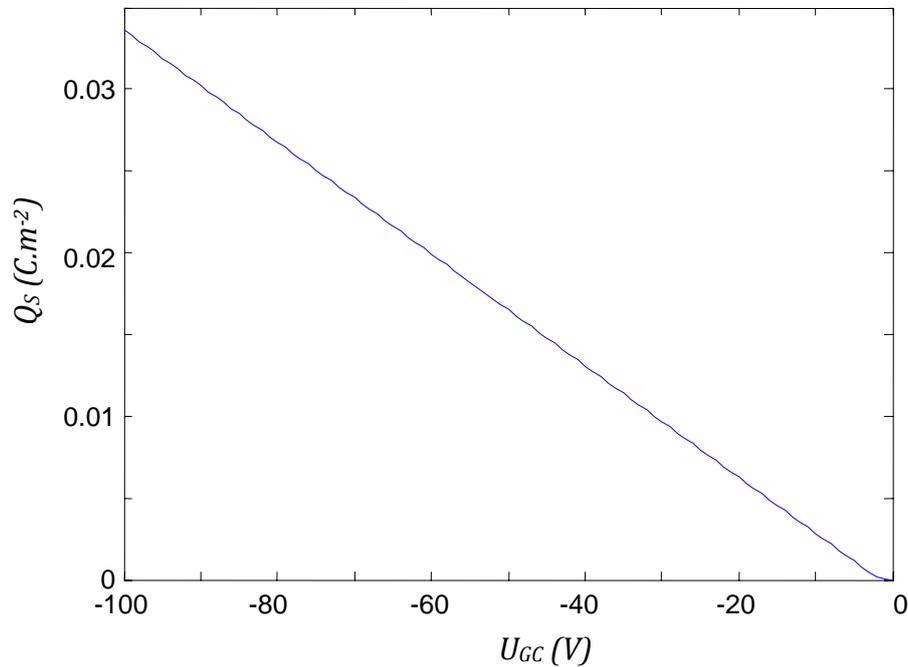


Figure 68 Charge calculée en fonction de la tension de grille  $U_{Gc}$

La Figure 68 représente la courbe  $Q_s(U_{Gc})$  calculée et tabulée. Les données de simulation sont données dans les tableaux suivants.

- Conducteur

$W_m$ (eV)
5,1

- Isolant

$E_g$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\epsilon_S$ (Fm <sup>-1</sup> )	$N_c$	$N_v$
8,92	1,9	$3,9\epsilon_0$	0	0

- SCO

$E_g$ (eV)	$\chi$ (eV)	$W_s$ (eV)	$\epsilon_S$ (Fm <sup>-1</sup> )	$N_c$ (cm <sup>-3</sup> )	$N_v$ (cm <sup>-3</sup> )
3	3,5	5	$3\epsilon_0$	$1 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{18}$

On peut y voir que pour cette structure simple la courbe suit bien une relation du type  $Q_s = -C_i(U_{Gc} - U_T)$ , dont la pente est bien égale à la capacité surfacique de l'isolant : ici 100nm de silice (avec  $\epsilon_S = 3,9$ ), soit  $C_i = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{F.m}^{-2}$ . Evidemment, si cette vérification

est une validation de la méthode, l'objectif poursuivi n'est pas de simuler des structures aussi triviales mais bien de permettre d'intégrer à l'avenir des structures de grille plus complexes, pour lesquelles un calcul numérique est rendu nécessaire. L'accumulation de trous ne devient linéaire que pour des tensions de grille inférieure à  $U_T$ . Cette tension est 'consommée' à courber les bandes depuis une situation intrinsèque jusqu'à l'accumulation. Une régression linéaire à forte tension de grille (ici à -100V, loin du coude) donne une valeur de -1.89V, alors que plus près du coude on obtient une tension plus proche de -1.5V. La section suivante discute ce point plus en détail.

### 3.4.3 DES DIFFERENCES ENTRE $U_T$ ET $U_{ONSET}$

#### 3.4.3.1 Variations de la charge et du courant

La résolution numérique de l'équation de Poisson permet le calcul de la densité de charges accumulées dans le semi-conducteur organique, en tout point du canal sous l'influence de la tension de grille, éventuellement en présence d'un gradient du champ longitudinal. Elle permet également de clarifier les différences entre la tension du seuil (telle qu'extraite de la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  comme par exemple Figure 18), et la tension  $U_{ONSET}$  (ou  $U_{TURN-ON}$ ) (telle qu'extraite de la caractéristique  $\log(I_{DS}) = f(U_{GS})$  comme sur la Figure 19).

Pour clarifier la situation, nous avons représenté sur la Figure 69 la variation de la charge accumulée dans le canal du transistor en échelle linéaire et en échelle logarithmique, au voisinage du seuil, ainsi que les variations du courant drain en régime linéaire et en régime saturé. On s'intéresse dans un premier temps aux Figure 69 a) et b).

Comme on l'a vu plus haut, au-delà de  $U_T$  la charge suit une variation linéaire décrite par la relation  $Q = C_i(U_{GS} - U_T)$  (Figure 69 a)). Par ailleurs, comme le courant  $I_{DS}$  en régime saturé s'écrit (en l'absence de résistance de source ou de phénomène d'injection) :

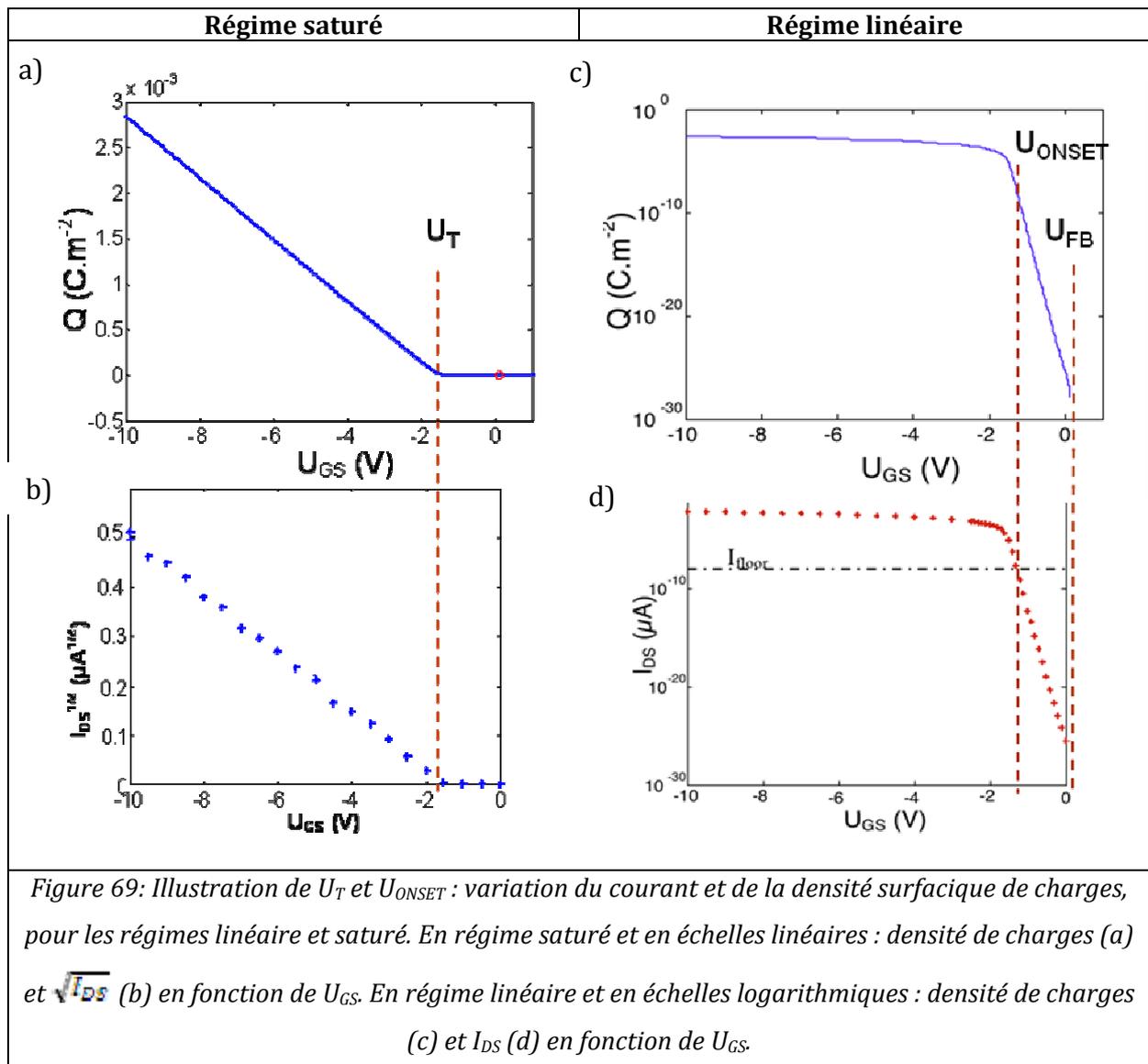
Équation 58 
$$I_{DS} = -\frac{W_{II}C_i}{2L}(U_{GS} - U_T)^2$$

