



**HAL**  
open science

# Physique du transistor organique : Etude de l'injection et du transport de charge

Olivier Simonetti

► **To cite this version:**

Olivier Simonetti. Physique du transistor organique : Etude de l'injection et du transport de charge. Electronique. Université de Reims - Champagne Ardenne, 2017. tel-02015166

**HAL Id: tel-02015166**

**<https://hal.univ-reims.fr/tel-02015166v1>**

Submitted on 12 Feb 2019

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

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

# PHYSIQUE DU TRANSISTOR ORGANIQUE

## Etude de l'injection et du transport de charge

Olivier Simonetti

Soutenance : 14/03/2017

Jury

- Prof. Tayeb Mohammed-Brahim – Université de Rennes 1 – Rapporteur
- DR CNRS Lionel Hirsch – Laboratoire IMS Bordeaux – ENSCBP – INP – Rapporteur
- Dr. Laurent Nony – IM2NP – Marseille – Rapporteur
- Prof. Bernard Ratier – Université de Limoges – XLIM – Examineur
- Prof. Yvan Bonnassieux – Ecole Polytechnique – LPICM – Examineur
- Prof. Louis Giraudet – Université de Reims Champagne Ardenne – LRN – Examineur et garant HDR

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

LRN – EA 4682



UFR des Sciences Exactes et Naturelles

Reims - France



# Avant-propos

Ce manuscrit d'habilitation à diriger des recherches résume mes activités de recherches et d'enseignement entreprises à l'Université de Reims Champagne Ardenne depuis plus de 15 ans.

Les recherches dans lesquelles je me suis investies ont été menées en équipe et les résultats obtenus sont donc le fruit d'un travail collaboratif mené avec un certain nombre de personnes ; collègues, post-doctorants et étudiants, avec qui j'ai, ou avec qui j'ai eu, le plaisir de travailler. Je tiens donc ici à les remercier tous.

Le document présent est constitué principalement d'un résumé de mes activités de recherche : résumé succinct de mes travaux de thèse autour du transistor MOS « silicium » et résumé plus détaillé de mes travaux autour du transistor organique. Mes activités d'enseignement ainsi que d'autres activités professionnelles annexes sont détaillées en fin de documents.

Le texte est émaillé de références bibliographiques listées en fin de document, celles numérotées (par exemple [1] ou [896201]) font références à des travaux dans lesquels j'interviens ou je suis intervenu, et celles alphanumériques (par exemple [BRA\_S\_D14]) font références à des travaux auxquels je me réfère.





# Table des matières

ACTIVITES DE RECHERCHE.....	1
<b>A. Etude du transistor MOS.....</b>	<b>3</b>
1. Contexte des activités autour du transistor MOS .....	3
2. Activités de recherche autour du transistor MOS .....	4
<b>B. Etude du transistor organique.....</b>	<b>9</b>
1. Contexte des activités autour du transistor organique.....	9
2. Activités de recherche autour du transistor organique .....	13
a) Introduction au transistor organique.....	13
b) Fabrication .....	14
(1) OTFT fabriqués au laboratoire.....	14
(2) Impression jet d'encre : Aspects « machine » .....	16
(3) Impression jet d'encre : Aspects « encre ».....	17
(4) Validation du procédé de fabrication par impression .....	18
c) Modélisation du transistor organique .....	19
(1) Introduction à la modélisation du transistor organique .....	19
(2) Physique des semi-conducteurs organiques .....	20
(a) Généralités .....	20
(b) Densité d'états .....	21
(c) Transport de charge .....	23
(d) Injection de charge.....	38
(3) Modélisation physique du transistor organique .....	46
(a) Caractéristiques I(V) du transistor.....	46
(b) Modèle analytique du transistor organique .....	47
(c) Méthode d'extraction de la mobilité et de la tension de seuil à partir du modèle analytique.....	49
(d) Modèle numérique du transistor organique.....	50
(4) Confrontations expérimentales.....	61
(5) Le logiciel de simulation en ligne.....	65
d) Caractérisations électriques.....	67
(1) Mesures courant-tension / méthode TLM .....	67
(2) Mesures par Kelvin Probe Force Microscopy .....	69
(a) Pourquoi développer la technique de mesure KPFM ? .....	70
(b) Principe de la mesure KPFM .....	71
(c) Etudes des contacts et du transport dans les OTFT par KPFM.....	81
(d) Quelques résultats .....	83
<b>C. Orientations futures des recherches.....</b>	<b>95</b>
<b>D. Références.....</b>	<b>101</b>
<b>E. Responsabilités scientifiques .....</b>	<b>105</b>
1. Responsabilités scientifiques principales .....	105
2. Autres activités scientifiques.....	106
3. Collaborations .....	106

ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT .....	109
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES.....	111
CV SYNTHETIQUE .....	119

## ACTIVITES DE RECHERCHE

---

Mes activités de recherche depuis mon doctorat sont menées dans les domaines de la microélectronique, de la physique du composant et depuis plus de 10 ans de l'électronique organique. Mon doctorat, obtenu en 2001, portait sur la caractérisation et la modélisation de transistor MOS silicium à effet de champ (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor MOSFET). Depuis 2004, mes recherches portent principalement sur l'étude du transistor organique à effet de champ (Organic Field Effect Transistor, OFET, ou Organic Thin-Film Transistor, OTFT).

Mon équipe de recherche actuelle, pilotée par Louis Giraudet, effectue ses recherches au sein du Laboratoire de Recherche en Nanosciences (LRN), un laboratoire de physique, à l'Université de Reims Champagne Ardenne (URCA). Les projets de recherche principaux développés par notre équipe portent sur la fabrication, la caractérisation et la modélisation des OTFT.

Dans la présentation de mes activités de recherche je présenterai dans un premier temps mes travaux de thèse, portant sur le transistor MOS, pour ensuite développer plus en détail mes travaux sur le transistor organique.



## A. ETUDE DU TRANSISTOR MOS

Mes activités de recherche ont commencé durant mon doctorat et ont portées sur la modélisation et la caractérisation des composants MOS silicium. Je présente ici brièvement le bilan de cette période qui s'étend de l'année 1998 (1<sup>ère</sup> année de thèse) à 2004 (année de ma reconversion thématique à l'électronique organique).

Je décris dans cette partie le contexte dans lequel se sont déroulées mes activités de recherche autour des composants MOS.

### 1. Contexte des activités autour du transistor MOS

Depuis près de 60 ans, l'industrie de la microélectronique s'est lancée dans une course effrénée pour l'amélioration des technologies utilisées dans les domaines de l'informatique et des télécommunications. La technologie la plus utilisée, en particulier dans les outils informatiques, est la technologie silicium CMOS (Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor). L'usage massif des circuits intégrés logiques CMOS est dû à deux avantages majeurs : d'une part, le transistor MOSFET, composant de base de cette technologie, permet de très grandes densités d'intégration, et d'autre part, les circuits CMOS ont une très faible consommation statique. L'amélioration des performances des circuits CMOS passe par la miniaturisation des transistors. C'est pourquoi l'industrie du semi-conducteur cherche constamment à repousser les limites des dimensions du transistor MOS. Cette « course » aux performances suit la loi de Moore qui prévoit le doublement du nombre de transistors des microprocesseurs (et donc un accroissement des performances) tous les 2 ans en maintenant des coûts constants.

La miniaturisation des transistors s'accompagne de problèmes physiques qui modifient fortement leurs fonctionnements. L'accroissement du courant tunnel à travers l'oxyde de grille, même à faible polarisation, en est un. Pour étudier le comportement électrique (en capacité et en courant) des composants MOS à oxyde de grille ultra-mince (inférieur à 3nm à l'époque) une modélisation fine du comportement des porteurs est indispensable. Cela implique une prise en compte de la quantification des porteurs aux interfaces M (grille)/ O (oxyde) et S (substrat)/ O (oxyde) des structures MOS, ainsi qu'une compréhension des mécanismes de conduction tunnel à travers l'oxyde. La modélisation du comportement électrique ainsi que la caractérisation des structures MOS à oxyde ultra-mince ont constitué les thèmes principaux de mes travaux de thèse.

Historiquement, l'équipe dans laquelle j'ai fait ma thèse travaillait sur la fiabilité des composants MOS silicium. Durant ma thèse, et jusque septembre 2003, j'ai travaillé sur la modélisation, la caractérisation et la fiabilité des transistors MOS à oxydes de grille ultra-minces. Ces travaux étaient effectués dans le cadre du projet RMNT ULTIMOX (2000-2003) dans lequel intervenaient de grands groupes (le CEA LETI de Grenoble et ST Microelectronics de Crolles notamment) qui développaient les technologies CMOS devant aboutir aux nouvelles générations et qui fournissaient les échantillons qui servaient aux études menées par plusieurs équipes universitaires ou CNRS (IMEP de Grenoble, LPM de Lyon, IEMN de Lille, ISEM de Toulon, et le LAM de Reims, mon laboratoire de rattachement de l'époque).

Mes travaux sur les capacités MOS m'ont conduit à développer un modèle de comportement électrique couplé capacité-tension (C-V) et courant tunnel-tension (I-V) prenant en compte les effets quantiques dus au confinement des porteurs de charge dans le canal des transistors. L'objectif était d'extraire, à partir des mesures C-V et I-V faites sur les structures MOS, des paramètres physiques et technologiques tels que l'épaisseur d'oxyde ou les masses effectives des porteurs. Les travaux menés sur ce sujet ont donné lieu, outre ma thèse, à 4 publications [1] [2] [3] [4] et à 3 conférences [20] [21] [22].

La mise au point du modèle quantique m'a permis par la suite de m'impliquer dans des travaux sur la fiabilité des composants MOS. Ces études appliquées sur des structures MOS à oxydes de grille ultra-minces ont fait l'objet de 5 publications dans des revues internationales [5] [6] [7] [8] [9] et à 4 conférences internationales [23] [24] [25] [26].

Le paragraphe suivant décrit très succinctement le modèle couplé C-V et I-V développé durant ma thèse et les principaux résultats qui y sont associés.

## 2. Activités de recherche autour du transistor MOS

Les diminutions drastiques des dimensions des transistors et en particulier de la diminution de l'épaisseur de l'oxyde des structures MOS ne permet plus d'utiliser les modèles électriques usuels pour caractériser les nouvelles générations. Par exemple, l'extraction de l'épaisseur de l'oxyde de grille à partir des confrontations entre la mesure de capacité MOS et le modèle C-V dans son approximation « classique » n'est plus rigoureuse pour des épaisseurs d'oxyde de l'ordre de quelques nanomètres. Dans cette approximation, les porteurs de charge se comportent alors comme un gaz à trois dimensions (3D) alors qu'en réalité ils sont confinés dans la direction perpendiculaire à l'interface isolant/semi-conducteur et se comportent donc comme un gaz de particules à deux dimensions (2D). Le confinement des porteurs implique que les niveaux d'énergie qu'ils peuvent occuper dans cette direction sont quantifiés. Seule la résolution de l'équation de Schrödinger dans la direction du confinement permet le calcul de ces états d'énergie. Le calcul de la charge générée dans le semi-conducteur par l'application d'une tension de grille, préalable au calcul de la capacité de la structure MOS, nécessite une résolution numérique des équations de Schrödinger (Eq. 1) et de Poisson (Eq. 2). La résolution auto-cohérente de ces deux équations conduit au calcul de la répartition du potentiel  $V(x)$  et de la densité volumique de charge  $\rho(x)$  dans le semi-conducteur perpendiculairement à l'interface oxyde / semi-conducteur.

$$\text{Eq. 1} \quad \left( -\frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{d^2}{dx^2} + qV(x) \right) \varphi_{j,x}(x) = E_{j,x} \varphi_{j,x}(x)$$

Où  $m_j$  est la masse effective de la particule  $j$ ,  $E_{j,x}$  son énergie dans la direction perpendiculaire à la structure et  $\varphi_{j,x}(x)$  sa fonction d'onde.

$$\text{Eq. 2} \quad \frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s}$$

Avec

$$\text{Eq. 3} \quad \rho(x) = q(N_D^+(x) - N_A^-(x) + p(x) - n(x))$$

Où  $N_D^+(x)$  et  $N_A^-(x)$  sont les éventuelles dopants ionisés et  $p(x)$  et  $n(x)$  sont les porteurs libres (respectivement les trous et les électrons) dans le semi-conducteur.

La concentration totale d'un type de porteur, d'énergie  $E_j$  dans une sous-bande  $i$  (de minimum  $E_{i,j}$ ), va être donnée par le produit de la densité d'états à 2D et de la fonction de Fermi-Dirac. La concentration totale des porteurs de la sous-bande est obtenue en intégrant sur tous les niveaux d'énergie de cette sous-bande. Les différentes étapes du calcul sont illustrées par la Fig. 1. Le calcul conduit, donné ici pour des trous, à l'expression de la concentration suivante :

$$\text{Eq. 4} \quad p_{2D}(x) = \sum_{j=hh, lh} \frac{k_B T m_{dj}}{\pi \hbar^2} \sum_i \ln \left( 1 + \exp \left( \frac{E_{i,j} - E_F}{k_B T} \right) \right) \times |\varphi_{i,j}(x)|^2 + \frac{k_B T m_{dso}}{\pi \hbar^2} \sum_i \ln \left( 1 + \exp \left( \frac{(E_{i,so} - \Delta) - E_F}{k_B T} \right) \right) \times |\varphi_{i,so}(x)|^2$$

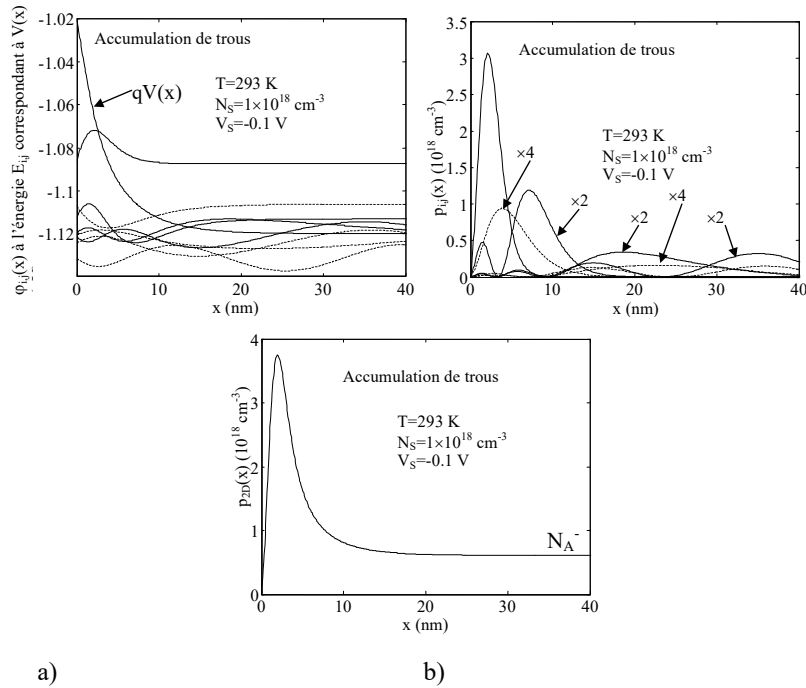


Fig. 1 Différentes étapes du calcul quantique permettant d'obtenir la densité des charges dans un puits de potentiel en accumulation. Les traits pleins représentent les trous lourds et les pointillés les trous légers. a) Puits de potentiel dans lequel sont représentées les fonctions d'onde à leurs énergies propres correspondantes. b) Densité des porteurs par sous-bande. c) Densité totale des porteurs.



Pour un potentiel de grille  $V_G$  donné, et après convergence du calcul des équations Schrödinger / Poisson l'intégration de la densité volumique de charge le long du semi-conducteur conduit à la charge générée  $Q_S$ .

A partir de la charge  $Q_S$  on calcule la capacité par unité de surface  $C_G$  de la structure MOS :

$$\text{Eq. 5} \quad \frac{1}{C_G} = \frac{1}{C_P} + \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_S}$$

Avec

$C_P = \left| \frac{dQ_P}{dV_P} \right|$  la capacité de la grille (du silicium polycristallin fortement dopé dans les transistors MOS avancés) et  $V_P$  la chute de tension dans la grille,  $C_{OX} = \frac{\epsilon_{OX}}{T_{OX}}$  la capacité de l'oxyde et  $C_S = \left| \frac{dQ_S}{dV_S} \right|$  la capacité du semi-conducteur et  $V_S$  la chute de tension dans le semi-conducteur. La répartition du potentiel le long de la structure est donnée par l'équation  $V_G = V_S - V_P + V_{FB} + V_{OX}$  où  $V_{FB}$  est la tension de bandes plates et  $V_{OX}$  la chute de potentiel aux bornes de l'oxyde qui est donnée par  $V_{OX} = -\frac{Q_S}{C_{OX}}$ .

L'extraction de l'épaisseur d'oxyde  $T_{OX}$  à partir des mesures C-V s'est avérée possible jusqu'à des épaisseurs de 1.5 nm. En dessous de cette valeur le courant tunnel devient trop important et les mesures C-V ne peuvent plus être considérées comme quasi-statique. Le modèle C-V présenté ci-dessus ne peut plus être utilisé. Il faut donc, pour caractériser les structures MOS avec des épaisseurs d'oxyde inférieures à 1.5 nm travailler avec les caractérisations I-V. Nous avons donc entrepris de modéliser le courant tunnel direct à travers l'oxyde de grille en prenant en compte le comportement physique des porteurs dans la grille de poly-silicium et dans le substrat. Ce modèle courant-tension a été établi dans l'approximation de la masse effective et prend en compte le comportement 2D des porteurs aux interfaces grille/isolant et semi-conducteur/isolant. Le modèle I-V est basé sur les notions de transparence tunnel et de fréquence d'impact.