On peut mettre cette relation sous la forme suivante (où Q accumulée est la charge au niveau de la source) :

Équation 59

$$\sqrt{|I_{DS}|} = \sqrt{\frac{W}{2L} \mu \frac{Q}{C_f}}$$

L'Équation 59 montre bien la proportionnalité entre  $\sqrt{|I_{DS}|}$  et  $Q$  en régime saturé : les deux courbes représentées Figure 69 a) et b) suivent donc la même évolution au-delà de la tension coude  $U_T$ . Une expression de  $U_T$  reste toutefois encore à déterminer, car les transistors organiques ne fonctionnent pas en inversion comme leurs homologues en silicium et la définition usuelle de  $U_T$  n'est donc plus applicable. On proposera une expression approchée plus loin.



En régime linéaire (faible  $U_{DS}$ ), on peut suivre la même démarche consistant à comparer l'évolution de la charge et celle du courant  $I_{DS}$ , cette fois en échelle logarithmique, comme cela est illustré Figure 69 c) et d). Il faut rappeler que le courant  $I_{DS}$  calculé et représenté ici est limité au courant de dérives ; en particulier aucune contribution du courant de diffusion n'est prise en compte. A faible tension  $U_{DS}$ , le champ longitudinal peut être considéré comme constant le long du canal et égal à  $U_{DS}/L$ . La vitesse de dérives des porteurs accumulés est par conséquent constante dans le canal ( $v = \mu E$ ), ce qui conduit à l'équation décrivant l'évolution du courant de dérives :

Équation 60  $I_{DS} = -WQ\mu \frac{U_{DS}}{L}$

On voit donc qu'en régime linéaire le courant  $I_{DS}$  est proportionnel à la charge accumulée  $Q$ , et il est donc légitime de comparer les deux tracés comme sur la Figure 69 c) et d) pour comprendre la signification de la tension  $U_{ONSET}$ . En suivant l'évolution de la charge  $Q$  avec la tension, on constate qu'elle tend vers zéro à la tension de bande plate  $U_{FB}$ , ici environ +0.1V. Au-delà de cette tension, la charge accumulée changerait de signe. Au voisinage de celle-ci, l'évolution de la charge est exponentielle. Le courant  $I_{DS}$  en régime linéaire suit donc naturellement la même évolution, et devrait donc s'annuler pour  $U_{GS} = U_{FB}$ . Malheureusement, il n'est pas possible d'accéder expérimentalement à cette valeur, ni même de s'en approcher. Pour s'en convaincre, nous avons indiqué sur la Figure 69 d) un courant de bruit de 10fA (nécessitant déjà un bon appareillage !) : celui-ci est encore plus de vingt décades au dessus du courant au voisinage immédiat de  $U_{GS} = U_{FB}$  ! On ne peut donc qu'approcher expérimentalement la valeur de  $U_{FB}$  sans être jamais en mesure de l'atteindre. Dans l'exemple de la Figure 69, l'écart entre  $U_{ONSET}$  et  $U_{FB}$  serait d'environ 1,5V, pour une tension de bande plate intrinsèque de 0,1V.

En régime linéaire, la tension  $U_{ONSET}$  extraite de la caractéristique  $\log(I_{DS}) = f(U_{GS})$  se rapproche donc de la tension de bande plate sans toutefois l'atteindre. Cela est préjudiciable à l'étude des variations du seuil en fonction des procédés technologiques

ou de la température par exemple. De manière à ne pas confondre différentes contributions lors de ces études nécessaires, et compte tenu de ce qui précède, nous pensons qu'il est souhaitable d'extraire la tension  $U_{ONSET}$  comme l'intersection du courant avec une valeur seuil constante, appelée ici  $I_{FLOOR}$  (par exemple un seuil expérimental lié au banc de mesure). En effet, extraire  $U_{ONSET}$  comme l'intersection de  $\log(I_{DS})$  avec un courant  $I_{OFF}$  mesuré à l'état off, comme cela est pratiqué couramment, conduit nécessairement à confondre l'évolution du courant  $I_{OFF}$  avec celle de la pente au seuil ou celle de  $U_{FB}$ . Plus généralement, on confond l'étude de la structure de grille (déjà très complexe !), avec celle des fuites drain-source, ce qui complique singulièrement l'analyse.

### 3.4.3.2 Expression approchée de $U_T$ :

Dans un transistor MOS silicium, dont le diagramme de bande est schématisé sur la figure suivante pour un canal p, la tension de seuil est définie comme la tension de grille à appliquer pour obtenir l'inversion de la charge à l'interface avec l'isolant par rapport à la charge dans la région neutre (ici de dopée n). Le calcul permet d'obtenir l'expression suivante de la tension de seuil (en prenant un potentiel de substrat égal au potentiel source, voir (Mathieu)) :

$$\text{Équation 61} \qquad U_T = U_{FB} + 2\phi_F$$

où  $U_{FB}$  est la tension de bande plate :

$$\text{Équation 62} \qquad U_{FB} = W_{grille} - W_{sc} = W_m - (X_{sc} + (E_C - E_f)_{SC \text{ neutre}})$$

Pour un dopage de type n suffisamment élevé, on peut voir sur la figure précédente que  $E_{Fs} - E_f \cong \frac{qV_C}{2}$ , de sorte que la tension de seuil est proche de  $U_T \cong U_{FB} - E_G$ . Cette tension de seuil représente la tension coude de la caractéristique  $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$  en saturation.

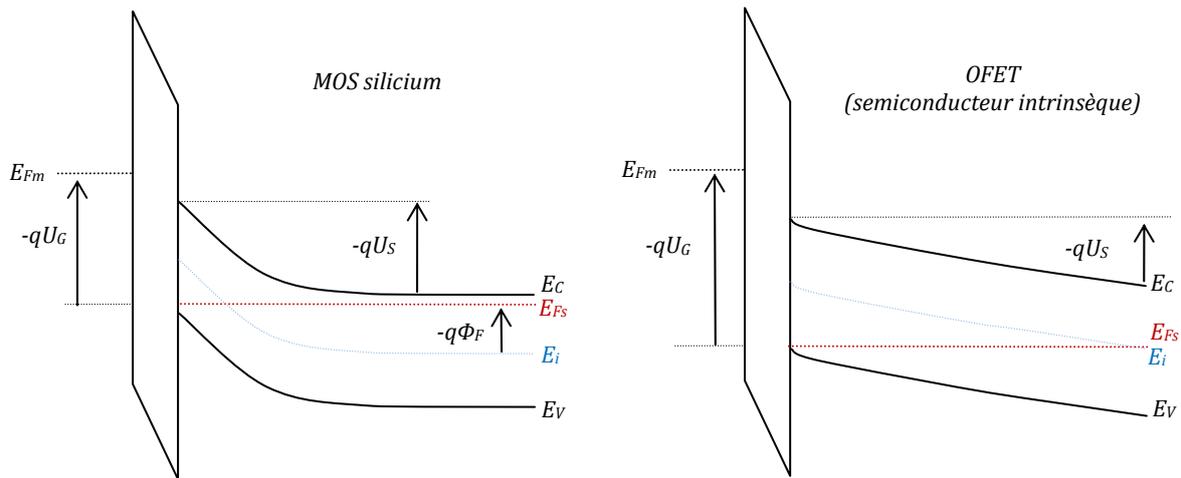


Figure 70 Diagramme de bande d'une structure MOS silicium au seuil d'inversion pour un transistor à canal p.

Dans le cas d'un semi-conducteur organique intrinsèque (non dopé), la notion d'inversion n'existe pas (du moins pas encore). On doit donc trouver une autre définition de la tension de seuil. Pour rester proche des équations usuelles, on peut la définir au coude de la caractéristique  $\sqrt{I_{Ds}} = f(U_{GS})$ , c'est-à-dire au coude de la caractéristique  $Q_{acc} = f(U_{GS})$ .

L'examen du diagramme de bande précédent montre que dans le cas d'un semiconducteur organique intrinsèque, la tension de seuil sera en première approximation voisine de :

Équation 63 
$$U_T = U_{FB} - E_g/2$$

Dans le cas de notre exemple, avec  $U_{FB} = +0.1V$  et  $E_g = 3eV$ , on obtient une tension de seuil de  $-1.4V$ , ce qui approche la valeur de  $-1,89V$  obtenue par une résolution numérique rigoureuse à fort  $V_G$ , mais toutefois s'en écarte de quelques centaines de mV.

Malheureusement dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque, il n'est pas possible d'obtenir de solution analytique de la tension de seuil, y compris en utilisant une statistique simplifiée de Boltzmann. Cette difficulté provient des conditions aux limites différentes dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque. En effet, contrairement au cas du MOS silicium, le champ électrique dans la zone neutre d'un semiconducteur

intrinsèque ne peut être considéré comme nul, comme cela est clairement montré sur la simulation numérique Figure 67 : si le potentiel est bien nul à l'extrémité du semiconducteur, parce qu'on l'impose, sa dérivée n'est pas nulle en ce point. Cela modifie les conditions aux limites du calcul du profil de potentiel dans le semiconducteur par rapport au cas classique, et on aboutit au mieux dans ce cas à des intégrales elliptiques qu'il faudrait résoudre numériquement.

Pour conclure, la définition de la tension de seuil doit être reconsidérée dans les matériaux organiques intrinsèques car le régime d'inversion n'existe pas. Les conditions aux limites particulières aux semiconducteurs intrinsèques ne permettent pas de résoudre analytiquement l'équation de Poisson pour obtenir le profil de potentiel et la tension de seuil. Le recours à une résolution numérique s'impose. Toutefois, l'examen du diagramme de bande permet d'obtenir une bonne approximation de la tension de seuil par l'Équation 63 :

$$U_T \cong U_{FB} - E_g/2.$$

### 3.4.4 CALCUL DU COURANT I(V)

Nous avons donc obtenu la charge accumulée pour différentes tensions de grille locales :  $Q_s(U_{GS}(y))$ . On peut donc maintenant calculer le courant de dérivation en tout point du canal du transistor selon l'Équation 50, qui devient lorsqu'on considère une mobilité constante et qu'on prend les potentiels par rapport à la source :

Équation 64 
$$I_{DS}(y) = -W \mu Q_s(U_{GS} - U_{CS}(y)) \frac{\partial U_{CS}(y)}{\partial y}$$

Pour la résolution numérique, cette équation est discrétisée le long du canal. On fixe un pas constant le long de l'axe ( $y$ ), et un profil de potentiel initial le long du canal est fixé (linéaire). On peut donc en calculer la dérivée numérique et par suite le courant est calculé en chaque point du canal. Le courant étant réputé constant le long du canal, l'optimisation se fait sur l'ensemble du profil de potentiel en minimisant la somme des écarts quadratiques du courant le long du canal par rapport à sa valeur moyenne, par un algorithme de type Newton-Raphson. Le nombre de point de discrétisation est limité car les temps de calcul sous Matlab sont significatifs, de l'ordre de la minute par point de

polarisation. L'algorithme converge rapidement vers un courant moyen stable, mais le profil complet peut être plus long à se stabiliser selon les polarisations.

La Figure 71 montre un exemple de simulation avec le modèle distribué, superposé pour validation au calcul dans l'approximation canal graduel analytique. Les courants calculés sont parfaitement superposés à condition de supposer une tension de seuil  $U_T$  pour le calcul canal graduel égale à -1,5V. En effet, pour les raisons citées plus haut, la tension de seuil est un paramètre fixé arbitrairement pour le calcul analytique, alors qu'il n'en est nul besoin pour le calcul distribué qui utilise la résolution numérique de l'équation de Poisson.

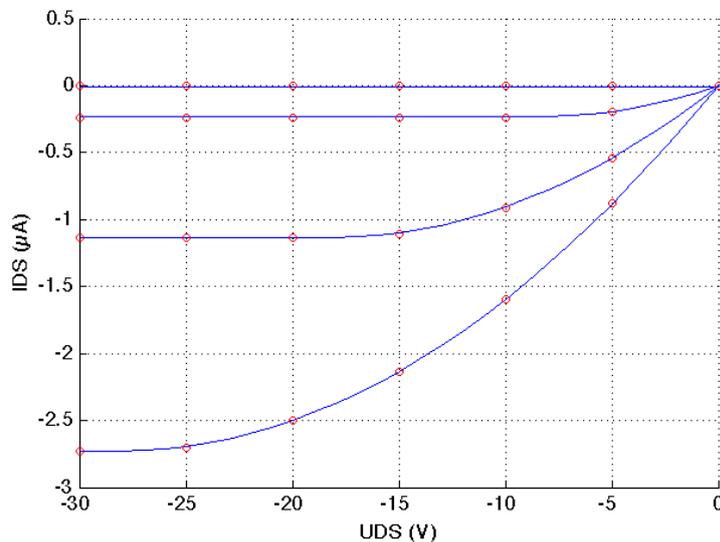


Figure 71 Caractéristique  $I_{DS}(V_{DS})^2$  calculée avec le modèle distribué (o), et superposée au calcul analytique (-) pour validation

### 3.4.5 POTENTIEL ET DU CHAMP ELECTRIQUE LE LONG DU CANAL

La connaissance de la répartition des charges, du potentiel, et du champ longitudinal, est le point de départ pour la prise en compte des phénomènes aux contacts ou d'autres contributions au courant, et s'approcher d'une analyse plus fine du comportement du composant. Ce sont donc des données essentielles. Les profils calculés du potentiel et du champ longitudinal dans le canal sont représentés sur la figure suivante, superposés

<sup>2</sup>  $W=1000\mu\text{m}$ ,  $L=50\mu\text{m}$ ,  $\mu=0.01\text{cm}^2/\text{v/s}$   
 $d_{\text{oxyde}} = 100\text{nm}$  ;  $d_{\text{sc}}=500\text{nm}$   
 $U_{GS} = \{-100:0\}$  par pas de 10V

pour validation au calcul analytique tel que décrit section 3.3.2.2.3, pour deux points de polarisation (linéaire et proche de la saturation).

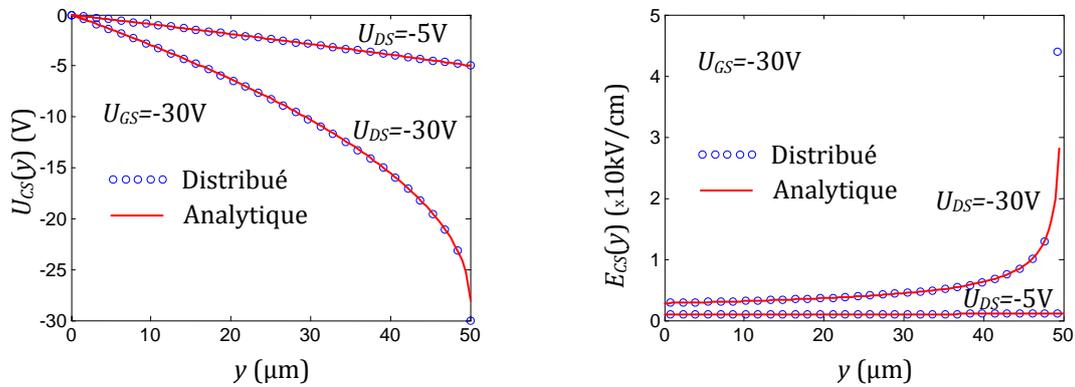


Figure 72 Profils de potentiel et de champ longitudinal calculés avec le modèle distribué (o), et superposés au calcul analytique (x) pour validation

On peut voir que l'accord est remarquable, ce qui valide l'approche du calcul distribué.