La densité de courant tunnel élémentaire issue d'une sous-bande d'énergie  $i$  se calcule pour un potentiel de surface  $V_S$  donné. La Fig. 2 présente le cas d'une injection d'électrons à travers l'oxyde, depuis une sous-bande d'énergie située dans un puits de potentiel généré par l'application d'un potentiel de grille.

Pour un porteur de type  $j$ , la contribution  $dJ_{i,j}(E)$  à la densité de courant totale d'un intervalle élémentaire d'énergie situé dans une sous-bande d'énergie  $i$  est donnée par :

$$\text{Eq. 6} \quad dJ_{i,j}(E) = q g_j f_{i,j} g_{2D,j} f(E) T(E) dE$$

où  $f_{i,j}$  est la fréquence d'impact de la fonction d'onde du porteur à l'interface semi-conducteur / isolant,  $f(E)$  la fonction de Fermi-Dirac,  $g_{2D,j}$  la densité d'états à 2D, et  $T(E)$  la probabilité de transmission du porteur à travers l'oxyde. A noter que la probabilité de transmission d'un porteur dépend de la hauteur de barrière à franchir vu par ce porteur, de l'épaisseur tunnel et de sa masse effective dans l'oxyde.

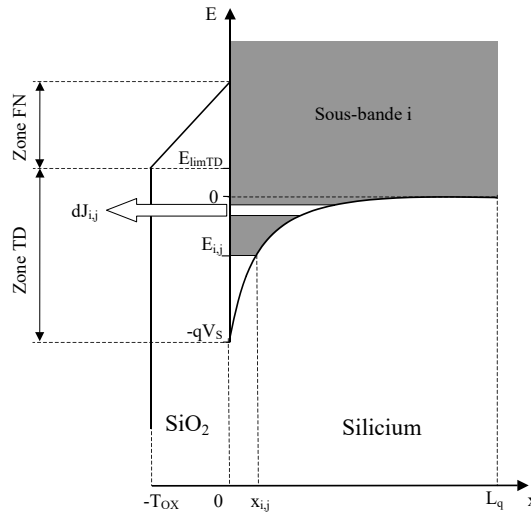


Fig. 2 Contribution élémentaire d'une sous bande d'énergie  $i$  au courant tunnel direct.

Pour le calcul de la densité de courant tunnel totale de grille on se place dans l'approximation WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) et on prend en compte la contribution du courant tunnel direct et du courant tunnel Fowler-Nordheim (à travers la barrière triangulaire). L'approximation WKB permet d'écrire la probabilité tunnel de façon analytique. La densité de courant pour une sous-bande donnée est fournie par :

$$\text{Eq. 7} \quad J_{i,j} = qg_j \frac{m_{d,j}}{\pi\hbar^2} f_{i,j} \left[ \int_{E_{i,j}}^{E_{\text{limTD}}} f(E) T_{TD}(E) dE + \int_{E_{\text{limTD}}}^{\infty} f(E) T_{FN}(E) dE \right]$$

Et la densité de courant totale  $J_G$  est obtenue en sommant les contributions de chaque sous-bande  $i$  et pour les différents types de porteurs  $j$  considérés :

$$\text{Eq. 8} \quad J_G = \sum_j \sum_i J_{i,j}$$

La confrontation entre les mesures C-V (jusqu'à des épaisseur de 1.5nm) et I-V des structures MOS à oxyde de grille ultra-mince du CEA LETI et de nos modèles nous ont permis de faire des caractérisations rigoureuses et d'extraire des épaisseurs d'oxyde avec une précision suffisante jusqu'à 1.2 nm. Les valeurs extraites des épaisseurs d'oxyde ont été comparées avec des mesures ellipsométriques. Les Fig. 3 a) et b) illustrent la confrontation entre le modèle et les mesures électriques.

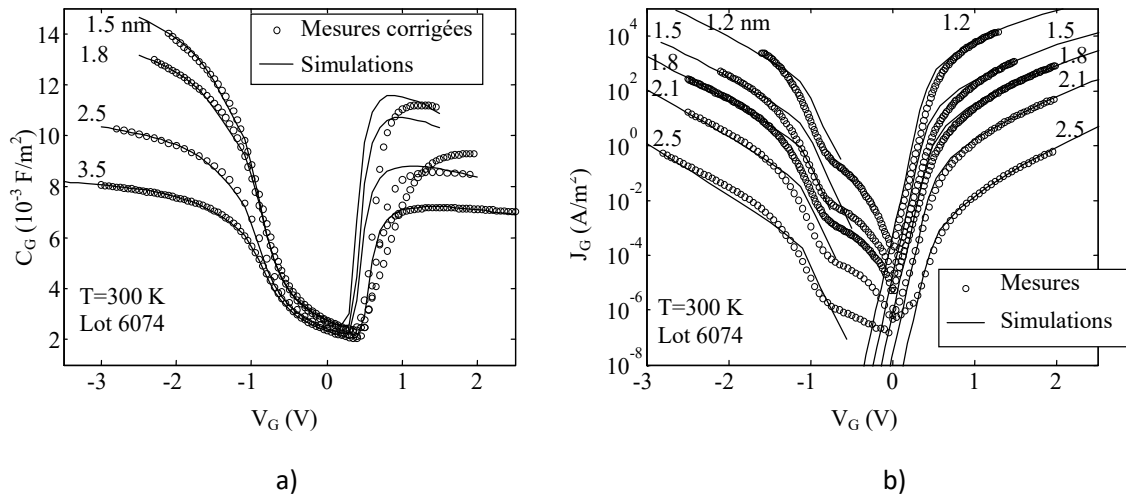


Fig. 3 Confrontation entre les mesures (symboles) et les simulations (traits pleins) effectuées sur des transistors NMOS du lot 6074 de différentes épaisseurs d'oxyde. a) Courbes C-V, et b) Courbes I-V.

L'étude présentée ici brièvement a permis de montrer les limites des techniques usuelles de contrôle des épaisseurs d'oxyde par la méthode C-V quand les épaisseurs deviennent très faibles. Elle a également permis de proposer un protocole d'extraction des paramètres (épaisseur d'oxyde et masses effectives) utilisant la comparaison du modèle quantique et des mesures couplées C-V et I-V. L'étude a permis l'évaluation des masses effectives des porteurs de charge dans l'isolant de grille (utile pour modéliser finement les transistors MOS à oxyde ultra-mince) et a mis en évidence leur corrélation avec l'épaisseur tunnel [22] (non présenté ici).

Cette étude est détaillée dans ma thèse et dans la référence [3].

## B. ÉTUDE DU TRANSISTOR ORGANIQUE

Je présente dans cette partie les recherches que je mène autour du transistor organique qui est, à l'heure actuelle, mon objet d'étude principale. Les recherches autour des OTFT ont débuté en 2004.

### 1. Contexte des activités autour du transistor organique

Je décris ici brièvement le contexte scientifique et industriel et le contexte plus local, à l'Université de Reims, du développement de l'électronique organique.

Certains matériaux organiques possèdent des caractéristiques électriques, optiques et mécaniques remarquables qui permettent d'envisager des applications dans le domaine de l'électronique [KOH\_A15]. La mise en œuvre des matériaux organiques pour fabriquer des composants et des circuits est appelée « électronique organique » ou encore « électronique plastique » [KLA\_H12]. Du point de vue électrique, on trouve des matériaux organiques ayant des propriétés semi-conductrices (dans lesquels on peut donc moduler le nombre de porteurs de charge), conductrices de type métallique, et isolantes. Les matériaux organiques semi-conducteurs peuvent par ailleurs posséder des propriétés électroluminescentes remarquables. On peut donc concevoir différents types de composants électroniques organiques : résistances, capacités, transistors à effet de champ (OTFT), diodes électroluminescentes (OLED, Organic Light-Emitting Diode), cellules solaires (OPV, Organic PhotoVoltaic) notamment. Du point de vue mécanique, les films constitués de ces molécules organiques peuvent être souples et déposés en film mince sur différents types de substrat (plastique, verre, textile, papier...). Les matériaux organiques peuvent être en général dissouts dans un solvant et déposés sous forme liquide. Cela ouvre la voie à des techniques de dépôt de type impression (comme par exemple l'impression jet d'encre (IJP Ink Jet Printing en anglais)) considérées comme potentiellement bas coût [FUK\_K16]. La contrainte d'une fabrication bas coût est imposée par les faibles performances électriques relevées jusqu'à maintenant dans ces matériaux. Les valeurs d'un paramètre, la mobilité des porteurs de charge, illustrent bien les performances électriques. Malgré l'augmentation croissante des valeurs de mobilités mesurées dans les matériaux organiques celle-ci restent cependant faibles (comparées à leurs homologues inorganiques) et ne permettent pas d'adresser des applications nécessitant des fréquences trop élevées.

Par ailleurs, les caractéristiques électroluminescentes de ces matériaux permettent la fabrication d'écrans plats de très bonnes qualités, grande surface, très bien résolus, lumineux et avec d'excellents contrastes. Les domaines des écrans et de l'éclairage à partir d'OLED est mature et de nombreux produits sont sur le marché.

Un certain nombre d'applications nécessitent encore des travaux importants de recherche et développement. Parmi ces applications les plus prometteuses et les plus souvent citées sont les panneaux solaires organiques, l'électronique de pilotage « back plane » des écrans plats utilisant des OTFT, les étiquettes « intelligentes » (RFID, Radio Frequency IDentification) et les capteurs. Le potentiel économique de ces applications est immense et justifie les moyens investis pour le développement de ces technologies (<http://www.oe-a.org/roadmap>).

Pour lever les différents verrous technologiques qui permettront de mettre sur le marché des circuits organiques, les recherches se poursuivent dans tous les domaines des sciences de l'ingénieur : physique des matériaux (études du transport et injection des charges, des phénomènes de génération recombinaison...), synthèse chimique des matériaux et technologie de fabrication (technique de dépôt, traitement des surfaces, etc).

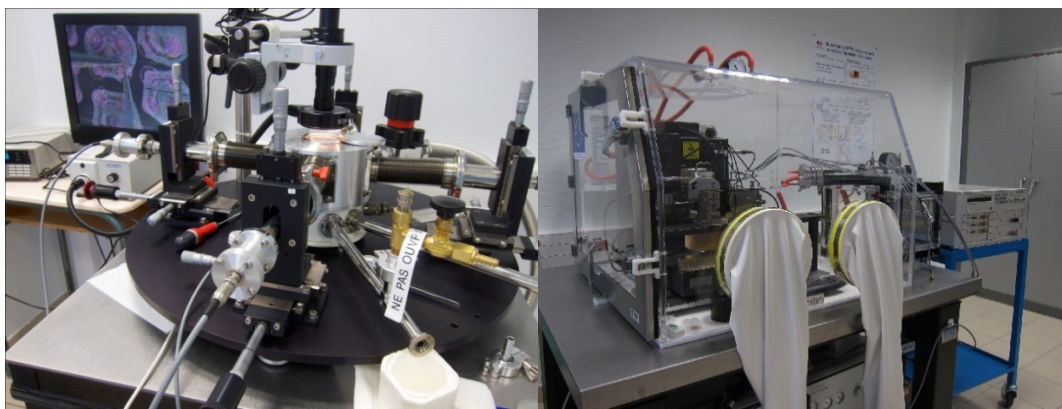
L'exposition très brève du contexte général de l'électronique organique montre que ce domaine de recherche est poussé par des perspectives économiques prometteuses et que les défis ne pourront être relevés qu'avec une approche multidisciplinaire.

Du point de vue du contexte local : Pour des raisons de restructuration et pour prendre en compte les recommandations des organismes de tutelle, l'équipe dans laquelle j'ai été embauché en 2002 a changé ses axes de recherches fin 2003 pour s'orienter vers l'électronique organique et, plus précisément, vers la fabrication, la modélisation et la caractérisation des transistors organiques. Pour lancer cette nouvelle thématique et manager l'équipe, Louis Giraudet a été recruté en septembre 2003 en tant que Professeur. Initialement, ce domaine de recherche nous a permis de nous positionner dans la thématique régionale de la traçabilité en emballage et conditionnement dans le cadre d'un projet CPER : le projet PEPIT (Projet Electronique Plastique Imprimée pour la Traçabilité (financé à hauteur d'environ 650k€)). Ce projet, coordonné par Louis Giraudet s'est terminé fin 2007 et s'est poursuivi, après un changement de laboratoire, au LRN dans le cadre d'un nouveau projet CPER labellisé PEPITA (financé à hauteur de 300k€ et terminé en 2013). Ces projets, très ambitieux, dont j'ai activement participé à l'élaboration, comprenaient deux axes de travail : l'étude physique des transistors organiques et le développement d'un procédé de fabrication par impression. Le projet PEPIT nous a permis d'acquérir une autonomie dans la définition de nos thématiques de recherche en nous équipant en matériel technologique de fabrication et de caractérisation. Nous avons mis en place une plateforme technologique permettant la fabrication et la caractérisation de transistors organiques par voie soluble (Fig. 4 et Fig. 5). Nous avons également acquis un prototype d'imprimante jet d'encre dédié à la réalisation de circuits intégrés organiques (Fig. 5 a)).



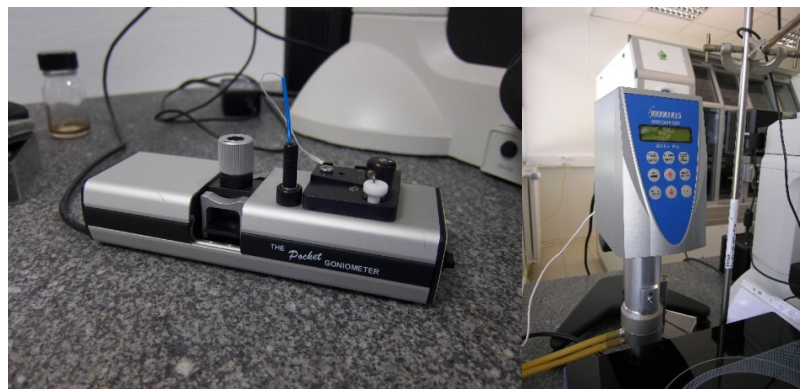
a)

b)



c)

d)



e)

f)

**Fig. 4** Plateforme technologique de fabrication et de caractérisation d'OTFT du laboratoire. a) Boite à gants sous azote et climatisée. b) Appareils pour le dépôt de film organique à l'intérieur de la boite à gants : tournette, balance de précision et plaque chauffante. c) Cryostat sous pointes pour la caractérisation électrique en température (4 – 450K). d) AFM/KPFM pour la caractérisation électrique et morphologique localisée. e) Goniomètre pour la mesure de tension de surface par la méthode de la goutte pendante, et des angles de contact. f) Viscosimètre pour la caractérisation des « encres ».

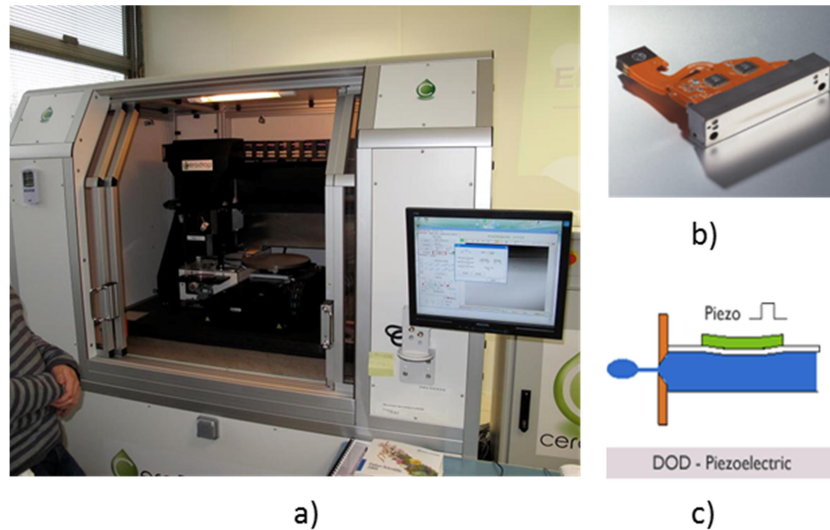


Fig. 5 a) L'imprimante jet d'encre CERADROP. b) Tête d'impression jet d'encre DIMATIX piézoélectrique. c) Principe d'éjection d'une goutte depuis la buse d'une tête d'impression piézoélectrique.