### 3.4.6 CONCLUSIONS DU MODELE DISTRIBUE

Les différentes comparaisons effectuées valident notre approche distribuée du calcul de la caractéristique du transistor. C'est la première étape avant d'y intégrer les phénomènes parasites : résistances ohmiques, injection non linéaire, mobilité dépendante de la polarisation, densités d'états gaussiennes, ou encore courant de diffusion. Ce travail préliminaire sera poursuivi dans l'équipe organique du laboratoire, et pourrait faire l'objet d'une autre thèse. Il nous a également permis de préciser les différences entre les tensions de seuil extraites par différentes méthodes.

Le modèle ainsi complété pourra également être confronté à des mesures électriques locales grâce à la technique de caractérisation en champ proche KFM, permettant la mesure du profil du potentiel électrostatique le long du canal du transistor (Smits & al., 2007) / (Puntambekar & al., 2003). Un équipement de ce type est en cours de mise en œuvre au laboratoire.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES



## 4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse porte sur la modélisation du transistor organique. L'objectif est la prise en compte des spécificités des matériaux organiques dans le calcul des caractéristiques courant-tension du transistor, de manière à permettre une analyse physique du comportement des transistors, et par suite de pouvoir agir sur les paramètres technologiques de fabrication, et améliorer les performances des composants et des circuits.

Le travail s'est déroulé en deux étapes principales. Dans un premier temps, un modèle analytique a été développé, sur la base du modèle du transistor MOS silicium, et prenant en compte un certain nombre d'effets parasites : résistances ohmiques des contacts, courants de fuite, mais surtout l'injection non linéaire au contact source. Le modèle auto-cohérent développé constitue une approche originale, et le cœur du travail. Il a nécessité une remise en cause de l'approximation du canal graduel au voisinage de la source, et un modèle a été élaboré. Les résultats ont pu être validés par la confrontation avec des caractéristiques expérimentales issues de la littérature ou obtenues au laboratoire, sans variables d'ajustement. Les ordres de grandeurs des variables internes (hauteur de barrière, chute de tension et champ d'injection) sont toujours réalistes. Nous avons pu également souligner clairement l'impact des phénomènes d'injection sur l'extraction des paramètres essentiels du transistor que sont sa mobilité effective et sa tension de seuil. En particulier, il est établi que des variations apparentes de mobilité avec la tension de grille, croissante ou décroissante, peuvent être la conséquence de problèmes au contact injectant (la source). Il en va de même de la tension de seuil effective extraite de la caractéristique  $\sqrt{I_D} = f(V_G)$ , dont nous montrons qu'elle est particulièrement sensible à la chute de tension à la source. Nous invitons donc à prendre de grandes précautions dans l'extraction et l'analyse de ces grandeurs essentielles du transistor, et soulignons l'importance d'une meilleure caractérisation des contacts. Enfin, nous avons mis en évidence l'existence de champs électriques très élevés au contact injectant en présence d'une barrière d'injection significative, qui pourrait

conduire à des instabilités ou au claquage des dispositifs dans certaines conditions de polarisation. Ces résultats sont également originaux.

Pour aller plus avant vers un modèle physique du dispositif, il est nécessaire de prendre en compte d'avantage de spécificités des matériaux organiques, comme par exemple les densités d'états, d'autres modèles d'injection, des profils de mobilités, etc... Pour cela, il est apparu utile de développer un modèle numérique du calcul du courant drain, basé sur le calcul distribué du potentiel, du champ électrique, et de la charge accumulée dans le canal. Dans un premier temps, la résolution numérique de l'équation de Poisson a été implémentée pour calculer la charge accumulée. Cela a également permis de souligner clairement les différences entre la tension de seuil effective  $U_{T-eff}$  et la tension  $U_{ONSET}$  issues respectivement des caractéristiques  $\sqrt{I_D} = f(V_G)$  et  $\log(I_D) = f(V_G)$ . On donne une expression approchée de la tension  $U_{T-eff}$  pour les matériaux organiques intrinsèques. Une fois la charge accumulée tabulée en fonction de la tension de grille, le calcul distribué du courant dans le canal a été implémenté, et validé par la comparaison avec le calcul analytique du courant, du potentiel et du champ électrique longitudinal. Ce travail préliminaire pose les bases nécessaires à la poursuite de l'analyse physique de la caractéristique courant-tension.

Le prolongement de ce travail de modélisation consistera à inclure progressivement les spécificités des matériaux organiques : densités d'états gaussiennes, mobilités dépendantes de  $V_G$  par exemple. Aussi, le modèle distribué permettra une meilleure prise en compte de l'injection à la source par la prise en compte du champ longitudinal dans la résolution de l'équation de Poisson transverse : les champs d'injection étant élevés comme on l'a vu, la concentration de porteurs accumulée est fortement modifiée au voisinage immédiat du contact, et la résolution numérique de l'équation de Poisson est à même de le prendre en considération. Ajouter aux densités d'états gaussiennes, cela permettra de considérer d'autres modèles d'injection, tels que ceux proposés par (Arkhipov, Emelianova, Tak, & Bäessler, 1998) ou (Baldo & al., 2001). Aussi, un courant de diffusion pourra être implémenté aisément puisque la charge accumulée est connue dans le canal, donc par conséquent le gradient de porteurs, origine de cette contribution du courant. La variation de courant au seuil pourra être mieux modélisée.

Pour conclure, la confrontation avec l'expérience est également nécessaire et à l'ordre du jour. Il est apparu clairement que de nombreux phénomènes physiques contribuent au courant drain-source, et qu'il est nécessaire de mettre en œuvre des techniques de caractérisations complémentaires pour aider à discriminer les différentes contributions. Par exemple la caractérisation des hauteurs de barrière d'injection doit être facilitée par une activation en température. Des mesures TLM ou des mesures de potentiel de surface dans le canal du transistor seront également une méthode d'analyse et de validation des modèles physiques aux contacts. De tels outils de caractérisation sont en cours de mise en place au laboratoire et pourront être mis en œuvre dans la continuité de ce travail.



# ANNEXES



## 5 ANNEXE : DESCRIPTIONS DES TRANSISTORS CIRCULAIRES REALISES AU LMEN

Les transistors mesurés pour cette étude sont des transistors 'bottom-contact' avec grille commune basse (Figure 73). Le semi-conducteur organique est du P3HT déposé par goutte ou par étalement sur la surface. L'isolant est constitué d'une couche de SiO<sub>2</sub> (épaisseur de 115 nm), le silicium dopé sert de substrat. Les contacts sont en or sur une couche d'accrochage en titane.

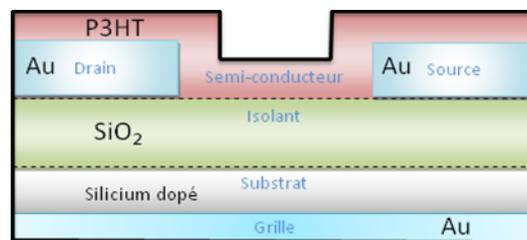


Figure 73 Schéma de la structure du dispositif

La géométrie circulaire des électrodes est représentée sur les Figure 74 et Figure 75. Elle a été privilégiée car la source, contact extérieur, absorbe les fuites de grille et les défauts d'isolation entre composants, et isole ainsi l'électrode de drain qui ne collecte que les porteurs injectés par la source. Ainsi le courant  $I_D$  mesuré est exempt de toute contribution des courants de fuite et donc parfaitement exploitable, comme on le verra plus loin.

Cette géométrie ne sera bien évidemment pas utilisée pour la conception de circuits.