Les travaux entrepris dans le cadre de ces projets ont conduit au développement d'un modèle électrique de transistor organique, au développement d'une technique de mesure électrique par champ proche (la technique KPFM Kelvin Probe Force Microscopy) et au développement d'un procédé de dépôt par impression d'un semi-conducteur organique (SCO) avec la réalisation de transistors imprimés. Sur les deux premiers aspects nous avons mené deux projets financés par la SATT (Société d'Accélération du Transfert de Technologie) ; projets dit de maturation. Ces types de projets développent des activités de transfert d'innovations issues des laboratoires de recherche vers des applications industrielles. Le premier projet, « Simulorg », porté par Louis Giraudet et financé à hauteur d'environ 70k€, a permis d'adapter notre logiciel de simulation d'OTFT en vue d'une commercialisation (une version abrégée du logiciel est accessible en ligne : <http://model-ofet.univ-reims.fr>). Le deuxième projet, « Nanopotelec », dont j'étais le porteur et financé à hauteur d'environ 100k€, devait permettre l'établissement d'un protocole de calibration pour la mesure KPFM sur des composants électroniques sous tensions. Ce protocole associé à un brevet [54] déjà déposé sur la technique KPFM pourrait être intégré à des systèmes AFM/KPFM commerciaux et donc intéresser des industriels. On abordera les aspects scientifiques de ces deux projets dans la suite.

Pour donner une idée des moyens humains actuels de l'équipe électronique organique du LRN, notre équipe est constituée de deux permanents : Louis Giraudet, le leader du groupe, et moi-même. Nous avons comme soutien deux ingénieurs d'études à temps partiel. Depuis la formation de cette équipe au LRN, quatre étudiants ont soutenu une thèse (deux chimistes, une électronicienne [84] et un physicien que j'ai co-encadré), trois post-doctorants ont suivis un stage d'au moins un an dans notre équipe et deux ingénieurs SATT ont travaillé avec nous pendant 1 an et demi. J'ai encadré partiellement l'ensemble de ces chercheurs avec lesquels un certain nombre de publications et de communications ont été cosignées. Le dernier doctorant, Grégoire de Tournadre, a soutenu sa thèse en juin 2016 [87]. Un certain nombre de stagiaire de Master, que j'ai encadré, ont suivi des stages dans notre équipe [81] [82] [83] [85] [86] [88]. Enfin, une nouvelle doctorante que je co-encadre, Saly Ndiaye, a débuté sa thèse dans notre équipe début octobre 2016.



Le domaine de l'électronique organique est dynamique et poussé par des perspectives économiques prometteuses. Localement, cette activité a permis, d'une part, d'équiper notre laboratoire avec un certain nombre de matériels de pointe qui nous assure une autonomie scientifique et une certaine visibilité et, d'autre part, de fédérer des chercheurs, ingénieurs et techniciens sur un même objectif.

## 2. Activités de recherche autour du transistor organique

Cette partie détaille les aspects scientifiques sur lesquels j'ai travaillé et ceux encore en cours autour du transistor organique. Mes activités de recherche m'ont conduit à travailler sur trois aspects : la fabrication, la caractérisation et la modélisation des OTFT. Les deux derniers aspects, caractérisation et modélisation des OTFT, sont au cœur de mes recherches actuelles.

Le plan suivi de la présentation de mes activités est choisi dans un but didactique. Après une brève introduction au transistor organique, j'aborderai les travaux relatifs à la réalisation des OTFT, notamment les travaux autour de l'impression jet d'encre, pour ensuite décrire les parties les plus importantes de mon travail : la modélisation du transistor organique, et les techniques de caractérisation développées au laboratoire, notamment la technique en champ proche dite KPFM.

### a) Introduction au transistor organique

Le transistor organique à effet de champ possède l'architecture des transistors à film mince (Thin-Film Transistor TFT) (Fig. 6). C'est un composant clef dans un très grand nombre d'applications. Les performances actuelles permettent d'envisager son utilisation pour le pilotage des pixels dans les écrans OLED, dans des circuits simples et pour la conception de capteurs chimiques ou biologiques.

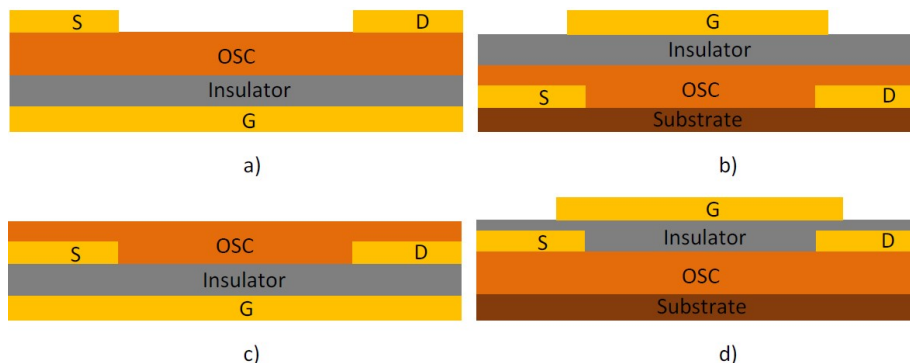


Fig. 6 Architectures des transistors organiques : a) Structure empilée (Grille basse – Source et Drain hautes), b) Structure empilée (Grille haute- Source et Drain basses), c) Structure planaire (Grille basse – Source et Drain basses) et d) Structure planaire (Grille haute – Source et Drain hautes).

Depuis la première démonstration d'un effet de champ dans un matériau organique et la fabrication d'un transistor utilisant un SCO [EBI\_F83], les performances de ce composant n'ont pas cessé d'augmenter [KLA\_H10]. Pour illustrer cela, la mobilité mesurée dans les OTFT est un bon indicateur. Elle était de l'ordre de  $10^{-5}$ - $10^{-4}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à la fin des années 80 pour atteindre, à l'heure actuelle, des valeurs de l'ordre de  $10$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (des valeurs encore plus élevées ( $>40$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) sont publiées mais méritent



d'être confirmées [BIT\_E\_G16]). La mobilité traduit la capacité des porteurs de charge à se mouvoir dans un milieu sous l'action d'un champ électrique. La mobilité  $\mu$  relie la vitesse moyenne acquise  $\vec{v}$  des porteurs dans un champ électrique  $\vec{E}$  :  $\vec{v} = \mu\vec{E}$ .

L'étude du transistor organique permet par ailleurs de mieux comprendre les mécanismes de transport et d'injection de charge dans les semi-conducteurs organiques. C'est donc un dispositif de choix pour comprendre la physique des polymères conjugués et des petites molécules organiques.

J'expose dans la suite les activités de recherche que j'ai menées et que je mène encore actuellement sur la fabrication, la modélisation et la caractérisation du transistor organique.

## b) Fabrication

Nous avons vu que les OTFT pouvaient avoir différentes architectures (Fig. 6). Aussi bien les techniques de fabrication que les performances des OTFT vont être impactées par le type d'architecture. La comparaison entre les performances des différents types d'OTFT, notamment du point de vue de la position des électrodes de source et de drain, sera abordée dans une autre partie. On s'intéresse ici aux techniques de fabrication mises en œuvre au laboratoire.

Bien que le procédé de fabrication d'un transistor organique nécessite de travailler sur les différents matériaux, le film semi-conducteur, les électrodes conductrices de source, de drain et de grille et l'isolant de grille, nos travaux ont portés principalement sur la mise en œuvre de films semi-conducteurs organiques par voie liquide. (L'étude d'un matériau conducteur organique, le PEDOT, a cependant été initiée durant notre premier projet PEPIT [10]. Le lecteur intéressé pourra se reporter à la publication associée.) Nous ne sommes pas équipés au laboratoire pour déposer des matériaux organiques par évaporation. Dans cette partie, après avoir présenté les types d'OTFT utilisés pour nos études utilisant la technique de dépôt par tournette, nous présentons la technique de dépôt par impression jet d'encre (IJP pour « Ink Jet Printing »). Le développement d'une technique de dépôt par IJP répond à un objectif applicatif alors que la méthode de dépôt plus conventionnelle par tournette nous permet de réaliser des OTFT de test pour « nourrir » nos études sur le comportement physique des OTFT.

### (1) OTFT fabriqués au laboratoire

Le SCO en solution est déposé sur des substrats de silicium dopé (Si+) / silice (SiO<sub>2</sub>) par tournette. Le silicium dopé est utilisé comme électrode de grille et la silice comme isolant de grille. Nous ne fabriquons donc que des OTFT en configuration grille basse (Fig. 6 a) et c)). Des électrodes en or peuvent être déposées, soit directement sur la silice, et le SCO est alors déposé par-dessus (Fig. 6 a)), soit au-dessus du SCO préalablement déposé sur la silice (Fig. 6 a)). Les électrodes de source et de drain sont déposées soit par lithographie soit par évaporation à travers un masque mécanique.

Le dépôt d'or par lithographie est réalisé sur des substrats Si+/SiO<sub>2</sub> par l'entreprise allemande Fraunhofer à partir d'un masque dessiné par nos soins (Fig. 7). On réalise ainsi des transistors à grille basse et à source et drain bas (Fig. 6 c)) de géométrie variée (circulaires, droits, inter-digités avec des longueurs de canaux comprises entre 2 et 100  $\mu\text{m}$ ).

Le dépôt par évaporation d'or est réalisé au laboratoire à travers des masques mécaniques élaborés par l'entreprise anglaise Ossila. On peut déposer les électrodes directement sur la silice (Fig. 6 c)) ou sur le SCO préalablement déposé sur la silice (Fig. 6 a)).

En pratique, pour une bonne adhésion de l'or sur la silice une couche d'accroche d'une dizaine de nanomètres est d'abord évaporée. Fraunhofer utilise de l'ITO et nous, nous utilisons du titane comme couche d'accroche.

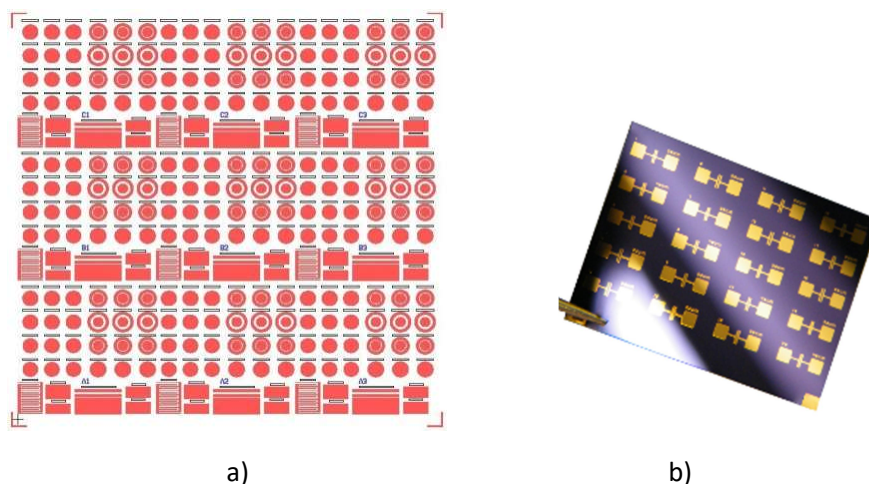


Fig. 7 a) Dessin de masque des électrodes d'or source et drain déposées sur un substrat  $\text{Si}^+/\text{SiO}_2$   $15 \times 15 \text{mm}^2$  réalisé par l'entreprise Fraunhofer. b) Dépôt par évaporation d'électrodes d'or source et drain à travers un masque « Ossila ».

Le nombre de SCO pouvant être déposé par voie soluble est immense. Pour la réalisation de nos OTFT nous utilisons généralement des matériaux du commerce. On peut citer le polymère poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), P3HT ou le poly(triaryl amine), PTAA (Fig. 8). Au début nous avons beaucoup utilisé le P3HT, mélangé éventuellement avec du polystyrène (PS), car ce matériau est bien connu et bien maîtrisé. Le choix du PTAA a été motivé quand nos études par KPFM nous ont obligé à travailler à l'air ambiant. C'est donc la stabilité du PTAA qui nous a alors motivé à l'utiliser. Il faut noter que le choix de ces matériaux n'est pas forcément motivé pour leurs performances électriques mais plutôt pour la facilité supposée de leur mis en œuvre et de leurs stabilités potentielles, le but étant pour nous d'avoir des échantillons de références pour nos activités de modélisation et pour nos activités de développement instrumental. Nos capacités ne nous permettent malheureusement pas de nous focaliser sur le développement technologique pour réaliser des OTFT aux performances à l'état de l'art. Nous essayons cependant de nous rapprocher d'équipes mondialement reconnues pour tester nos modèles et nos techniques de caractérisation sur des OTFT à l'état de l'art.

Durant nos premiers projets nous avons cependant travaillé sur le développement d'un SCO à base de pérylène en collaboration avec Norbert Hoffmann, chimiste organicien de l'Université de Reims. Le pérylène est un SCO conducteur d'électrons que l'on voulait utiliser pour développer une molécule stable à l'air, soluble et possédant des mobilités élevées pour faire une « encre » utilisable par des têtes d'impression jet d'encre industrielles (voir ci-dessous). Sur cet aspect « synthèse chimique » deux thèses ont été menées et ont conduit à diverses publications [QUE\_M10] [PAO\_B14] et communications [33] [40]. Je ne développerai pas ici les aspects synthèses qui dépassent mes compétences. Je renvoie le

lecteur intéressé par ces aspects à la thèse de Mathieu Queste (« Synthèse de semi-conducteurs de type pérylène pour application en électronique organique » soutenue en 2010) et à celle de Bernard Pagoaga (« Synthèse de nouveaux matériaux semi-conducteurs dérivés du pérylène pour l'électronique organique » soutenue en 2012).

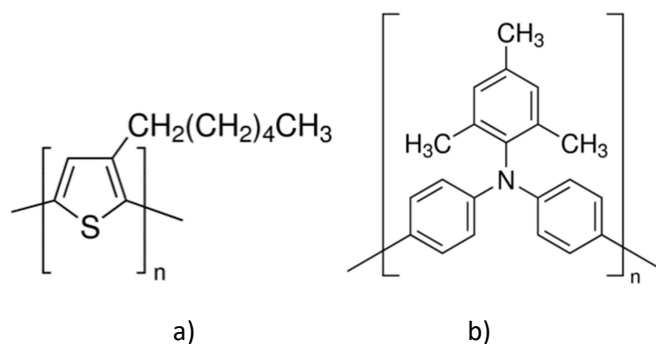


Fig. 8 Polymère semi-conducteur mis en œuvre au laboratoire pour la réalisation d'OTFT par voie soluble. a) poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) et b) poly(triaryl amine) (PTAA).

Les projets PEPIT et PEPITA, définis à l'arrivée de Louis Giraudet (2003-2004), possédaient un caractère applicatif marqué à travers le développement de la technique de fabrication des OTFT par impression jet d'encre. La technique IJP nécessite de travailler sur les aspects « machine » (l'imprimante jet d'encre proprement dite) et sur les aspects « encre » (les SCO à déposer). Nous présentons dans un premier temps les aspects « machine » et dans un deuxième temps les aspects « encre ». Pour finir et valider le procédé, je présenterai les caractérisations des transistors organiques imprimés à base d'une encre semi-conductrice P3HT/PS élaborée au laboratoire.

## (2) Impression jet d'encre : Aspects « machine »

Le projet PEPIT a permis de financer un prototype d'imprimante jet d'encre dédié à la fabrication de composant organique. La première difficulté a été de trouver une entreprise pouvant développer une imprimante dédié au dépôt de matériau organique utilisé en EO. Nous avons approché plusieurs sociétés qui n'avaient pas encore à l'époque la culture « microélectronique » nécessaire. Toutes venaient du domaine de l'impression « classique ». Nous avons enfin pris contact avec CERADROP, une entreprise qui développait initialement des machines pour l'éjection de céramique et qui a rapidement élargi son domaine d'application à l'électronique organique avec l'éjection de matériaux organiques. Les discussions avec l'entreprise CERADROP, jeune start-up de Limoges (<http://www.ceradrop.com/en/>), a conduit à la réalisation d'une machine qui possède trois têtes d'impression industrielles « Dimatix » (Fig. 5 b)), deux axes X et Y permettant le déplacement des têtes avec une précision de l'ordre du  $\mu\text{m}$  et un système de caractérisation d'éjection de goutte. Le principe d'éjection des gouttes est du type « Drop On Demand » (DOD). L'éjection d'une goutte est assurée par un module piézoélectrique sur lequel on applique un pulse de tension qui crée une onde de choc dans le réservoir d'encre et libère une goutte à travers une buse (Fig. 5 c)). Les têtes possèdent 258 buses contrôlables séparément mais nous travaillons uniquement en mono-buse. La machine possède un logiciel de pilotage (contrôle couplé des déplacements X et Y et de l'éjection des gouttes) et un logiciel graphique permettant de convertir une image graphique en données lisibles par le logiciel de pilotage.

Après de multiples discussions avec la société CERADROP un cahier des charges adapté à notre projet a été établi et l'imprimante livrée. Dans un premier temps, la prise en main de l'imprimante s'est effectuée avec des encres modèles (encres possédant les caractéristiques rhéologiques adaptées à nos têtes). Le fait que la machine soit un prototype et qu'elle fut la première machine vendue par la société CERADROP ont fait que de nombreux aller/retour ont été nécessaires pour développer le procédé. Nous fûmes, en quelque sorte, les bêta-testeurs de leur machine. La maîtrise d'une machine de ce type c'est avérée consommatrice de temps et difficilement valorisable. Cependant, nos efforts ont conduit à la réalisation d'OTFT imprimés et a permis d'atteindre une partie des objectifs que l'on s'était fixés.

Nous abordons maintenant l'aspect « encre ».

### (3) Impression jet d'encre : Aspects « encre »

Dans les projets PEPIT et PEPITA le financement de deux ans de post-doctorant a permis la mise en œuvre d'une encre semi-conductrice organique adaptée aux têtes d'impression industrielles Dimatix. L'encre est un mélange de deux polymères, le poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) (P3HT) (Fig. 8 a) et le polystyrène (PS), dissout dans la tétraline.