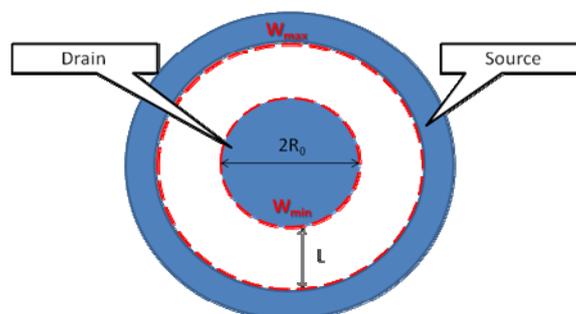


Figure 74 Schéma du motif de transistor

Nous avons choisi  $R_0=159,15 \mu m$  de sorte que  $W_{min}=2 \pi R_0=1000 \mu m$ .

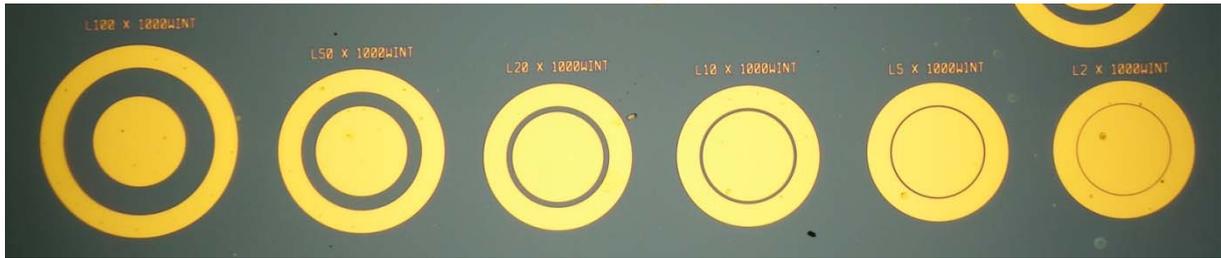


Figure 75 Photo des transistors circulaires dont la longueur de canal est de  $100\mu\text{m}$   $50\mu\text{m}$   $20\mu\text{m}$   $10\mu\text{m}$   $5\mu\text{m}$   $2\mu\text{m}$  (de gauche à droite)

Nous observons que la largeur du canal  $W(y)$  va dépendre de la position  $y$  donc en reprenant l'équation  $I(y) = qn(y) \times dV(y)$ , nous allons pouvoir écrire que :

$$\text{Équation 65} \quad I_{DS} dy = W(y) \mu C_i [V_G - V(y) - U_T] dV(y)$$

En intégrant de part et d'autre, nous obtenons :

$$\text{Équation 66} \quad \int_0^L \frac{I_{DS}}{W(y)} dy = \int_{V_{GS}}^{V_{DS}} \mu C_i [V_G - V(y) - U_T] dV(y)$$

avec  $W(y) = 2\pi(R_0 + y)$ . On a alors :

$$\text{Équation 67} \quad \int_0^L \frac{I_{DS}}{2\pi(R_0 + y)} dy = \frac{I_{DS}}{2\pi} \int_0^L \frac{1}{(R_0 + y)} dy = I_{DS} \frac{\ln(1 + L/R_0)}{2\pi}$$

Ce qui implique en considérant  $\mu$  constante que

$$\text{Équation 68} \quad I_{DS} = - \frac{2\pi}{\ln(1 + L/R_0)} \mu C_i \left[ (U_{GS1} - U_T) U_{DS1} - \frac{U_{DS1}^2}{2} \right]$$

Nous pouvons réécrire cette équation sous une forme plus classique de la façon suivante :

$$\text{Équation 69} \quad I_{DS} = - \frac{W_{eff}}{L} \mu C_i \left[ (U_{GS1} - U_T) U_{DS1} - \frac{U_{DS1}^2}{2} \right]$$

Avec  $W_{eff} = \frac{2\pi L}{\ln(1 + L/R_0)}$ . Les valeurs calculées pour les transistors circulaires de la Figure 75 sont reportées dans le Tableau 7.

On remarquera que, comme attendu, pour des longueurs de canal faibles la largeur du transistor est proche de 1mm puisque  $W_{eff} \approx W_{min} = 2\pi R_0$ . Plus précisément, pour des longueurs de grille inférieures à  $5\mu m$ , l'écart entre  $W_{min}$  et  $W_{eff}$  est de l'ordre de 1%, au-delà, l'écart peut être significatif (jusqu'à 30% pour  $L=100\mu m$ ). Il faut donc bien prendre en compte la valeur de  $W_{eff}$  calculée pour les extractions de paramètres.

L ( $\mu m$ )	$W_{min}$ ( $\mu m$ )	$W_{max}$ ( $\mu m$ )	$W_{eff}$ ( $\mu m$ )
2	1000	1012,5	1006,2
5	1000	1031,4	1015,6
10	1000	1062,8	1031,4
20	1000	1125,6	1061,6
50	1000	1314,1	1149,9
100	1000	1628,3	1288,7

Tableau 7 Valeurs des dimensions des transistors circulaires réalisés

Par ailleurs, l'intégration du membre de gauche dans l'Équation 66 est indépendante de celle du membre de droite : seule la largeur du canal du transistor est modifiée et n'affecte pas d'autres considérations comme les phénomènes d'injection ou une mobilité dépendante de  $V_G$ . De plus, le sens d'intégration n'affecte pas la largeur effective, et la source peut être prise indifféremment sur le contact intérieur ou extérieur.



## 6 ANNEXE : CALCUL ANALYTIQUE DE LA CHARGE

Cette annexe décrit le calcul analytique de la charge accumulée dans le canal à l'équilibre thermodynamique dans l'approximation de Boltzmann.

Pour un matériau semi-conducteur organique quelconque (intrinsèque ou extrinsèque), la charge  $Q_s$  en fonction de la chute de tension  $U_s$  est donnée par la relation suivante (Sze, 1981) :

$$\text{Équation 70} \quad Q_s(U_s) = -\text{sign}(U_s) \frac{\epsilon_s kT}{qL_D} F\left(U_s, \frac{n_0}{p_0}\right)$$

Avec  $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s kT}{2q^2 n_0}}$  la longueur de Debye et  $F\left(U_s, \frac{n_0}{p_0}\right)$  la fonction donnée par l'expression suivante :

$$\text{Équation 71} \quad F\left(U_s, \frac{n_0}{p_0}\right) = \left[ \left( \exp\left(-\frac{qU_s}{kT}\right) + \frac{qU_s}{kT} - 1 \right) + \frac{n_0}{p_0} \left( \exp\left(\frac{qU_s}{kT}\right) - \frac{qU_s}{kT} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Avec  $n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_{c0} - E_F}{kT}\right)$  et  $p_0 = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_{v0}}{kT}\right)$  qui correspondent respectivement à la concentration des électrons et des trous. L'indice 0 correspond à la valeur prise par les grandeurs dans la zone neutre du semi-conducteur organique.

Dans le cas d'un SC intrinsèque où  $N_c = N_v$ ,  $E_F = E_i = E_g/2$ , les expressions précédentes se simplifient alors et valent :

$$\text{Équation 72} \quad n_0 = p_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

$$\text{Équation 73} \quad F(U_s, 1) = \left[ \left( \exp\left(-\frac{qU_s}{kT}\right) + \exp\left(\frac{qU_s}{kT}\right) - 2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

La tension grille-canal  $U_{GC}$  est donnée en fonction de  $U_s$ , de la chute de tension dans l'isolant  $U_i$  et de la tension de bandes plates  $U_{FB}$  par la relation suivante :

Équation 74

$$U_{CC} = U_s + U_t + U_{FB}$$

Avec  $U_t = -\frac{Q_s}{C_t}$  et  $U_{FB} = W_m - W_s$  où  $W_m$  et  $W_s = \chi_s + \frac{E_s}{2}$  sont respectivement les travaux de sortie du conducteur et du semi-conducteur organique, et  $\chi_s$  son affinité.