L'encre semi-conductrice compatible aux têtes d'impression doit répondre à trois critères : i) posséder les performances électriques suffisantes pour les applications visées, ii) posséder les caractéristiques rhéologiques permettant une bonne formation des gouttes à la sortie des buses, et iii) ne contenir aucun produit susceptible de détériorer la tête. En particulier, pour les têtes utilisées, l'encre doit posséder une viscosité de l'ordre de 10 mPa.s et une tension de surface comprise entre 24 et 36 mN.m<sup>-1</sup>. L'usage de solvant chloré est par ailleurs prohibé dans les têtes d'impression Dimatix.

Le P3HT est un polymère semi-conducteur transporteur de trous très connu et donc bien maîtrisé. Il est souvent utilisé pour fabriquer des transistors. C'est pour cette raison que nous l'avons choisi. Le PS permet d'ajuster la viscosité de la solution sans trop modifier les propriétés de transport. Le choix de la tétraline, solvant non chloré (solvant aromatique), s'est imposé par son efficacité à dissoudre le P3HT et le PS, et par la valeur de sa tension de surface. La tension de surface du solvant contrôle principalement la tension de surface de l'encre. Une tension de surface de 35 mN.m<sup>-1</sup> a été mesurée par la méthode de la goutte pendante (Fig. 4 e)).

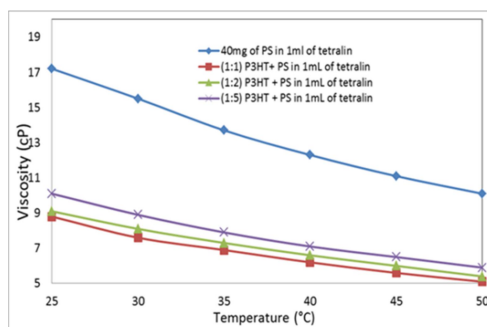


Fig. 9 Evolution de la viscosité de l'encre P3HT/PS + tétraline en fonction de la température et pour différents ratio P3HT/PS.

Après un grand nombre d'essai le ratio 1 par 5 pour la proportion de PS par rapport au P3HT a été retenu (Fig. 9). Les mesures de viscosité sont effectuées à l'aide du viscosimètre de la Fig. 4 f).

La Fig. 10 montre les caractéristiques électriques typiques d'un transistor organique à base de P3HT/PS dont la silice a été traitée avec une monocouche de HMDS. Pour les essais électriques lors du développement de l'encre, le mélange P3HT/PS a été déposé par dépôt de goutte ou par tournette. Les mobilités atteintes sont de l'ordre de  $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , les caractéristiques, saines, présentent peu d'hystérésis, une bonne saturation et des tensions de seuil proche de 0 V. Toutes les mesures électriques sont réalisées sous pointes et en atmosphère contrôlée à l'aide d'un picoampèremètre Agilent E5270B.

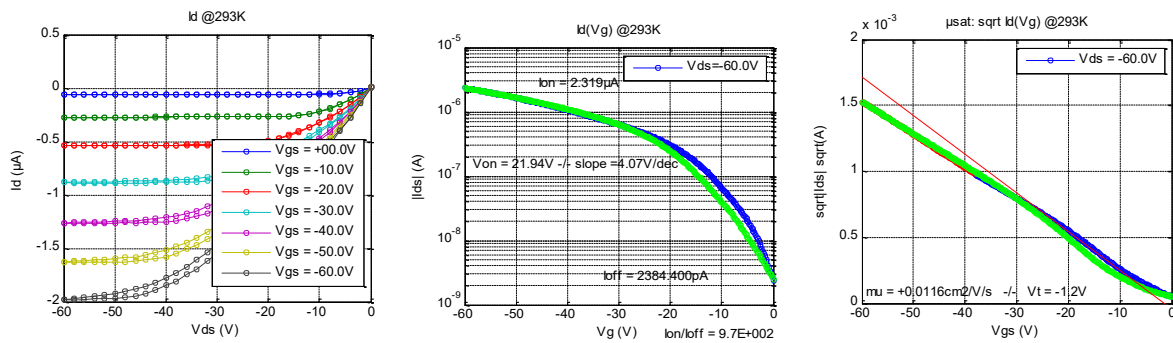


Fig. 10 Caractéristiques courant-tension de sortie et de transfert d'un OTFT à base d'encre P3HT/PS.

#### (4) Validation du procédé de fabrication par impression

L'encre semi-conductrice réalisée, des essais d'éjection à l'aide de notre imprimante jet d'encre ont pu alors être entrepris. Nous avons déposé l'encre P3HT/PS sur les électrodes circulaires de nos substrats (Fig. 7 a)) et donc réalisé nos premiers transistors imprimés. Une image d'un transistor imprimé est donnée Fig. 11 a). La Fig. 11 b) montre le processus de formation d'une goutte d'encre P3HT/PS. Cette image montre que la goutte est bien formée malgré la présence de « satellites » au voisinage des buses et permet donc, après un processus d'alignement, de déposer l'encre de manière contrôlée entre les électrodes source et drain. Enfin, la Fig. 11 c) illustre les performances électriques du transistor imprimé. Ces performances sont équivalentes à celles obtenues avec des méthodes de dépôt classiques (tournette notamment) ce qui montre que le procédé de fabrication mis en œuvre au laboratoire est validé.

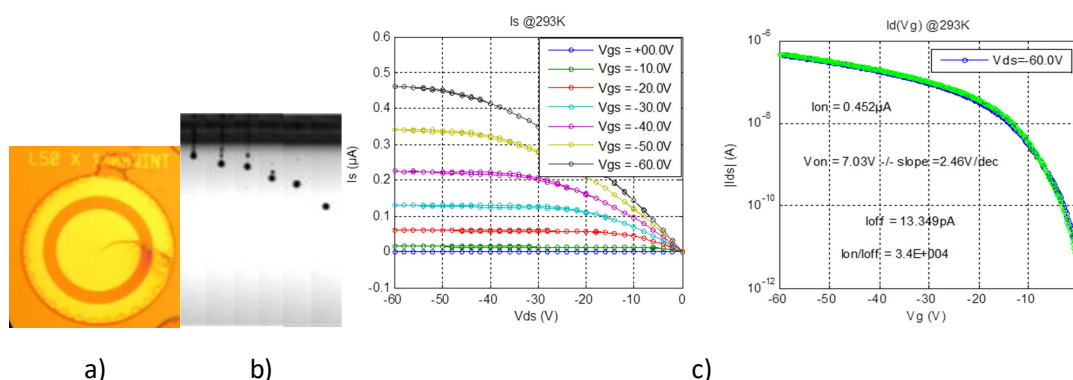


Fig. 11 a) Image d'un transistor organique à base d'encre semi-conductrice P3HT/PS imprimé par impression jet d'encre. b) Formation des gouttes à la sortie de la tête d'impression à différentes distances de la buse d'éjection. c) Caractéristiques de sortie et de transfert typiques du transistor organique imprimé.

Les résultats des travaux en relation avec la réalisation d'une encre organique semi-conductrice et de transistors imprimés ont été présentés sous forme de communications [37] [40] [43] et d'une publication [16].

La mise en œuvre de procédé de fabrication par impression d'OTFT nécessite des moyens humains et financiers que l'on n'a pas réussi à maintenir pour aboutir aux objectifs que nous nous étions fixés lors de la définition de notre projet. Nous avons donc dû recentrer nos efforts sur la modélisation et la caractérisation des OTFT et abandonner, au moins pour le moment, nos activités autour de l'impression.

La suite du document présente plus en détail l'activité de modélisation.

### c) Modélisation du transistor organique

Les travaux liés à la modélisation de composants constituent une partie importante de mes activités de recherche, et ce, depuis ma thèse.

Sont décrites ici les études sur la modélisation des OTFT. Après une introduction pour définir l'approche adoptée pour modéliser le transistor, je rappellerai quelques notions de physique des semi-conducteurs organiques, notamment en ce qui concerne les densités d'états, les modes de transport de charge et les mécanismes d'injection de charge. Ensuite je décrirai le modèle développé au laboratoire en focalisant sur les façons d'implémenter les modèles spécifiques d'injection et de transport de charge dans les matériaux organiques. Pour montrer la pertinence de l'approche, des confrontations entre les modèles et des mesures  $I(V)$  seront présentées. Cette partie se terminera sur une présentation du logiciel de simulation de transistor que nous avons développé et mis en ligne.

#### (1) Introduction à la modélisation du transistor organique

Le contrôle des procédés technologiques et la compréhension des mécanismes physiques mis en jeu dans les OTFT sont les clefs du développement d'applications économiquement viables. La modélisation du transistor organique aide à atteindre ces objectifs.

De manière générale, la modélisation du comportement électrique des composants électroniques a pour but : 1) de comprendre leur fonctionnement, 2) d'extraire des paramètres physiques et technologiques à partir de résultats expérimentaux, et 3) de simuler des circuits pour permettre leur application industrielle. Les approches mises en œuvre pour atteindre ces trois objectifs ne sont pas les mêmes. Les points 1) et 2) nécessitent de développer des modèles qui décrivent au plus près les phénomènes physiques se déroulant dans les composants. Cependant, la complexité de la physique introduite peut induire des temps de calcul prohibitifs. Ces modèles seront donc difficilement utilisables pour caractériser une technologie. Les modèles permettant l'extraction des paramètres doivent donc utiliser des approximations permettant de réduire les temps de calcul. Ces modèles intermédiaires, véritables outils de caractérisation, permettent d'obtenir les données importantes pour comprendre, caractériser et améliorer les dispositifs étudiés. Enfin, pour simuler des circuits, point 3), les équations décrivant les caractéristiques électriques des composants doivent être paramétrées pour une technologie donnée : ce sont les modèles compacts. Le développement de ces modèles nécessite des technologies fiables et reproductibles. Les modèles développés au laboratoire ont comme objectifs les points 1) et 2).

Le développement de modèle physique d'OTFT nécessiterait en toute rigueur i) de connaître la forme des états d'énergie accessibles aux charges dans le dispositif, ii) de comprendre et de modéliser les mécanismes de transport de charge dans les semi-conducteurs organiques (en particulier dans le canal du transistor), et iii) de rendre compte de l'influence des contacts injectant (modéliser l'injection de charge et les résistances aux contacts électrodes / canal). De plus, nous avons choisi de développer nos modèles en vue d'extraire les paramètres physiques qui conditionnent le bon fonctionnement des transistors. Nos modèles de transistor ont donc aussi pour vocation de servir d'outil de caractérisation. La résolution numérique des équations qui décrivent le modèle doit donc être suffisamment rapide.

Avant d'établir le modèle d'OTFT proprement dit nous présentons les caractéristiques physiques spécifiques des SCO en se focalisant notamment sur les phénomènes de transport et d'injection de charges.

## (2) Physique des semi-conducteurs organiques

La prise en compte des spécificités des matériaux organiques est la condition sine qua none pour développer des modèles physiques de transistor organique pertinents. Sont résumées dans cette partie les caractéristiques physiques principales des semi-conducteurs organiques telles qu'elles sont les plus communément admises à l'heure actuelle. Nous présentons notamment les deux mécanismes physiques considérés comme les plus limitant pour les performances des OTFT : le transport [NEN\_A\_V15] [TES\_N09] [BAS\_H93] et l'injection des porteurs de charge dans les semi-conducteurs organiques [NAT\_D12].

### (a) Généralités

Les matériaux organiques sont constitués de plus ou moins grandes molécules organiques. On parlera de monomères ou d'oligomères pour les petites et moyennes molécules et de polymères pour les grandes molécules. La cohésion interne des molécules organiques est assurée par des atomes de carbone. Les liaisons chimiques entre deux atomes de carbone sont assurées par les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  ; chacune constituées d'une orbitale liante (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et anti-liante (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Seule la liaison  $\pi$  possède une différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO suffisamment faible pour permettre le transfert d'un électron du niveau HOMO vers le niveau LUMO. Dans une molécule, l'alternance de simples et doubles liaisons dans la chaîne favorise le recouvrement des liaisons  $\pi$  de proche en proche. Ces matériaux sont appelés  $\pi$  conjugués. Les états HOMO et LUMO peuvent donc en principe se délocaliser sur l'ensemble de la molécule. C'est ce qui confère aux matériaux constitués de molécules  $\pi$  conjuguées leur caractère conducteur et semi-conducteur. Chaque molécule possède donc au moins un niveau d'énergie accessible au porteur de charge ; électron et/ou trou. Les matériaux conducteurs et semi-conducteurs organiques transportent, en théorie, aussi bien les électrons que les trous. Ils sont ambipolaires. Cependant, en pratique, la grande majorité des matériaux utilisés en électronique organique pour réaliser des composants conduisent soit des trous (type P), soit des électrons (type N). La répartition énergétique de ces niveaux constitue la densité d'états (DOS : Density Of States). On considérera un matériau organique comme semi-conducteur si on peut moduler la concentration des porteurs de charges dans son volume par l'effet d'un champ électrique sinon il sera considéré comme conducteur ou

isolant. Dans la suite nous ne parlerons que de matériau organique semi-conducteur qui est le matériau actif constituant le canal d'un transistor.

En théorie, l'arrangement des molécules constituant le matériau organique conditionne la manière dont vont se répartir les niveaux d'énergie accessibles aux porteurs de charge et donc influencer l'efficacité du transport. Comme leurs homologues inorganiques, les semi-conducteurs organiques peuvent se trouver sous une forme cristalline, poly-cristalline ou amorphe. Il est communément admis qu'un arrangement cristallin va favoriser le recouvrement des liaisons  $\pi$  d'une molécule à une autre et donc favoriser l'extension des bandes d'énergie sur de longues distances dans le matériau. Alors qu'un arrangement aléatoire des molécules ne permettra pas de recouvrement efficace et donc conduira à une répartition d'états accessibles localisés également répartis aléatoirement. Du point de vue de la conductivité du matériau, un transport par états étendus (délocalisés) ou par états localisés va donner des comportements électriques très différents. Les modèles de transport doivent donc dans l'idéal prendre en compte à la fois la répartition énergétique et spatiale des états accessibles aux porteurs.

La cohésion des matériaux organiques (liaison entre les molécules) est assurée par les forces de Van der Waals. Forces relativement faibles qui conditionnent les propriétés mécaniques et électriques des semi-conducteurs organiques. Du point de vue mécanique les films de matériaux organiques sont donc potentiellement souples. Un des intérêts applicatifs fort de l'électronique organique se trouve dans la possibilité de réaliser des circuits souples et conformables. Du point de vue électrique la présence d'un porteur de charge sur l'état énergétique d'une molécule déforme le réseau environnant et donc modifie son environnement énergétique. L'association d'un porteur de charge et de la déformation qu'il occasionne est appelée un polaron. Dans la suite du document le polaron sera considéré comme le porteur de charge, électron ou trou.

### (b) Densité d'états

Les mécanismes de piégeage/dé-piégeage, de transport et d'injection de charge dans les SCO sont conditionnés, d'une part, par la répartition spatiale et énergétique des états accessibles et d'autre part, par le fait que ces états se recouvrent ou non. Quand les états se recouvrent ils forment des bandes d'énergie étendues spatialement. Quand les états ne se recouvrent pas ils sont localisés. Les modes de transport et d'injection sont très différents suivant que les niveaux d'énergie accessibles forment des bandes ou sont discrets. Les états d'énergie accessibles aux porteurs dans le SCO sont notés  $E$  dans la suite.

Le recouvrement des états d'énergie accessibles aux porteurs a lieu dans les matériaux semi-conducteurs cristallins où les états sont répartis spatialement de manière régulière. On parle alors de bandes d'énergie qui peuvent s'étendre sur de longues distances (en comparaison avec les dimensions des molécules constituant les matériaux dans lesquels évoluent les porteurs). La densité d'états de ce type de matériau (cristallin avec recouvrement) possède une forme typique en racine de l'énergie (Fig. 12 a) et Eq. 9). Un matériau modèle est le silicium cristallin.

$$\text{Eq. 9} \quad \text{DOS}(E) \propto N_0(E - E_{LUMO})^{1/2}$$

Le non recouvrement des états d'énergie induit des états discrets dans le matériau. C'est ce qui se produit dans les matériaux amorphes. Deux formes de densité d'états sont couramment avancées pour



les matériaux amorphes : i) gaussienne (Fig. 12 b) et Eq. 10) ou ii) exponentielle (Fig. 12 c) et Eq. 11). Des débats subsistent encore pour savoir la forme typique des densités d'états dans les matériaux amorphes avec cependant quelques arguments en faveur pour des densités d'états gaussiennes [BAR\_S\_D14].

$$\text{Eq. 10} \quad \text{DOS}(E) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E-E_{LUMO})^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$\text{Eq. 11} \quad \text{DOS}(E) = \frac{N_0}{kT_{LUMO}} \exp\left(\frac{E-E_{LUMO}}{kT_{LUMO}}\right) = \frac{N_0}{\sigma} \exp\left(\frac{E-E_{LUMO}}{\sigma}\right)$$

Dans les équations Eq. 9, Eq. 10 et Eq. 11,  $N_0$  est la densité effective d'états (prise en générale égale à la concentration moléculaire du matériau considéré),  $\sigma$  est la largeur de la gaussienne,  $T_{LUMO}$  un paramètre fixant la forme de l'exponentielle et  $k$  la constante de Boltzmann. Les valeurs des paramètres  $\sigma$  et  $k \times T_{LUMO} = \sigma$  donnent des informations sur le taux de désordre des matériaux amorphes considérés. Plus  $\sigma$  sera grand plus le matériau sera considéré comme désordonné.

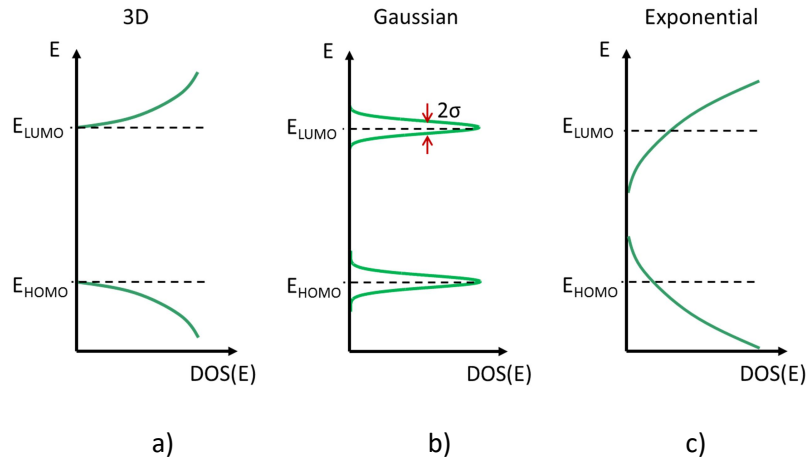


Fig. 12 Représentation schématisques des différentes formes de densité d'états : a) à 3 dimensions, b) Gaussienne et c) exponentielle.

La présence d'états d'énergie accessibles dans un matériau permet aux charges (électrons ou trous) de venir peupler ces états. Pour que le matériau puisse avoir des propriétés conductrices il faut qu'au moins une partie des états d'énergie accessibles ne soient pas piégeants. Le peuplement des états est conditionné, à l'équilibre thermodynamique, par la position du niveau de Fermi  $E_F$  dans le matériau et suit la statistique de Fermi-Dirac (Eq. 12  $f_n(E)$  pour les électrons et  $f_p(E)$  pour les trous) :

$$\text{Eq. 12} \quad f_n(E) = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} \text{ et } f_p(E) = \frac{1}{1+\exp\left(-\frac{E-E_F}{kT}\right)}$$

On parlera d'état de transport pour un état d'énergie sur lequel le porteur de charge le peuplant aura une certaine probabilité d'être réémis pour aller peupler un autre état d'énergie sous l'action d'un champ électrique. Un courant de conduction pourra alors s'établir. On parlera au contraire d'état piégeant pour un état d'énergie sur lequel le porteur de charge le peuplant ne pourra pas être réémis. Dans un matériau semi-conducteur réel les deux types d'états coexistent. Cette vision du tout ou rien,

i.e. état de transport ou état piégeant, est bien sûr très simpliste. Les états piégeant ont la possibilité de réémettre les porteurs piégés avec une certaine probabilité grâce à l'apport d'énergie extérieure sous forme thermique, lumineuse ou par l'application d'un champ électrique. La prise en compte de ces effets de génération / recombinaison est importante pour décrire les caractérisations électriques des composants en régime dynamique. Les modèles de transistor que nous développons permettent de simuler le courant continu en régime permanent (statique). Les phénomènes de génération / recombinaison ne sont donc pas pour le moment pris en compte dans nos modèles.

Les semi-conducteurs sont caractérisés par une largeur de bande interdite ; énergie minimum pour qu'un électron de la bande de valence puisse passer dans la bande de conduction et créer une paire d'électron / trou libre. Dans les matériaux organiques les bandes de conduction et de valence sont les bandes LUMO et HOMO respectivement. La largeur de la bande interdite des semi-conducteurs organiques est définie comme étant la différence entre les niveaux  $E_{\text{LUMO}}$  et  $E_{\text{HOMO}}$ . Dans les matériaux caractérisés par des densités d'états gaussiennes ou exponentielles des états accessibles se trouvent dans la bande interdite et sont souvent désignés dans la littérature par le terme « queue de bande ». La notion de bande interdite n'est donc pas aussi bien définie que dans le cas d'une densité d'états à 3D [HOR\_G15]. Les analogies faites entre les semi-conducteurs cristallins inorganiques et les semi-conducteurs organiques peuvent être trompeuses et conduire à des présentations erronées de la physique de ces matériaux. Une vision simple et moins confuse, nous semble-t-il, est de considérer le SCO comme un matériau possédant des états d'énergie accessibles pouvant être remplis (ou vidés) par l'action de la température ou de la lumière ou encore par injection de porteurs (porteurs injectés depuis une ou plusieurs électrodes nécessairement polarisées et en contact avec le semi-conducteur). Pour les petites molécules, chacune possède un niveau d'énergie que l'on suppose ne pouvoir être occupé que par un seul porteur (la répulsion Coulombienne empêche la présence de plus d'un porteur du même type sur la même molécule). La situation pour les plus grandes molécules (polymères) peut être différente et plusieurs porteurs peuvent alors coexister sur la même molécule. La valeur de la densité totale des états dans les SCO n'est donc pas formellement connue. Ceci n'est pas sans poser de questions sur les valeurs des densités d'état à introduire dans les modèles.

### (c) *Transport de charge*

On s'intéresse ici aux phénomènes de transport de charges dans les SCO. Les publications suivantes font références dans ce domaine : [BAS\_H93], [TES\_N09] et [NEN\_A\_V15].

#### (i) *Notion de mobilité*

Les interactions existantes entre le milieu et les charges qui s'y déplacent sous l'action d'un champ électrique sont complexes et leurs descriptions relèvent de la mécanique quantique. Une prise en compte exhaustive de toutes ces interactions est excessivement compliquée, voire impossible rigoureusement, et nécessiterai des temps de calcul prohibitif. Il faut par conséquent simplifier le problème pour obtenir des modèles de transport exploitables pour la modélisation de composant. On favorisera donc les modèles analytiques qui rendent compte au plus près du comportement physique des charges soumises à un champ électrique.

De manière générale, le transport dépend de l'ensemble des facteurs liés à l'environnement susceptibles d'interagir avec les porteurs de charge. Dans n'importe quel matériau conducteur, le

transport dépend de la forme des densités des états, de la température, du champ électrique et de la présence de défauts et d'impuretés. Nous allons voir que ces dépendances sont différentes selon les matériaux. Les mécanismes de transport de charge sont donc différents suivant le type de matériau (cristallin, poly-cristallin ou amorphe).

Le paramètre utilisé pour caractériser le transport dans les composants électroniques est la mobilité des porteurs de charge. La mobilité représente la capacité qu'ont les porteurs de charge à se déplacer dans un milieu où règne à un champ électrique. Il relie la vitesse moyenne  $\vec{v}$  des porteurs au champ électrique  $\vec{E}$  qui induit cette vitesse :  $\vec{v} = \mu\vec{E}$ . La mobilité est un paramètre macroscopique dont la valeur numérique est déterminée par les interactions microscopiques entre les porteurs et le milieu dans lequel ils évoluent. Elle s'exprime en  $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . La mobilité donne des informations sur les performances des composants électroniques, elle conditionne en partie le comportement en température et elle fixe, avec la concentration des porteurs libres, la conductivité du matériau.

Dans un premier temps, nous présentons des mesures de mobilité pour mettre en lumière l'influence des divers paramètres devant être pris en compte dans les modèles de transport ; i. e. l'arrangement des molécules (ordre versus désordre), la température, la concentration de porteurs, le champ électrique... Nous allons ensuite décrire les approches théoriques pour rendre compte du transport dans les semi-conducteurs caractérisés i) par un transport par bandes (matériaux cristallins et possédant des densités d'états à 3D) et, ii) par un transport par états localisés (matériaux amorphes et possédant des densités d'états Gaussienne ou exponentielle). Nous aborderons aussi le cas des matériaux poly-cristallins où un modèle de transport considère un transport par bandes dans le grain et un piégeage / dé-piégeage aux joints de grain.

#### (ii) *Mise en évidence expérimentale*

Nous présentons ici des résultats d'étude de transport dans des matériaux organiques, issus de la littérature ou de nos propres travaux, montrant les comportements caractéristiques de la mobilité avec i) l'arrangement des molécules, ii) la température, iii) la concentration des porteurs, et iv) le champ électrique. L'approche théorique du transport sera abordée au paragraphe (iii).

#### (i) *Arrangement des molécules*

Dans les semi-conducteurs inorganiques, comme le silicium par exemple, l'expérience a montré que les mobilités sont d'autant plus grandes que l'arrangement atomique tend vers un cristal parfait. Pour donner un exemple, la mobilité des électrons dans du silicium cristallin est de l'ordre de  $1500 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et dans le silicium amorphe de  $1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . La présence de défauts et d'impureté dans le cristal diminue également la mobilité des porteurs de charge. Ce constat a conduit les chercheurs travaillant dans le domaine de l'électronique organique à fabriquer des films semi-conducteurs organiques les plus cristallins et les plus purs possible dans l'espoir d'obtenir des mobilités les plus élevées possibles. C'est d'ailleurs avec le rubrène, un SCO où les molécules s'arrangent pour former des cristaux très purs, qu'ont été mesurées des mobilités élevées (de l'ordre de  $10 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

La méthode de dépôt influence beaucoup la manière dont les molécules vont s'arranger. La technique de dépôt sous vide permet un contrôle plus strict de l'arrangement moléculaire que le dépôt par voie soluble. Les molécules pouvant être évaporées et pouvant s'arranger de manière ordonnée sont les petites molécules, c'est donc vers ce type de molécule que s'est fixée l'attention des chercheurs qui

voulaient atteindre des mobilités élevées. Les études conduites pour évaluer l'impact de l'ordre cristallin sur les mobilités dans les matériaux organiques ont confirmé, pour les petites molécules, des comportements analogues que dans les matériaux inorganiques. Ceci est illustré sur la Fig. 13 a) où le contrôle de la température d'un dépôt sous vide d'un film moléculaire permet d'obtenir des films plus ou moins ordonnés.

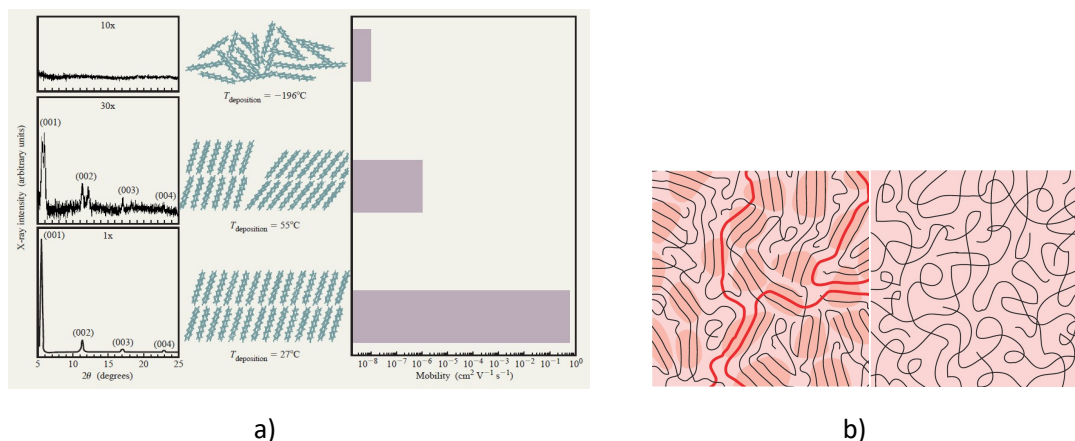


Fig. 13 a) Illustration de l'influence de l'arrangement de petites molécules semi-conductrices (ici du pentacène) sur les valeurs de mobilités mesurées dans des OTFT. Figure extraite de la référence [DIM\_C\_D01]. b) Représentation schématique de l'arrangement de polymères semi-conducteurs. A gauche coexistence de zones ordonnées (zones foncées) et amorphes (zones claires) interconnectées par des polymères (traits rouges). A droite polymère amorphe. Figure extraite de la référence [NOR\_R13].

Pour les polymères la situation est plus complexe. Ils ne peuvent être déposés que par voie soluble. Même si certains polymères peuvent s'arranger avec un certain ordre les films obtenus possèdent toujours des zones de désordre (polymère semi-cristallin). Un exemple de ce type de polymère est le poly(3-hexylthiophène), P3HT, un polymère régio-régulé. L'utilisation et l'étude des polymères semi-conducteurs ont toujours été d'actualité pour leur relative facilité de dépôt mais pas pour leur performance en matière de transport. La présence de zones désordonnées a toujours été considérée comme un facteur limitant. Cependant, d'une part, des publications récentes ont montré des polymères possédant des fortes mobilités ( $> 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (voir par exemple référence [ZHA\_F13]) et, d'autre part, une étude a mis en évidence que d'augmenter la masse moléculaire d'un polymère semi-cristallin augmente la mobilité mais aussi le désordre [NOR\_R13]. Ce résultat, à première vue paradoxal, a remis en cause la vision que l'on avait du transport dans les polymères semi-conducteurs semi-cristallins (où coexistent des zones ordonnées et désordonnées). Les auteurs de cette étude expliquent que le transport des charges est favorisé par des molécules qui interconnectent les zones ordonnées comme le feraient des interconnexions classiques (Fig. 13 b)).

La prise en compte du niveau de désordre dans un matériau n'est pas immédiate. Dans notre approche le désordre sera quantifié à partir de l'étalement plus ou moins important des queues de bande dans la bande interdite du matériau et donc par les valeurs numériques des paramètres qui fixent la forme des densités d'états ;  $\sigma$  pour une densité d'états Gaussienne (Fig. 12 b)) et  $T_{LUMO}$  (Fig. 12 c)) pour une densité d'état exponentielle.

(ii) Température

L'énergie sous forme thermique est transmise aux éléments constituant le matériau et aussi aux porteurs de charge par interaction avec les phonons. Quel que soit le type de matériau conducteur (inorganique, organique, métallique, semi-conducteur, cristallin, poly-cristallin ou amorphe), la température joue donc sur la valeur de la mobilité. Les expériences confirment bien cela. Le comportement en température est cependant différent suivant le type de matériau. Dans certains cas la mobilité diminue avec la température, conducteurs métalliques et semi-conducteurs cristallins (Fig. 14 a)), et dans d'autres la mobilité augmente avec la température, matériaux poly-cristallins et amorphes (Fig. 14 b)).

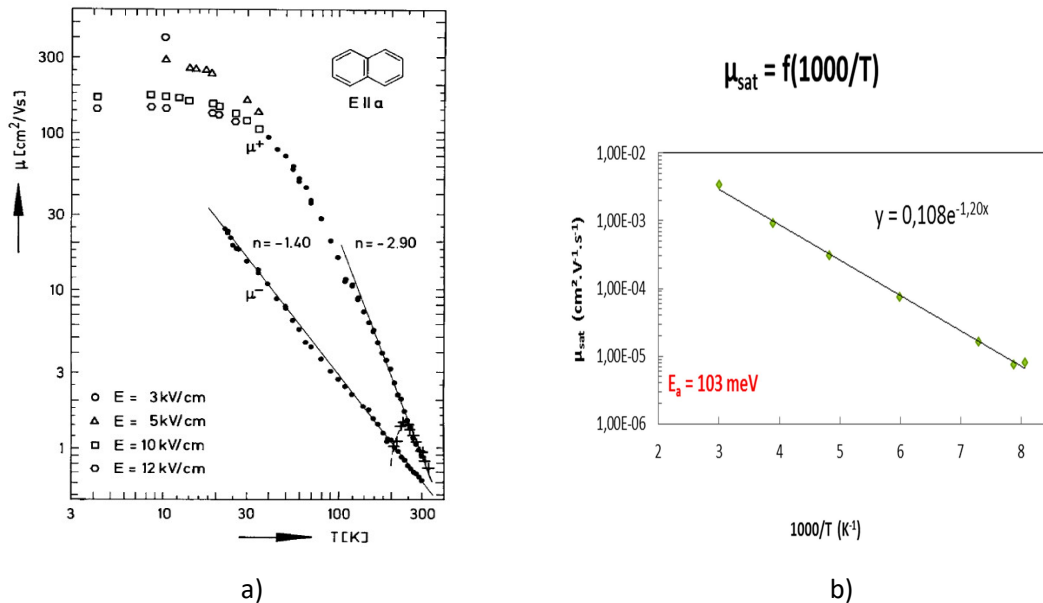


Fig. 14 a) Evolution de la mobilité des électrons et des trous dans un cristal pur de naphthalène. La mobilité suit une loi en puissance du type  $\mu \propto T^n$  [KAR\_NO3]. b) Evolution de la mobilité avec la température mesurée dans un OTFT à base de P3HT.

Dans beaucoup de composants organiques la mobilité augmente avec la température. Les expériences montrent aussi que ce comportement peut différer suivant la concentration de porteur dans le matériau. Aux fortes concentrations (dans le canal des OTFT par exemple) un comportement de type Arrhenius (Eq. 13 et Fig. 14 b)) est souvent relevé. Aux faibles concentrations (dans les OLEDs par exemple) un comportement typique de la forme donnée par l'Eq. 14 a été décrit [BAS\_H93].