## BIBLIOGRAPHIE



## 7 BIBLIOGRAPHIE

- Alam, M. A., & al. (1997). A two-dimensional simulation of organic transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 44, 1332.
- Arkhipov, Emelianova, Tak, & Bäessler. (1998). Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. *Journal Of Applied Physics*, 84 (2).
- Arkhipov, V. I., & al. (1999). Current injection from a metal to a disordered hopping system. *Physical Review B*, 59, 7514.
- Attias, A.-J. (2002). Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. *Techniques de l'Ingénieur*, E1862.
- Baldo, M. A., & al. (2001). Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors. *Physical Review B*, 64, 085201.
- Baranovski, S. (2006). *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*. Wiley.
- Barret, M. (2007). *Impression par jet de matière de transistors organiques sur support souple*. Thèse de doctorat, ENSM Saint Etienne.
- Belkhir, & Simonetti. (2005). Résistances de contact et contacts Schottky dans les transistors organiques. *Batna CISE'05*. Batna.
- Blakemore. (1982). Approximations for Fermi-Dirac integrals, especially the function  $F_{1/2}(n)$  used to describe electron density in a semiconductor. *Solid State Electronics*, 25 (11), pp. 1067-1076.
- Bolognesi, A., & al. (2002). Influence of carrier mobility and contact barrier height on the electrical characteristics of organic transistors. *Applied Physics Letters*, 81, 4646.
- Braun, D. (2003). Electronic injection and conduction processes for polymer devices. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 2622.
- Brown, A. (1997). Field-effect transistors made from solution processed organic semiconductors. *Synthetic Metals* 88, 44.
- Brütting, W. (2005). *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH.
- Bürgi, Richards, Friend, & Sirringhaus. (2003). Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 94 (9), pp. 6129-6137.
- Campbell, I. H., & al. (1998). The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 72, 1863.
- CERIG. (s.d.). Récupéré sur Cellule de veille technologique de Pagora:  
<http://cerig.efpg.inpg.fr/accueil.htm>
- Chabinyk, M. L., Lu, J.-P., & Street, R. A. (2004). Short channel effects in regioregular poly(thiophene) thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 96.
- Chua, L.-L., Zaumsei, J., Chang, J.-F., Eric, C.-W. O., Peter, K.-H. H., Henning, S., et al. (2005). General observation of n-type field effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434, pp. 194-199.
- Conwell, E. M. (1956). Impurity Band Conduction in Germanium and Silicon. *Physical Review*, 103 (1), pp. 51-61.
- Cost Effective Equipement. (s.d.). Spin Coating Theory.
- Crone, B. K., Dodabalapur, A., & al. (2001). Design and fabrication of organic complementary circuits. *Journal of Applied Physics*, 89 (9), pp. 5125-5132.
- Destruel, P., & Seguy, I. (2004). Les cellules photovoltaïques organiques. *Techniques de l'Ingénieur*, RE25.
- Dimitrakopoulos, M. (2001). Organic thin-film transistors: a review of recent advances. *IBM Journal of Research and Development*, 45 (1), 11.

Dinelli, F., & al. (2004). Spatially Correlated Charge Transport in Organic Thin Film Transistors. *Physical Review Letters*, 92, 116802.

Emin, D., & Holstein, T. (1976). Adiabatic Theory of an Electron in a Deformable Continuum. *Physical Review Letters*, 36 (323).

Facchetti, A., Yoon, M.-H., & Marks, T. (2005). Gate Dielectrics for Organic Field Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electric. *Advanced Material* (17), 1705-1725.

Fadlallah, Benzarti, & Billiot. (2006). Modeling and characterization of organic thin film transistors for circuit design. *Journal of Applied Physics*, 99 (104504).

Foster, K. R. (2007, mars). *RFID inside*. Récupéré sur IEEE Spectrum: <http://spectrum.ieee.org/mar07/4939>

Gao, J. &. (2007). Thickness dependence of mobility in CuPc thin film on amorphous SiO<sub>2</sub> substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 5666-5669.

Geens, W., & al. (2002). Dependence of field-effect hole mobility of PPV-based polymer films on the spin-casting solvent. *Organic Electronics*, 3, 105-110.

Giraudet, L., & al. (2006). Spin-coated conductive polymer film resistivity measurement using the TLM method. *Synthetic Metals*, 156, 838.

Gundlach, D. J., & al. (2006). An experimental study of contact effects in organic thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 100, 024509.

Haddock, J. N., & al. (2006). A Comprehensive Study of Short Channel Effects in Organic Field-effect Transistors. *Organic Electronics*, 7, 45.

Hadziioannou, G. H. (2000). *Semiconducting polymers : Chemistry, physics and engineering*. Wiley-VCH.

Hamadani, & Natelson. (2005). Nonlinear charge injection in organic field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 97 (064508).

Hoffman. (2004). ZnO-channel thin-film transistors: Channel mobility. *Journal of Applied Physics*, 95 (10), 5813–5819.

Hong, K., & al. (2008). Lower hole-injection barrier between pentacene and a 1-hexadecanethiol-modified gold substrate with a lowered work function. *Organic Electronics*, 9, 21-29.

Horowitz, & al. (2001). Grain size dependent mobility in polycrystalline organic field-effect transistors. *Synthetic Metals*, 122, 185.

Horowitz, & Delannoy. (1991). An analytical model for organic-based thin film transistor. *Journal of Applied Physics*, 75, pp. 469-475.

Horowitz, G. (2004). *Electrol'04*.

Horowitz, G., & al. (2004). Extracting parameters from the current-voltage characteristics of organic field-effect transistors. *Advanced Functional Materials*, 14, 1069.

Horowitz, G., & al. (1999). Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 85, 3202.

Horowitz, G., & al. (2004). Organic Thin Film Transistors: From Theory to Real Devices. *Journal of Materials Research*, 19 (7), 1946-1962.

Horowitz, G., & al. (2000). Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 87, 4456.

Ishii, H., & al. (1999). Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic metal and organic organic interfaces. *Advanced Materials*, 11, 605.

Kaji, T., & al. (2008). Origin of Carrier Types in Intrinsic Organic Semiconductors. *Advanced Materials*, 20, 2084.

Karl, N. (2003). Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 133-134, 649.

Klauk, H. (2006). *Organic Electronics*. Wiley-VCH.

Knipp, Benor, Wagner, & Muck. (2007). Influence of impurities and structural properties on the device stability of pentacene thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 101 (4).

Koehler, M., & al. (2008). Resolving the contact voltage dilemma in organic field effect transistors. *Physical Review B*, 78, 153312.

Koehler, M., & al. (2004). Space-charge and trap-filling effects in organic thin film field-effect transistors. *Physical Review B*, 70, 045314.

Lee, S., Koo, B., Shin, J., Lee, E., & Park, H. (2006). Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance. *Applied Physics Letter*, 88 (16).

Li, T., & al. (2003). Investigation of bottom-contact organic field effect transistors by two-dimensional device modeling. *Applied Physics Letters*, 93, 4017–4022.

Lim, E., & al. (2008). Investigation of space charge at pentacene/Au interface with UV/ozone treatment by a near-field microwave microprobe. *Thin Solid Films*, 516, 2573-2576.

Lim, E., & al. (2006). Maxwell-Wagner model analysis for the capacitance-voltage characteristics of pentacene field effect transistor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, 3712.

Marinov, O., & al. (2004). Variable current transport in polymer thin film transistors. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 22, 755.

Marinov, O., Deen, M. J., & Iniguez, B. (2005). Charge transport in organic and polymer thin-film transistors: Recent issues. *Proc. Inst. Electr. Eng.—Circuits Devices Systems*, 152 (3), 189–209.

Mathieu, H. *Physique des semi-conducteurs et des composats électroniques*. Dunod.

Meijer. (2003). Scaling behavior and parasitic series resistance in disordered organic field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 82 (25), pp. 4576-4578.

Miller, A., & Abrahams, E. (1960). Impurity Conduction at Low Concentrations. *Physical Review*, 120 (3), pp. 745-755.

Moore, G. (1965). Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38 (8), p. 114.

Mott, N. F. (1956). On The Transition to Metallic Conduction in Semiconductors. *Canadian Journal of Physics*, 34 (12A), pp. 1356-1368.

Necliudov, & Shur. (2000). Modeling of organic thin film transistors of different designs. *Journal of Applied Physics*, 88 (11), pp. 6594-6597.