Ces comportements en température sont déduits de l'extraction de mobilités effectives qui ne sont pas forcément représentatif du comportement intrinsèque des porteurs dans le SCO. En pratique, le comportement en température est conditionné par la répartition des états d'énergie dans le SCO. Les modèles décrits par l'Eq. 13 et l'Eq. 14 sont donc phénoménologiques et ne peuvent pas servir à obtenir des propriétés intrinsèques du transport dans les SCO étudiés. Les paramètres  $\mu_0$ ,  $E_a$  et  $T_0$  dans les équations Eq. 13 et Eq. 14 sont des paramètres d'ajustement qui peuvent servir pour comparer des échantillons les uns avec les autres.

$$\text{Eq. 13} \quad \mu(T) \approx \mu_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

$$\text{Eq. 14} \quad \mu(T) \approx \mu_0 \times \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right)$$

(iii) Concentration

Comme il a été remarqué dans le paragraphe (ii), le comportement en température peut différer suivant la concentration des porteurs qui évoluent dans le matériau considéré. La mobilité dépend donc de la concentration des porteurs. Cette dépendance est très largement reportée dans la littérature (Fig. 15 a)) et est souvent mesurée dans notre laboratoire quand on obtient une mobilité qui augmente (en valeur absolue) avec la tension de grille (Fig. 15 b)).

Dans le canal d'un transistor la concentration des porteurs de charge est modulée par la tension de grille  $U_{GS}$ . Une mobilité dépendante de la concentration peut donc être modélisée par une mobilité dépendante de la tension de grille. Une expression de la mobilité dépendante de la tension de grille, issue des modèles TFT silicium amorphe [SHU\_M84], est souvent avancée dans les OTFT [HOR\_G04]. Elle s'exprime en fonction de paramètres à ajuster suivant les cas (Eq. 15).

$$\text{Eq. 15} \quad \mu(U_{GS}) = \mu_0 \left(\frac{|U_{GS}-U_T|}{U_{AA}}\right)^\alpha,$$

où  $\mu_0$ ,  $\alpha$  et  $U_{AA}$  sont des paramètres d'ajustements et  $U_T$  la tension de seuil.

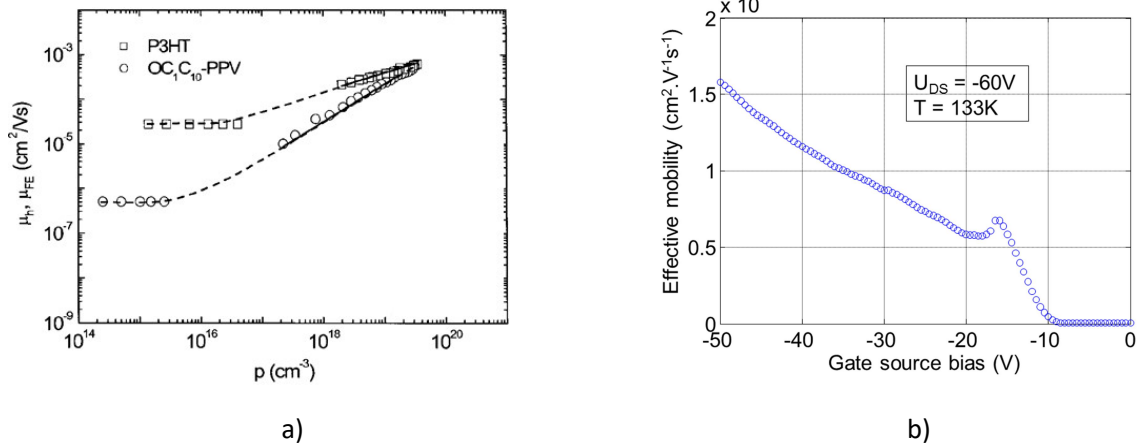


Fig. 15 a) Evolution de la mobilité des trous dans le P3HT et le PPV (mesures OTFT issues de la référence [TAN\_C03]).  
b) Mobilité effective extraite à basse température en fonction de la tension de grille d'un OTFT à base de P3HT/PS [16].

(iv) Champ électrique

Dans un matériau conducteur dans lequel on suppose que la « loi » d'Ohm est valide la mobilité est indépendante du champ électrique  $E$ . Dans un certain nombre de matériau ceci est vérifié à faible champ. On constate cependant souvent dans les SCO que la mobilité augmente avec le champ électrique. Les matériaux organiques ne dérogent pas à ce constat (visible sur la Fig. 16 a) et le

comportement de la mobilité en fonction du champ peut être décrit par un comportement de type Poole-Frenkel (Eq. 16 et Fig. 16 b)). Ce comportement a notamment été observé à l'aide de mesure de temps de vol (TOF : *Time-Of-Flight*).

$$\text{Eq. 16} \quad \mu(E) \propto \exp(\sqrt{E})$$

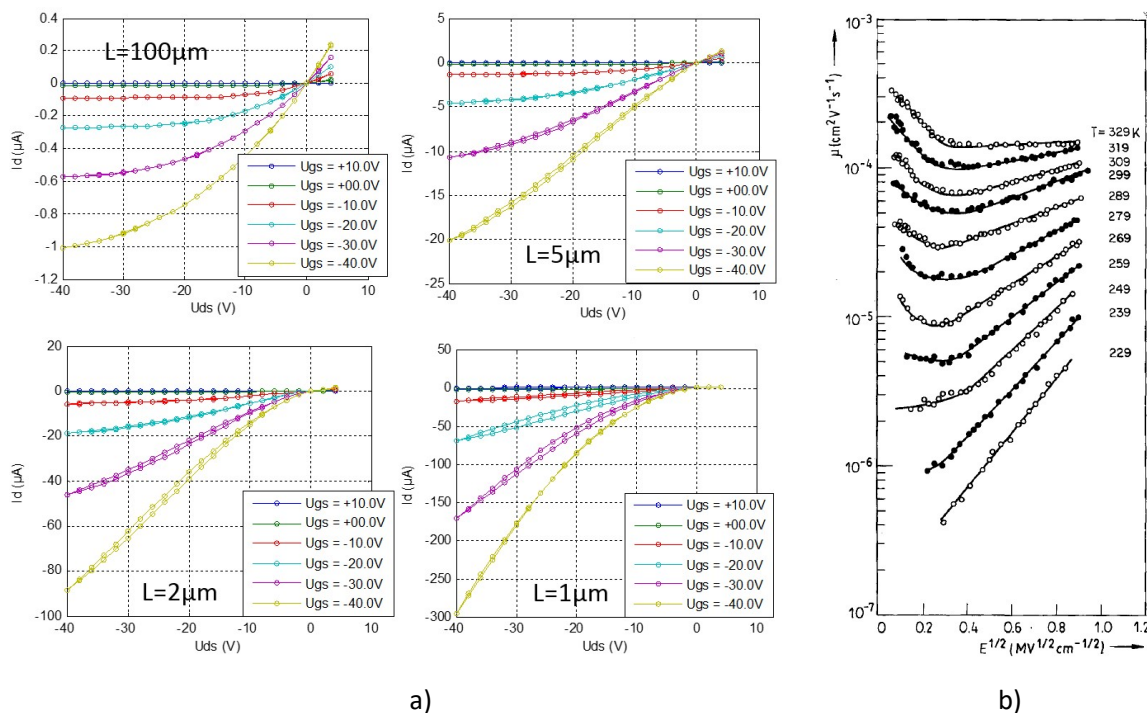


Fig. 16 a) Caractéristiques de sortie d'OTFT à base de P3HT de différentes longueurs de canal  $L$  [45]. L'augmentation du courant drain quand  $L$  diminue est attribuée à une augmentation de la mobilité avec le champ électrique régnant dans le canal. b) [BAS\_H93].

Aux vues de ces quelques résultats expérimentaux un modèle de mobilité dans les SCO doit donc rendre compte de l'arrangement des molécules ( $\sigma$ ), du comportement en température ( $T$ ), en concentration de porteurs ( $n$ ) et en champ électrique ( $E$ ) (Eq. 17).

$$\text{Eq. 17} \quad \mu = \mu(\sigma, T, n, E)$$

Dans la suite quelques approches théoriques sont exposées permettant le développement de modèles de mobilité utilisables dans nos modèles de transistor.

### (iii) Approches théoriques du transport

Nous décrivons ici les approches théoriques couramment utilisées pour décrire le transport dans les SCO suivant leur structure (i) cristalline, ii) amorphe ou iii) polycristalline).

(i) *Transport de charge dans les matériaux cristallins*

Dans les matériaux semi-conducteurs les porteurs de charge « voient » un potentiel électrostatique dû à l'influence conjuguée des ions du cristal et de tous les autres porteurs libres. Dans un semi-conducteur purement cristallin le potentiel possède la périodicité du réseau cristallin. Bloch a montré qu'il est possible de trouver les fonctions d'onde décrivant l'état d'une particule en utilisant un potentiel périodique pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Un modèle simple, le modèle de Krönig et Penney, permet de calculer des bandes d'énergie permises et interdites dans un cristal ainsi que le caractère lié, quasi-libre ou libre des électrons en considérant que le potentiel cristallin est modélisé par des potentiels carrés.

On qualifie de liés, les électrons situés sur les orbitales des atomes, de quasi-libres, ceux extraits des atomes mais subissant le potentiel cristallin et enfin de libres ceux qui ne subissent qu'un potentiel constant (modélisant le fait qu'ils sont liés au cristal). Les porteurs (électrons ou trous) qui participent à la conduction sont les particules quasi-libres. C'est ce modèle, la théorie des bandes, qui est utilisé pour les semi-conducteurs cristallins dans lequel les électrons libres occupent la bande de conduction (BC), les trous occupent la bande de valence (BV). Ces bandes sont séparées par la bande interdite (BI) de largeur  $E_G$  (le gap du semi-conducteur). Comme rappelé au paragraphe (b), dans ce type de matériau la densité d'état a une forme en racine de l'énergie (Fig. 12 a) et Eq. 9).

Du point de vue du transport, le transport par bandes est le plus efficace car le déplacement des porteurs se fait sur de longues distances à travers des états accessibles continument. L'efficacité du transport sera diminuée par toutes les interactions susceptibles de perturber le déplacement des charges. Les interactions principales sont i) les interactions avec les atomes du réseau cristallin et ii) les interactions avec les défauts et les impuretés présentes dans le cristal.

La première interaction i) est due à la vibration thermique des atomes du réseau autour de leur position d'équilibre. L'énergie de ces vibrations est quantifiée et le quantum d'énergie peut être modélisé comme une particule, le phonon. L'influence de la température avec les porteurs de charge est régit par l'interaction électron / phonon. Dans ce type d'interaction le déplacement des porteurs est perturbé par les chocs qu'ils subissent avec les phonons. La fréquence des chocs augmente avec la température. Le déplacement des porteurs est donc d'autant plus difficile que la température augmente. Autrement dit, la mobilité diminue quand la température augmente. La dépendance de la mobilité avec la température est bien modélisée par l'Eq. 18 :

$$\text{Eq. 18} \quad \mu = \mu_{300} \times (T/300)^{-\alpha}$$

où  $\mu_{300}$  est la mobilité mesurée à 300K et  $\alpha$  un paramètre positif caractéristique du matériau. Dans le silicium,  $\mu_{300}$  est de l'ordre de  $1000\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les électrons et  $\alpha$  de l'ordre de 1.5.

Toute imperfection (défaut ou impureté) d'un cristal semi-conducteur perturbe la périodicité du réseau et introduit des niveaux d'énergie accessibles qui peuvent être piégeant. Ces niveaux sont dits extrinsèques. Il existe toute sorte de défauts extrinsèques qui peuvent être des lacunes d'atomes du réseau ou des impuretés constituées d'atomes autres que ceux du semi-conducteur qui se placent entre les atomes du réseau (impureté interstitielle) ou à la place d'un atome du réseau (impureté



substitutionnelle). Du point de vue du transport la présence de ces imperfections crée des interactions, des chocs, entre les porteurs de charge et ces imperfections. La mobilité diminue donc quand la concentration de défaut et d'impureté augmente. Une concentration d'imperfection augmentant dans un cristal peut être vue comme une augmentation du désordre. Comme l'a montré Anderson dans les années 1950, des états localisés apparaissent dans la bande interdite. Cohabiteraient alors dans le diagramme de bandes des états délocalisés et localisés. En augmentant le désordre de telle sorte que le matériau devienne complètement amorphe conduirait à des états accessibles qui ne seraient que localisés. C'est le cas suivant des semi-conducteurs amorphes.

(ii) *Transport de charge dans les matériaux amorphes*

Bases théoriques du transport dans les semi-conducteurs amorphes

Les niveaux d'énergie accessibles dans un semi-conducteur amorphe sont localisés et répartis aléatoirement en énergie et spatialement. Que ces états localisés soient dus au désordre dans un matériau inorganique comme le silicium amorphe, portés par des petites molécules organiques désordonnées ou portés par de longues chaînes polymériques, les concepts avancés dans la suite restent valables. L'approche adoptée à l'heure actuelle pour la modélisation du transport dans les matériaux amorphes milite pour un comportement universel indépendant du type de matériaux (organique ou inorganique).

Pour se déplacer le porteur de charge doit aller d'un état localisé  $i$  d'énergie  $E_i$  vers un autre état localisé  $j$  vide d'énergie  $E_j$ . Pour cela il doit traverser la zone de l'espace séparant les sites  $i$  et  $j$  par effet tunnel. Le saut tunnel a une certaine probabilité  $\omega_{ij}$  de se produire qui dépend de la distance  $R_{ij}$  et de l'écart énergétique  $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$  entre les sites  $i$  et  $j$ . Le transport par saut est représenté schématiquement sur la Fig. 17. On comprend intuitivement, d'une part, que la probabilité  $\omega_{ij}$  diminue quand la distance  $R_{ij}$  augmente et/ou quand  $\Delta E_{ij} > 0$  augmente, et d'autre part, que pour passer d'un niveau d'énergie  $E_i$  à un niveau d'énergie supérieur  $E_j > E_i$  le porteur doit gagner de l'énergie. L'énergie que doit gagner le porteur traversant par effet tunnel de  $i$  vers  $j$  quand  $E_j > E_i$  peut être sous forme thermique en absorbant un phonon.

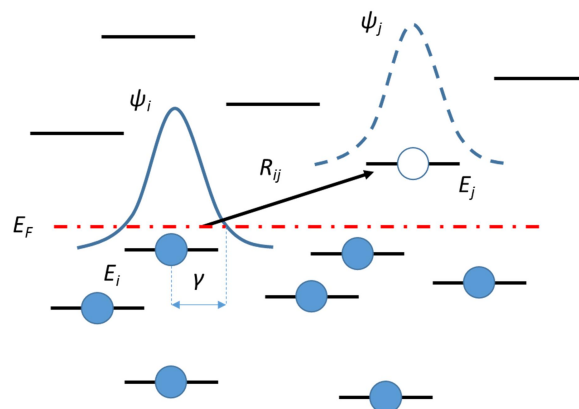


Fig. 17 Représentation schématique d'un saut de porteur depuis le niveau  $E_i$  vers le niveau vide  $E_j$ .  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  représentent les fonctions d'onde du porteur sur le site  $i$  et  $j$  respectivement.

Le transport qui en résulte sera donc assisté thermiquement. Autrement dit, la mobilité augmente quand la température augmente ; comportement en température inverse au cas d'un transport par bandes.

Pour calculer la mobilité dans un matériau amorphe une approche numérique de résolution d'une équation de transport à trois dimensions est souvent utilisée. C'est l'approche de la « *3D master equation* » [HOL\_J\_J\_M10]. Cette approche est utilisée pour valider les modèles analytiques de mobilité que l'on utilise dans le modèle d'OTFT. On la décrit brièvement ici.

Dans l'approche de la « *3D master equation* », on génère un ensemble de sites accessibles aux porteurs répartis aléatoirement dans l'espace et en énergie. Le courant généré par l'application d'un champ électrique  $E$  en régime permanent doit être calculé en résolvant numériquement la « *master equation* » suivante :

$$\text{Eq. 19} \quad \sum_j \omega_{ij} P(\text{site } i \text{ occupé et } j \text{ non occupé}) = \sum_j \omega_{ji} P(\text{site } j \text{ occupé et } i \text{ non occupé}),$$

où  $P$  est une probabilité d'occupation dépendante de l'occupation du site sur lequel peut sauter le porteur. L'égalité de l'Eq. 19 signifie simplement qu'en régime permanent le flux de porteurs arrivant sur chaque site  $i$  est égal au flux de porteurs le quittant. Cependant, pour résoudre l'Eq. 19 on considère que les probabilités d'occupation  $p_i$  des sites  $i$  sont indépendantes de l'état d'occupation des autres sites. Avec cette approximation la « *master equation* » s'écrit :

$$\text{Eq. 20} \quad \sum_j [\omega_{ij} p_i (1 - p_j) - \omega_{ji} p_j (1 - p_i)] = 0.$$

La probabilité d'occupation  $p_i$  d'un site  $i$  est donnée par la statistique de Fermi-Dirac hors équilibre. En présence d'un champ électrique on peut utiliser l'Eq. 22 dans laquelle  $E_F$  représentera alors le quasi-niveau de Fermi. A champ électrique nul on aura  $p_i = f_n(E_i)$  pour les électrons.

Pour une répartition spatiale et une répartition énergétique (DOS) données, la résolution numérique du système d'équation donnée par l'Eq. 20 permet de calculer la densité de courant totale  $J$  dans le matériau. La mobilité est alors donnée par le courant divisé par la conductivité du semi-conducteur :

$$\text{Eq. 21} \quad \mu = \frac{J}{qnE}$$

avec  $n$  la concentration de porteur et  $E$  le champ électrique.

Le calcul est effectué pour un certain nombre de configuration spatiale et énergétique aléatoirement générée. La valeur de mobilité finale est la valeur moyenne des mobilités calculées pour chaque configuration.

Une expression très utilisée de  $\omega_{ij}$  est l'expression de Miller-Abrahams [MIL\_A60] obtenue en considérant un effet tunnel assisté thermiquement entre les sites  $i$  et  $j$ . Elle vaut en prenant en compte la position de l'énergie de Fermi  $E_F$  :

$$\text{Eq. 22} \quad \omega_{ij} = \omega_0 \exp\left(-\frac{2R_{ij}}{\gamma}\right) \times \exp\left(-\frac{|E_i - E_j| + |E_i - E_F| + |E_j - E_F|}{2k}\right),$$

où  $\gamma$  est le rayon de localisation (correspondant à l'étalement de la fonction d'onde du porteur localisé sur un état discret (Fig. 17), de l'ordre de  $10^{-8}$  cm) et  $\omega_0$  est la fréquence de « saut libre » (en anglais *attempt-to-escape frequency*) qui est de l'ordre de  $10^{12}$  s<sup>-1</sup> dans le cas d'une interaction avec les phonons.

La validité des modèles de mobilité qui sont implémentés dans notre modèle d'OTFT est testée par leurs auteurs en les comparant aux résultats obtenus avec la « *master equation* » [BAR\_S\_D14]. La brève description que je fais ici de sa résolution a pour but de comprendre comment ces auteurs justifient (ou critiquent) ces modèles. Nous n'avons pas mis en œuvre par nous-même cette approche.

La suite présente deux de ces modèles de mobilité qui sont implémentés dans le modèle d'OTFT.

### Modèles de mobilité

Pour notre approche de modélisation du transistor avoir des modèles de mobilité analytiques est préférable. Plusieurs modèles ont été publiés pour les semi-conducteurs amorphes. A l'heure actuelle nous avons implémenté et testé deux modèles avancés de mobilité. Le premier modèle, le modèle de Cottaar [COT\_J11], a été développé pour des densités d'états gaussiennes et le deuxième modèle, le modèle de Nenashev [NEN\_A\_V13], a été développé pour des densités d'états exponentielles. Ces deux modèles sont comparés à des simulations numériques de la « *master equation* » précédemment citée [BAR\_S\_D14].

Même si ces deux modèles sont analytiques, leur implémentation dans un logiciel de simulation de composant n'est pas immédiate. Le domaine de validité de ces modèles est limité (en concentration, en température, en forme de densité d'états...). Or, lors de la résolution numérique des équations pour calculer le courant drain du transistor, le processus de convergence ou le choix des paramètres de l'utilisateur peuvent conduire à sortir du domaine de validité du modèle de mobilité. Il a donc fallu contourner ces limitations pour que les calculs numériques convergent et que les résultats restent cohérents physiquement.

Une brève description de ces deux modèles est donnée dans la suite. Nous présentons également comment nous avons traité le problème du domaine de validité de ces modèles pour leur implémentation dans le modèle I(V) d'OTFT.

#### *Modèle de Cottaar*

Le modèle de Cottaar et al. [COT\_J11] a été développé pour modéliser le transport dans les matériaux organiques amorphes possédant des DOS gaussiennes. Le matériau amorphe est modélisé par un réseau aléatoire de résistances qui relie chacun des sites accessibles aux porteurs de charge. Chaque valeur de résistance du réseau représente la probabilité de saut entre chaque site. On considère une valeur critique de la résistance pour laquelle le porteur pourra se déplacer d'un site à l'autre à travers la résistance. L'approche se base sur des calculs utilisant une théorie de la percolation modifiée. Le calcul du courant pour un champ électrique donné conduit à l'établissement d'une expression analytique de la mobilité (Cf. Eq. 2 dans [COT\_J11]) avec un bon accord avec la « *master equation* » pour des DOS

gaussiennes avec  $\sigma > 1kT$  (Fig. 18). Pour des DOS avec  $\sigma < 1kT$  l'expression analytique n'est plus valable.

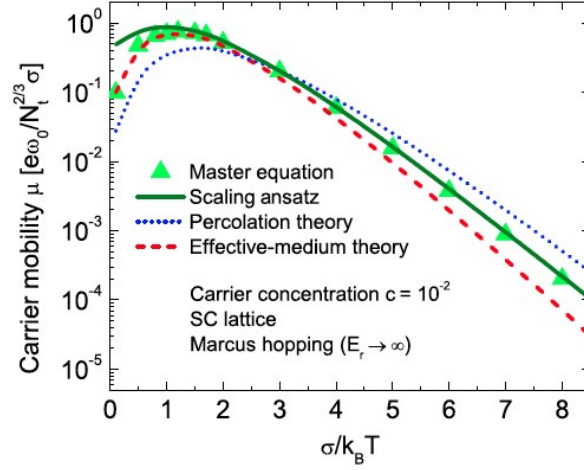


Fig. 18 Comparaison entre l'expression analytique de la mobilité donnée par la théorie modifiée de la percolation (trait plein) et le calcul numérique complet de la « master equation » (symboles) [COT\_J11].

Pour obtenir une expression analytique de la mobilité en fonction de la probabilité de saut, les auteurs ont dû considérer une répartition spatiale des sites régulière (cubique, cubique face centrée...). Ce point représente une limitation du modèle où les sites sont bien entendus répartis aléatoirement dans l'espace. Le modèle de mobilité est un modèle paramétrique donnée par l'Eq. 23 [COT\_J11].

$$\text{Eq. 23} \quad \mu(T, c) = B \frac{q\omega_0}{N_0^{2/3} kTc} \left(\frac{kT}{\sigma}\right)^\lambda \exp\left(\frac{E_F(T,c) - E_{crit}}{kT}\right)$$

Le modèle est fonction de la température ( $T$ ), de la concentration de porteur ( $c$ ), de la forme de la densité d'états ( $\sigma$  et  $N_0$ ), des paramètres de saut et de constante que l'on utilise, en pratique dans nos modèles, comme paramètres d'ajustement ( $B$ ,  $\lambda$  et  $E_{crit}$ ). Les paramètres sont ajustés pour « coller » aux simulations de la « master equation » pour différentes formes cristallines du réseau et pour deux modèles de calcul de probabilité de saut (Miller-Abrahams (Eq. 22) et Marcus). L'écart entre l'expression analytique de la mobilité de l'Eq. 23 et le calcul numérique de la « master equation » est illustré sur la Fig. 19. Cette figure montre qu'à haute concentration ( $c > 0.1$ ) le modèle analytique diverge en surestimant les mobilités qui devraient physiquement converger vers une valeur limite.

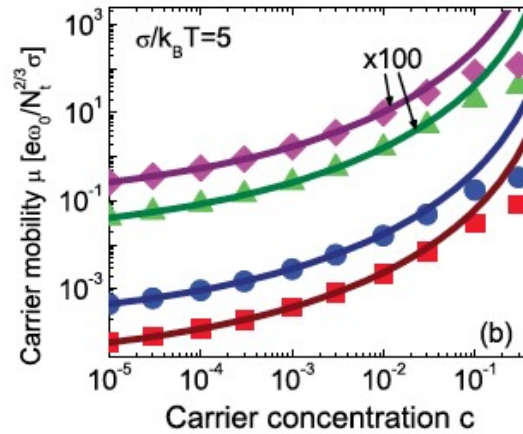


Fig. 19 Mobilité simulée en fonction de la concentration de porteur issu de la référence [COT\_J11] pour différentes configurations du réseau et différent modèle de probabilité de saut. Traits pleins : modèle Cottaar. Symboles : « master equation ».

Les deux limitations du modèle de Cottaar, visibles sur les deux figures Fig. 18 et Fig. 19, doivent être prises en compte et contournées lors de l'implémentation dans notre modèle d'OTFT. Dans un premier temps, on limite la largeur de la gaussienne à  $kT$  en accord avec la limitation pointée par les auteurs et visible sur la Fig. 18. Dans un deuxième temps, l'augmentation dramatique des mobilités à forte concentration visible Fig. 19 n'est pas physique. Il est raisonnable de supposer que dans un matériau réel la mobilité va saturer à une valeur limite. Ce que montrent les calculs numériques issus de la résolution de la « master equation » (symboles sur la Fig. 19). Pour rendre compte de la « master equation » une saturation de la mobilité a été introduite de la manière suivante (Eq. 24) dans le modèle d'OTFT :

$$\text{Eq. 24} \quad \frac{1}{\mu_{used}(c,T)} = \frac{1}{\mu(c,T)} + \frac{1}{2 \times \mu(c=0.1,T)}$$

où  $\mu_{used}(c,T)$  est la mobilité utilisée dans le modèle de transistor,  $\mu(c,T)$  est la mobilité donnée par l'Eq. 23 et  $2 \times \mu(c = 0.1, T)$  est la valeur de saturation choisie pour la saturation. La Fig. 20 compare les valeurs de mobilité simulées avec le modèle de Cottaar (Eq. 23) et les valeurs de mobilité obtenues avec la modification de l'Eq. 24.

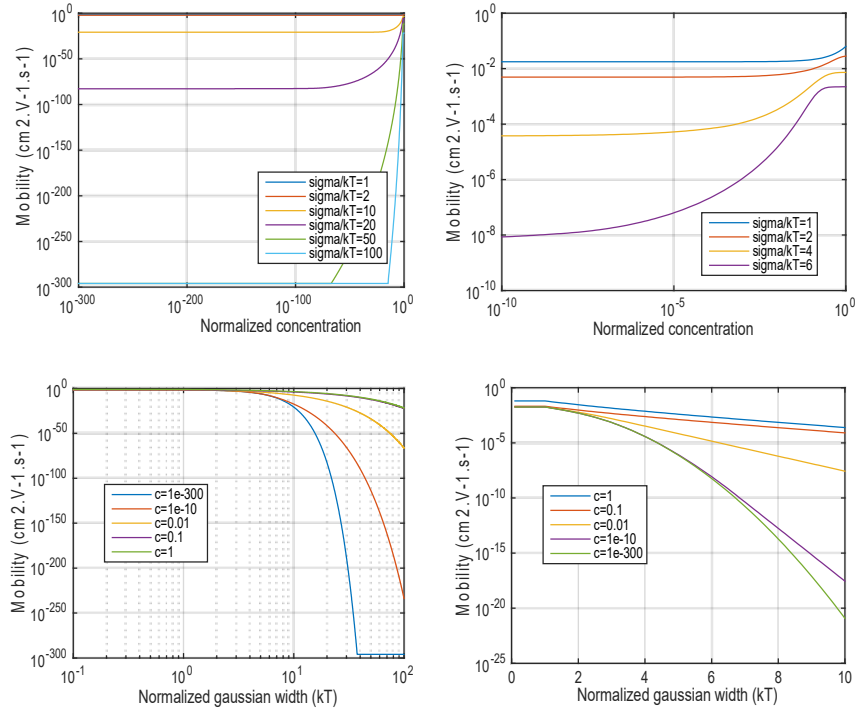


Fig. 20 Mobilité simulée en fonction de la largeur de la DOS Gaussienne (haut) et en fonction de la concentration de porteur (bas). Simulation avec le modèle de Cottaar ([COT\_J11], Eq. 23) (gauche) et simulation avec le modèle modifié implémenté (Eq. 24) (droite).

Jusque-là, le modèle de Cottaar est le modèle de mobilité qui nous sert en pratique pour simuler les OTFT présentant des mobilités effectives qui, d'une part, augmentent avec la tension de grille et qui, d'autre part, présentent une activation en température. Les exemples de simulation d'OTFT qui seront présentés dans la suite utiliseront ce modèle.

Un autre modèle de mobilité est implémenté dans le modèle de transistor : le modèle de Nenashev.

#### Modèle de Nenashev

Le modèle analytique de mobilité présenté par Nenashev et Baranovskii pour une DOS exponentielle [NEN\_A\_V13] (Eq. 25) est basé, comme le modèle de Cottaar [COT\_J11], sur un calcul de percolation en considérant un réseau de résistances. Cependant, les auteurs montrent que dans le cas d'une DOS exponentielle le calcul conduit à une expression analytique de la mobilité tout en considérant une répartition aléatoire des sites (Eq. 25). (Ce que ne font pas Cottaar et al. [COT\_J11] précédemment cité.). Le modèle de la mobilité dépend de la concentration  $c$  et de la température.

$$\text{Eq. 25} \quad \mu(c, T) = 0.36 \left( \frac{kT}{\sigma} \right)^{0.875} \frac{\omega_0 q}{c \sigma \alpha} \left[ \frac{1}{0.2198} \frac{c}{\left( \frac{\alpha \sigma}{kT} \right)^3} \right]^{\sigma/kT}$$

avec  $\alpha = 0.3N_0^{-1/3}$ ,  $N_0$  la densité d'états et  $\sigma$  le paramètre qui fixe la forme de la DOS exponentielle (Eq. 11).

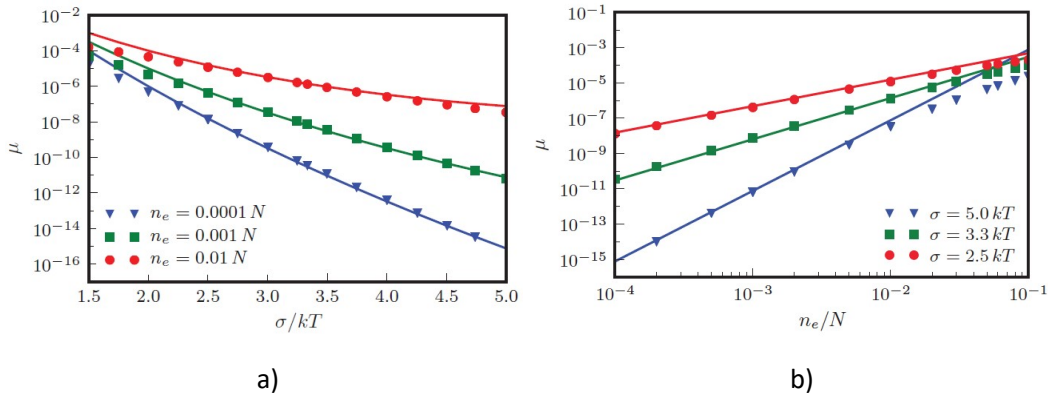


Fig. 21 a) Mobilité en fonction de la température b) Mobilité en fonction de la concentration de porteur. Traits pleins : simulation avec la « master equation » / Symboles : simulation avec l'Eq. 25. Figures issues de la référence [NEN\_A\_V13].

Ce modèle possède aussi un domaine de validité en dehors duquel il n'est plus applicable. Les Fig. 21 a) et b) montrent que l'Eq. 25 n'est plus valable aux faibles  $\sigma/kT$  et aux fortes concentrations. Le domaine de validité pour la forme de la DOS exponentielle est de  $2 < \sigma/kT < 5$  et pour la concentration le domaine est de  $c < N_0/100$ . Les mêmes remarques qui ont été faites précédemment sur la nécessité de prendre en compte et de contourner ces limitations pour permettre l'implémentation du modèle de mobilité dans le modèle de transistor sont ici encore valables. Par conséquent, le modèle de mobilité de Nenashev et Baranovskii doit également être modifié pour être convenablement implémenté dans le modèle de transistor. L'approche est similaire à celle présentée ci-dessus (Eq. 24).

Le travail d'implémentation de ce modèle de mobilité a été effectué. Il est donc utilisable pour simuler les OTFT et c'est pourquoi il est présenté ici. Cependant, nous n'avons pas encore testé de manière approfondie sa pertinence en le confrontant à des mesures I(V). C'est un travail encore à effectuer.

Nous venons de présenter deux modèles de mobilité dédiés aux SCO amorphes. Tous les OTFT que nous avons jusque-là étudiés se comportent comme étant constitué d'un SCO amorphe et leur modélisation est obtenue en utilisant le modèle de mobilité de Cottaar.

Nous présentons maintenant un modèle souvent invoqué dans les SCO : le modèle MTR. Ce modèle est en particulier souvent avancé pour rendre compte du transport dans les SC poly-cristallins.

### (iii) Transport de charge dans les matériaux poly-cristallins

Le modèle de transport par piégeage-dépiégeage multiples (Multiple Trapping and Release, MTR, en anglais) est souvent avancé dans les SCO poly-cristallin [HOR\_G04, NOR\_R13, STR\_R\_A05]. Le modèle MTR suppose que les porteurs se déplacent par états étendus (transport par bande) mais sont piégés dans des états localisés répartis dans la bande interdite du matériau. Les porteurs piégés sont cependant réémis sous l'action de la température. La Fig. 22 illustre le principe du modèle MTR. L'occupation des niveaux pièges est en partie déterminée par la position du niveau de Fermi dans la bande interdite. Dans un OTFT c'est la tension de grille qui conditionne la position du niveau de Fermi et donc, la concentration totale de charges accumulées  $n_{total}$ , avec  $n_{total} = n_{free} + n_{trapped}$  où  $n_{free}$  est la concentration des charges libres (délocalisées dans la bande de transport) et  $n_{trapped}$  est la

concentration des charges piégées. Seules les charges libres participent au courant. La mobilité effective extraite à partir du courant drain du transistor sera égale à la mobilité des porteurs dans la bande de transport modulée par le rapport entre les charges libres et la charge totale (Eq. 26).

$$\text{Eq. 26} \quad \mu_{eff} = \mu_0 \times \frac{n_{free}}{n_{free} + n_{trapped}}$$

Ce modèle peut donc rendre compte de la dépendance en température et de la tension de grille de la mobilité dans les SCO : une mobilité qui augmente avec la température et avec la tension de grille. Il a été développé à l'origine pour décrire le transport dans le silicium amorphe [SHU\_M84].