Necliudov, Shur, Gundlach, & Jackson. (2003). Contact resistance extraction in pentacene thin film transistors. *Solid-State Electronics*, 47, pp. 259-262.

Nichols, Gundlach, & Jackson. (2003). Potential imaging of pentacene organic thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 83 (12), pp. 2366-2368.

Nomoto, K., & al. (2005). A High-Performance Short-Channel Bottom-Contact OTFT and Its Application to AM-TN-LCD. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 52, 1519.

Ogawa, S., & al. (2005). Displacement current measurement as a tool to characterize organic field effect transistors. *Synthetic Metals*, 153, 253.

Ohnuki, H., & al. (2008). Effects of interfacial modification on the performance of an organic transistor based on TCNQ LB films. *Thin Solid Films*, 516, 2747-2752.

Organic Electronics Association. (2007). *A Roadmap for Organic Electronics Applications*.

Palermo, V., & al. (2006). Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy. *Advanced Materials*, 18, 145–164.

Panzer, M. J., & al. (2006). High Carrier Density and Metallic Conductivity in Poly(3-hexylthiophene) Achieved by Electrostatic Charge Injection. *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1051.

Pasveer, W. F., & al. (2005). Unified Description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers. *Physical Review Letters*, 94, 206601.

Peierls, R. E. (1956). *Quantum Theory of Solids*. London: Oxford University Press.

Plastic Logic. (s.d.). Récupéré sur [www.plasticlogic.com](http://www.plasticlogic.com)

Podzorov, & al. (2003, october). Single-crystal organic field effect transistors with the hole mobility  $\sim 8 \text{ cm}^2/\text{V s}$ . *Applied Physics Letters*, 83 (17).

Polymer Vision. (s.d.). Récupéré sur [www.polymervision.com](http://www.polymervision.com)

Porzio, W., & al. (2005). Fluorenone-thiophene derivate for organic field effect transistors: a combined structural, morphological and electrical study. *Thin Solid Films*, 492, 212-220.

Preezant, Y., & al. (2002). Amorphous organic devices – degenerate semiconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14, 9913.

- Puntambekar, K. P., & al. (2003). Surface potential profiling and contact resistance measurements on operating pentacene thin-film transistors by Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, *83*, 5539.
- Richards, T., & al. (2008). Bias-stress induced contact and channel degradation in staggered and coplanar organic field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, *92*, 023512.
- Schön, J. (2001). New Phenomena in High Mobility Organic Semiconductors. *phys. stat. sol.*, *226 (b)* (2), 257-270.
- Scott, J. C. (2003). Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices. *Journal Vacuum Science Technology A*, *21*, 521.
- Scott, J. C., & al. (1999). Charge injection and recombination at the metal-organic interface. *Chemical Physics Letters*, *299*, 115.
- Shen, Y., & al. (2001). Mobility-dependent charge injection into an organic semiconductor. *Physical Review Letters*, *86*, 3867.
- Shur, M., & Hack, M. (1984). Physic of amorphous silicon based alloy field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, *55* (10), 3831-3842.
- Simonetti, O., & al. (2007). Influence of the channel carrier distribution on injection in bottom contact OFET characteristics. *International Conference on Organic Electronics*. Eindhoven.
- Smits, E., & al. (2007). Unified description of potential profiles and electrical transport in unipolar organic field-effect transistors. *Physical Review B*, *76*, 125202.
- Sol-Gel Gateway. (2000). Wet Coating Technologies for Glass. Allemagne.
- Somark Innovations. (s.d.). Récupéré sur <http://www.somarkinnovations.com/>
- Street, R. A., & al. (2002). Contact effects in polymer transistors. *Applied Physics Letters*, *81*, 2887.
- Sze. (1981). *Physics of Semiconductor Devices*. Editions John Wiley and Sons.
- Tanase, C., & al., e. (2003). Local charge carrier mobility in disordered organic field-effect transistors. *Organic Electronics*, *4*, 33.
- Tessler Y., R. N. (2001). Structures of polymer field-effect transistor : Experimental and numerical analyses. *Applied Physics Letters*, *80* (1).
- Torsi, L., & al. (2001). Organic thin film transistors : from active materials to novel applications. *solid-state electronics*, *45*, pp. 1479-1485.
- Tsukagoshi, & al. (2006). Nano-scale interface controls for future plastic transistors. *Science and Technology of Advanced Materials*, *17*, 231.
- Verilhac, J.-M. (2006). *Transistors organiques à base de dérivés du polythiophène - Effets de la structure moléculaire et supramoléculaire*. Thèse de doctorat, INP de Grenoble.
- Vissenberg, M. C., & al. (1998). Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Physical Review B*, *57*, 12964.
- Wang, G., & al. (2003). Increased mobility from regioregular poly(3- hexylthiophene) field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, *93*, 6137.
- Wikipédia - Rasoir d'Occam. (s.d.). Récupéré sur Wikipédia: [http://fr.wikipedia.org/wiki/Rasoir\\_d%27Occam](http://fr.wikipedia.org/wiki/Rasoir_d%27Occam)

# LE NOUVEAU CHAPITRE DE LA THESE



## 8 LE NOUVEAU CHAPITRE DE LA THESE

### INTRODUCTION

Les transistors organiques (OFET, Organic Film Effect Transistors) sont les composants principaux qui permettent l'existence de l'électronique flexible. Ils ont des performances médiocres mais l'intérêt majeur d'utiliser ces OFET réside dans leur bas coût de production potentiel, leur flexibilité ainsi que la large étendue des applications (écran, éclairage, étiquettes RFID). Pour bien comprendre le comportement de ces transistors et améliorer leurs performances, il est alors utile de travailler sur leur modélisation.

### 8.1 ENJEUX DU PROJET

L'électronique organique repose sur l'utilisation de matériaux dont la chimie est basée sur un squelette de carbone et d'hydrogène. Il y a des matériaux organiques possédant des caractéristiques électriques (conducteur, semi-conducteur, isolant et électroluminescent). De nombreux chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'électronique organique car elle a de nombreux atouts notamment le fait que le support de fabrication peut être flexible tel le papier ou le plastique et a alors un fort potentiel économique.

Il faut rappeler que l'électronique organique ne remplacera jamais l'électronique silicium à cause de ses performances limitées. Les limitations sont dues à deux facteurs principaux :

les matériaux utilisés qui possèdent des mobilités faibles. La mobilité est la capacité qu'a un porteur de charge à se mouvoir dans un champ électrique et s'exprime par le rapport entre la vitesse de ce porteur et le champ électrique qui le met en mouvement.

l'efficacité d'injection des charges dans ces matériaux.

Toutefois, plusieurs applications peuvent être dédiées à l'électronique organique. Notamment, un domaine qui est déjà bien mature celui de l'éclairage et des écrans à base de diodes électroluminescentes organiques. On trouve déjà dans le commerce de petits appareils dotés de ces écrans. D'une manière plus prospective, on peut penser aussi à une application à la traçabilité grâce aux étiquettes intelligentes, les étiquettes RFID (Radio Frequency IDentification). L'étiquette RFID est un procédé technique utilisée pour reconnaître à plus ou moins grande distance un corps porteur d'une étiquette capable d'émettre des données en utilisant des ondes radio. Les étiquettes RFID se rangent dans la catégorie des technologies d'identification automatique, au même titre que les codes-barres. On peut fabriquer les composants organiques à partir des méthodes traditionnelles du silicium. Mais dans le souci de rester dans une grande rentabilité on va préférer des méthodes telles que l'impression. Notre équipe développe la méthode d'impression jet d'encre.

L'objectif de ma thèse est la modélisation physique du comportement électrique des OFET. On doit pouvoir prédire le comportement de transistors organiques de configurations variées. Ainsi ma thèse permettra à l'équipe d'avoir un logiciel de simulation ouvert et évolutif.

## **8.2 GESTION DE PROJET**

### **8.2.1 ESTIMATION DES FACTEURS RISQUE ET REUSSITE**

J'ai réalisé mon stage de DEA au sein de cette même équipe la première année où elle a décidé de réorienter sa thématique de recherche. Cela m'a permis de faire un premier travail sur l'état de l'art de cette nouvelle électronique et de la nouvelle génération de composants plastiques. A l'issue de ce stage, j'ai continué sur ce sujet malgré le fait que j'avais un profil d'informaticienne industrielle et que j'avais des lacunes en physique des composants. Toutefois, je trouvais le sujet innovant. Le fait aussi qu'il soit orienté vers une application industrielle était pour moi un atout. De plus, je démarrais avec toute l'équipe cette activité, ceci a aussi influencé mon choix. Effectivement, c'était un véritable défi qu'on se lançait sachant qu'on partait de zéro, qu'il nous fallait de gros investissements dans l'achat de matériel pour le développement et la fabrication des composants.

Nous sommes complètement novices dans ce domaine, moi plus particulièrement compte tenu de ma formation. Mais à force de travail, de veille technologique, de prospection dans les travaux publiés, de formations et avec les connaissances, l'expérience des différents acteurs, nous avançons dans notre démarche scientifique. Des réunions au sein de l'équipe sont organisées lors des plus grandes étapes du projet. Nous travaillons sur le principe de la concertation constante. Des réunions sont alors spontanément organisées avec les divers membres qui contribuent au succès du projet.

Plusieurs d'entre nous ont participé à l'école PASCO (Physique Autour des Semi-Conducteurs Organiques) où, sous formes de cours magistraux, de tables rondes, nous avons pu approfondir nos connaissances de base nécessaires à la compréhension des propriétés des semi-conducteurs organiques, de prendre conscience des problèmes tant technologiques que fondamentaux liés à l'association des matériaux au sein d'un dispositif et d'acquérir des nouveaux concepts développés dans des sujets voisins. Cette école a aussi eu comme effet bénéfique le renforcement des liens entre les membres de la communauté de l'électronique organique.

Etant monitrice, je gère ma thèse en parallèle à mon enseignement et à des formations organisées par le CIES Sorbonne à Paris.

Le projet regroupe trois personnes, un professeur, un maître de conférences et moi-même. Les moyens techniques mis à ma disposition sont un ordinateur performant pour travailler avec deux logiciels de programmation : Builder C++ et Matlab. J'ai aussi accès au réseau Internet et Intranet avec les publications en ligne. Par ailleurs, diverses publications sont disponibles en version papier ainsi que des livres sont là comme moyens scientifiques en plus des connaissances et des compétences des membres de l'équipe.

## 8.2.2 DEPENSES RELATIVES AU PROJET

Personne affectée	Temps passé	Source de Financement	Salaire (k€)
Doctorant	36 mois	Etat - Allocation	50
		Etat - Monitorat	12
Professeur (Directeur de thèse)	3 mois	Etat	9
Maître de	3 mois	Etat	7

Conférences (Co-encadrant)			
Total			78

Autres dépenses	Source de Financement	Montant (k€)
Matériels	Equipe	1
Formations - Conférences	Ecole Doctorale	1
	Equipe	1
	Etat	Anglais + management
Coût d'infrastructure	Etat	50
Total		53

Mon projet vaut alors plus de 130 k€ et on se rend compte que les plus grandes dépenses concernent les ressources humaines, chose à laquelle à première vue on n'y prête pas trop attention.

### 8.3 COMPETENCES ACQUISES

L'étude des transistors organiques est pluridisciplinaire. Elle recoupe le domaine de l'électronique, la physique des matériaux, la chimie organique et celui de la technologie. J'ai dû aussi consolider mes connaissances en programmation informatique étant donné que j'utilise le langage C et que je travaille avec l'interface Matlab pour mon modèle numérique.

En dehors de mon travail de thèse, grâce à mes enseignements j'ai pu acquérir des connaissances en capteurs, en langage Unix et en microprocesseur. Il a fallu en premier lieu apporter une grande quantité de travail, de préparation pour approfondir mes connaissances dans chacun des domaines car je devais être capable de répondre aux interrogations des étudiants mais aussi anticiper les questions et les points qui leur poseraient problèmes.

J'ai dû aussi chercher à me renseigner sur les modalités de contrôle de connaissance, sur le parcours universitaire car je devais être capable de répondre à d'éventuelles questions, pour cela il a fallu apprendre à s'adresser au bon interlocuteur pour éviter de perdre trop de temps et avoir la bonne information.

La gestion de conflit est aussi une notion qu'on acquiert car, comme partout, il y a des règles. Par conséquent, il faut d'une part les connaître et d'autre part apprendre à les appliquer sans rentrer dans la confrontation.

Enfin, j'ai dû m'habituer à utiliser les nouvelles technologies de l'information et de communication mises à disposition par l'Université de Reims grâce à un « bureau virtuel » que chaque étudiant et enseignant possède. Ainsi, grâce à Internet et cette interface, il est par exemple plus facile d'envoyer des courriers électroniques de masse afin de tenir les étudiants informés des actualités du module où j'intervenais. Des documents pédagogiques peuvent aussi être mis en ligne à la disposition de nos étudiants.

Je me suis aussi investie dans le perfectionnement de mon anglais, en suivant des cours et des formations intensives durant mes trois années de thèse et en passant le TOEIC auquel j'ai obtenu 875 points.

Par ailleurs, j'ai participé à une formation de communication et de management où il nous a été présenté les différents outils afin de conduire au mieux un projet.

L'Ecole Doctorale m'a aussi permise de suivre les Doctoriales où nous avons mené un projet de création d'entreprise innovante, suivi de formations de préparation à l'après - thèse.

Mon enseignement et des formations théâtrales m'ont permis d'être plus à l'aise à l'oral devant un public et de gérer au mieux des situations de conflit.

J'aime bien planifier mes activités car j'ai beaucoup de choses en parallèles entre mes recherches, mes enseignements, mes formations du monitorat mais aussi mes formations au sein même de l'Université, j'ai peur d'être vite dépassée. Alors, j'essaie à chaque fois de placer mes priorités, par exemple avec l'enseignement, je m'y prends toujours à l'avance au lieu de laisser traîner la correction des copies, la préparation des TP. Je me bloque des créneaux pour en être libérée le plus rapidement possible et ne plus y penser par la suite. Aussi ça permet de se rendre compte plus tôt d'un quelconque problème notamment administratif.

## 8.4 PERSPECTIVES PROFESSIONNELLES

Le cadre dans lequel se situent mes recherches est le domaine de l'électronique organique bas coût qui peut bouleverser le domaine des petits appareils électroniques portables mais aussi la traçabilité des produits.

Le projet a démarré dans le laboratoire du CReSTIC et je terminerai ce projet dans le Laboratoire de Microscopies et d'Etude de Nanostructures dans le cadre d'un changement de contrat quadriennal. Ma thèse a un impact essentiellement à l'échelle de l'équipe. J'aurai pu acquérir diverses compétences durant ces trois années aussi bien dans le domaine scientifique de la physique de composants, de la programmation informatique mais aussi de l'enseignement, de la connaissance de l'Université en tant qu'Institution et de la langue anglaise.

Mon objectif premier est d'avoir ma qualification aux fonctions de maître de conférences. Ensuite, j'ai bien conscience qu'il est de plus en plus difficile d'obtenir un poste d'enseignant chercheur à l'Université. Par conséquent, je dirige aussi ma recherche vers le secteur privé pour intervenir dans un projet d'innovation et animer une équipe aux compétences multiples.

Il faut aussi noter que mon expérience d'enseignement m'a énormément apporté tout au long du déroulement de ma thèse. Aussi l'enseignement dans le secondaire et la formation dans le privé sont des perspectives que j'envisage.

Je m'oriente dans un premier temps à la recherche des projets liés à l'élaboration de programme, voire de logiciel dans le département de ressources humaines des entreprises afin de notamment de prendre en compte la valeur principale d'un projet et la ressource la plus chère : la personne.

Une autre idée peut aussi m'intéresser, à savoir travailler sur la construction de plateforme de formation à distance, de e-learning. Il s'agit d'un domaine qui a déjà fait ses preuves Outre Atlantique et qui commence timidement à s'installer en France.

En tout cas, lié l'enseignement, les relations sociales et humaines en informatique sont l'idéal pour mon profil et je souhaite me donner tous les moyens afin d'y parvenir.