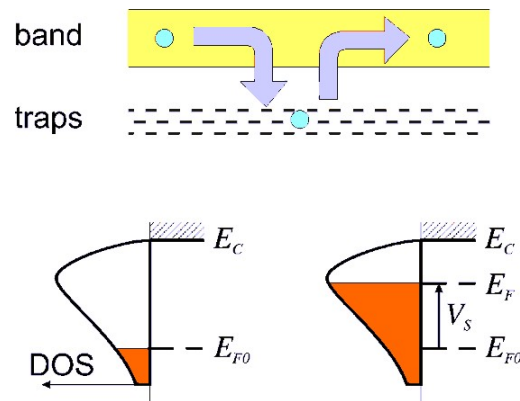


Fig. 22 Principe du transport d'électrons par piégeage-dépiégeage multiples.

Le modèle MTR est présenté ici car il est souvent cité dans la littérature pour rendre compte de la dépendance en température et de la tension de grille de la mobilité effective dans les OTFT. Il est intéressant d'un point de vue phénoménologique et pédagogique. Il permet de se représenter deux situations assez distincts : i) l'effet d'un niveau énergétique effectif de transport (un niveau seuil) à partir duquel les porteurs de charge ne seraient plus piégés et donc libres de se mouvoir, ou ii) l'effet de la présence de pièges localisés à des joints de grain dans un semi-conducteur poly-cristallin.

Le point i), existence de niveaux de transport et de niveaux piégeant, ne traduit pas la réalité physique des SCO où il y a un continuum de niveaux d'énergie accessibles aux porteurs répartis dans les bandes HOMO et LUMO mais aussi dans la bande interdite. Or, tous ces niveaux conduisent, certes, plus ou moins bien, mais conduisent grâce au mécanisme de transport par saut. C'est ce que tentent de simuler les modèles de transport dans les SCO amorphes que nous avons décrit plus haut. Il nous semble donc que le modèle MTR n'apporte rien de plus que les modèles développés pour les SCO amorphes.

Le point ii) est lui plus pertinent pour un SCO poly-cristallin où des états délocalisés seraient présents dans les grains cristallins et où des états localisés piégeant seraient présents aux joints de grain. Dans ce cas, la nature des niveaux d'énergie aux joints de grain pourrait être de « vrais » pièges et le modèle MTR pourrait permettre de décrire cette réalité. Le modèle MTR devrait être implémenté dans le modèle de transistor en faisant intervenir la localisation des pièges dans le canal. L'idée est intéressante et la mise en œuvre d'une telle approche pourrait être envisagée. C'est une piste de travail. Pour l'heure, le modèle MTR n'est pas implémenté dans le simulateur d'OTFT.



Nous venons de décrire différentes approches pour rendre compte des propriétés de transport dans les SCO. Nous abordons maintenant les mécanismes d'injection de charge dans ces matériaux.

(d) *Injection de charge*

Le dopage des SCO reste encore peu utilisé dans les OTFT. Les semi-conducteurs organiques, utilisés à l'heure actuelle dans les composants et en particulier dans les OTFT, sont souvent considérés comme « intrinsèques ». Les SCO sont donc généralement considérés comme non dopés. Des états de pièges peuvent cependant être présents sous forme d'états accessibles dans la bande interdite du matériau.

Il faut cependant noter que des avancées notables sont enregistrées dans l'utilisation du dopage dans les OTFT. Des travaux ont récemment montré l'intérêt de doper au niveau des électrodes injectantes source et drain pour obtenir des contacts ohmiques [TAN\_C\_G16]. Le dopage du canal du transistor organique permet aussi d'envisager des OTFT qui fonctionneront en inversion [LUS\_B16].

Dans le cas d'un SCO intrinsèque, l'injection de charge depuis des électrodes est donc le mécanisme qui permet de générer des porteurs dans les composants organiques et en particulier dans le canal d'un OTFT. Un mauvais contact aux interfaces électrodes / SCO peut être le facteur limitant principal du courant dans un OTFT. La qualité de ce contact va influencer l'efficacité de l'injection des charges et va donc jouer sur les performances du composant. Il est donc très important de comprendre les mécanismes physiques d'injection de porteurs de charge depuis une électrode métallique vers un SCO et, en particulier, comment les porteurs accèdent à l'interface isolant / SCO pour former le canal dans le transistor [NAT\_D12]. Les mécanismes d'injection avec les mécanismes de transport de charge sont les deux phénomènes principaux limitant les performances des OTFT. On aborde dans ce paragraphe les mécanismes d'injection tels qu'ils sont décrits à l'heure actuelle.

La nature de l'interface entre un conducteur de type métallique et un SCO dépend d'un grand nombre de facteurs qu'il est parfois difficile de prendre en compte rigoureusement. Ces facteurs sont : i) l'environnement énergétique des porteurs à l'interface métal / SCO, ii) la morphologie de l'interface et la géométrie des électrodes et, dans une moindre mesure, iii) la morphologie du SCO au voisinage direct de la surface du métal.

Le point i), l'environnement énergétique vu par les porteurs à l'interface métal / SCO, est le résultat de l'interaction entre les atomes du métal et les molécules du SCO. Une barrière de potentiel vue par les porteurs injectés s'établit à l'interface qui correspond à la différence éventuelle des niveaux de Fermi de chacun des matériaux et par la présence de dipôles. L'origine de ces dipôles peut être multiple. Il ne s'agit pas ici de décrire en détail cette origine. La Fig. 23, issu de l'article de Hisao Ishii et al. [ISH\_H99], illustre cependant différents mécanismes susceptibles de produire des dipôles à une interface métal / SCO. Dans notre approche, cet environnement énergétique complexe sera pris en compte simplement en utilisant une hauteur de barrière énergétique effective. Les différents mécanismes de création de dipôles induiront une augmentation ou une diminution de la barrière effective vue par les porteurs injectés.

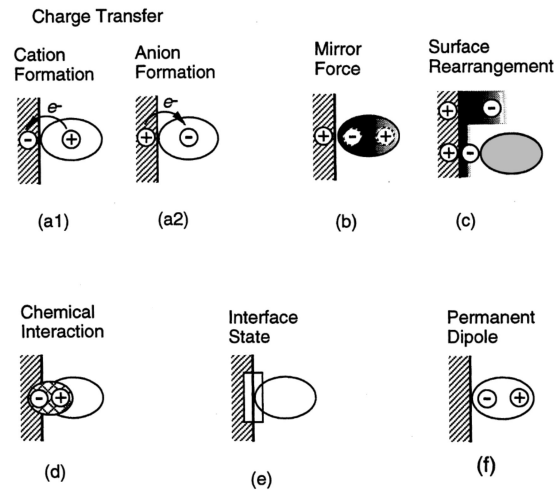


Fig. 23 Différents mécanismes pouvant conduire à la formation de dipôle à l'interface métal / SCO [ISH\_H99].

Les points ii) et iii), relatifs à la morphologie du SCO et à la géométrie des contacts, sont liés aux procédés technologiques de fabrication. Concernant le point ii), dans les OTFT plusieurs géométries sont possibles (Fig. 6) conduisant à déposer d'abord les électrodes injectantes sur le SCO (Fig. 6 a) et d)) ou au contraire le SCO sur les électrodes (Fig. 6 b) et c)). La morphologie de l'interface métal / SCO, i.e. la rugosité, sera alors différente. Concernant le point iii), les molécules du film SCO s'agenceront différemment au voisinage des électrodes source et drain quand le film sera déposé après le dépôt des électrodes. Ce changement de morphologie peut créer des zones proches des électrodes où les mobilités seront différentes et en générale moins élevées que dans le volume du SCO. Nous avons mis en évidence cela dans des OTFT à base de PTAA déposé par tournette sur un réseau d'électrodes en or [49] [87]. Les effets des points ii) et iii) peuvent être pris en compte en considérant des résistances de source et de drain en série avec la résistance de la zone de conduction (le canal dans le cas d'un OTFT).

Dans notre approche de modélisation des mécanismes physiques qui se produisent aux contacts nous considérerons des résistances séries (linéaires ou non) et / ou la présence d'une hauteur de barrière effective. Dans ce dernier cas, nous introduirons des modèles d'injections spécifiques aux SCO.

Tout d'abord, nous décrirons, d'un point de vue énergétique, l'interface métal / SCO et les modèles qui permettent de décrire les phénomènes d'injection de charge à travers ce type d'interface. Ce point est général et valable pour tous les types de composants de l'électronique organique où les porteurs sont injectés depuis une électrode vers un SCO. Ensuite, nous décrirons les phénomènes aux contacts spécifiques aux OTFT et l'effet de la position des électrodes de source et de drain par rapport au canal. Nous aborderons alors les notions de résistances de contacts.

(i) Diagramme énergétique d'une interface métal / SCO

L'injection de charge au niveau d'un contact métal (électrode) / semi-conducteur dépend de la position relative des niveaux de Fermi de chacun des matériaux et de la présence éventuelle de dipôles (Fig. 23). La mise en contact d'un métal et d'un semi-conducteur, élevés au même potentiel électrique, va atteindre l'équilibre thermodynamique (courant nul) en échangeant des porteurs de charge à travers l'interface métal / SC et conduira à égaliser les niveaux de Fermi (Fig. 24 a)). Les électrons diffusent du

matériau avec le niveau de Fermi le plus élevé (avec le travail de sortie le plus petit) vers le matériau avec le niveau de Fermi le plus bas (avec le travail de sortie le plus grand). Une différence de travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur conduit donc à l'établissement d'une charge d'espace et d'une chute de potentiel à l'interface. Une différence de travaux de sortie conduira donc soit à une accumulation de porteurs stockés dans le semi-conducteur soit à une zone de déplétion (vide de porteurs). Dans ce dernier cas, le SCO étant considéré comme intrinsèque, aucune charge ne sera présente dans la zone de déplétion. Le courant de diffusion sera contrebalancé à l'équilibre par le courant de conduction dû à la zone de charge d'espace qui crée un champ électrique qui tend à ramener les porteurs injectés dans le semi-conducteur vers le métal. Il est à noter qu'à l'interface métal / SCO se crée une barrière de potentiel même s'il y a égalité des travaux de sortie entre les deux matériaux. Ceci est montré dans la référence [OEH\_M14] et est illustré sur la Fig. 24 b).

Une polarisation appliquée entre l'électrode et le semi-conducteur conduira à une densité de courant d'injection  $J_{inj}(E_{inj})$  où  $E_{inj}$  est le champ électrique qui entraîne les porteurs de charge depuis l'électrode vers le semi-conducteur. On appellera  $U_{inj}$  la chute de potentiel aux bornes de la zone de charge d'espace (ou de déplétion) et  $X_{inj}$  sa largeur.

Un contact métal / semi-conducteur peut être ohmique (linéaire) ou non-ohmique (non-linéaire). On considère un contact ohmique si les niveaux d'énergie à l'interface conduisent à une concentration de porteur beaucoup plus élevée à l'interface que dans le volume du semi-conducteur pour que la courbure de bande dans le SC permette le passage par effet tunnel des porteurs à travers l'interface. Dans ce cas, une faible polarisation appliquée au contact permettra d'avoir le courant maximum pouvant être atteint dans le composant. Le courant est alors non-limité par le contact (il sera limité par le transport dans le volume du SC). L'électrode peut alors être vue comme un réservoir de charge infini pouvant être injectée dans le semi-conducteur. Cette situation idéale peut être obtenue de différente manière. En pratique, dans le cas d'un contact métal / semi-conducteur inorganique (silicium par exemple) on dope à l'interface pour avoir un contact ohmique. Comme les mécanismes de dopage sont encore mal compris et mal contrôlés dans les semi-conducteurs organiques, la réalisation de contact ohmique en électronique organique reste encore un challenge.

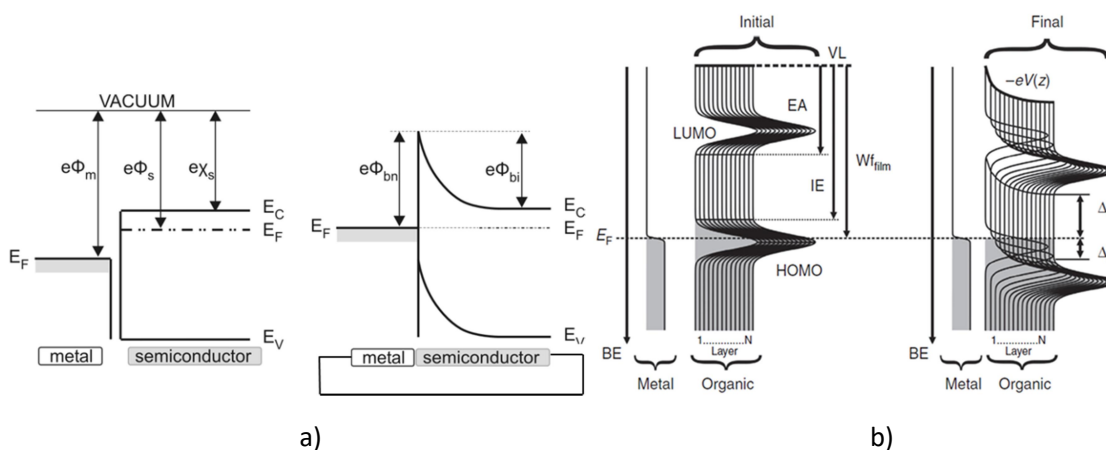


Fig. 24 a) Représentation usuelle d'un contact Schottky et de l'égalisation des niveaux de Fermi. b) Représentation d'un contact métal / SCO et de la formation d'une barrière de potentiel à l'interface même quand les travaux de sortie entre les deux matériaux sont identiques [OEH\_M14].

Les études théoriques et expérimentales sur l'injection des charges depuis un métal vers un SCO sont très nombreuses (voir [NAT\_D12] pour une revue très complète sur le sujet). Deux modèles d'injection semblent émerger et sont souvent cités : i) le modèle de Scott et Malliaras [SCO\_J\_C99] et ii) le modèle d'Arkhipov [ARK\_V98]. Ces deux modèles ont été implémentés dans notre simulateur d'OTFT (voir paragraphe (3)(d)(iv)) et sont décrits brièvement dans le paragraphe suivant.

#### (ii) Modèles d'injection à l'interface métal / SCO

Le courant d'injection est dû aux charges qui traversent l'interface métal / SCO. Cependant, l'ensemble des charges qui vont du métal vers le SCO ne contribuent pas au courant d'injection : certaines charges retournent vers l'électrode de source (phénomène de recombinaison à l'interface). L'intensité d'un courant d'injection est donc déterminée, d'une part, par la probabilité que des porteurs de charge présents dans le métal soient injectés dans le SCO et, d'autre part, par la probabilité que les porteurs injectés ne se recombinent pas à l'interface.

Historiquement, pour modéliser les courants d'injection on a utilisé des modèles développés dans les matériaux inorganiques, notamment les modèles de courant tunnel dit de Fowler-Nordheim (courant à travers une barrière triangulaire) et le modèle thermoélectronique (courant dû aux porteurs ayant une énergie thermique suffisante pour passer la barrière). Cependant ces modèles ont vite montré leurs limites dans les matériaux organiques et des modèles spécifiques ont dû être développés pour rendre compte des expériences.

Les modèles spécifiques d'injection ont été développés à l'origine pour décrire les caractéristiques I(V) des diodes organiques. Fondamentalement, les mécanismes physiques d'injection depuis un métal (l'électrode) vers le matériau organique (le SCO) ne doivent pas différer suivant qu'ils aient lieu dans une OLED, une cellule solaire organique ou un OTFT. Dans un premier temps, on peut donc décrire ces modèles sans s'occuper du type de composant électronique dans lequel il a lieu. Cependant, nous verrons dans la suite que l'implémentation de ces modèles d'injection dans un modèle de transistor n'est pas immédiate et nécessite une approche particulière que nous décrirons en détail au paragraphe (3)(d)(iv).

Nous décrivons ici deux de ces modèles d'injection ayant tentés de prendre en compte certaines des spécificités des SCO. Nous décrivons, dans un premier temps, le modèle de Scott et Malliaras et, dans un second temps, le modèle d'Arkhipov. Ces deux modèles se présentent sous la forme d'une densité de courant,  $J_{inj}(E_{inj})$ , et sont analytiques ce qui facilitera leur implémentation dans le modèle d'OTFT.

#### Modèle de Scott & Malliaras

Le modèle d'injection développé par J. Campbell Scott et George G. Malliaras [SCO\_J\_C99] suppose un courant d'injection du métal vers le SC ( $J_{M \rightarrow SC}$ ) de type thermoélectronique pour lequel les porteurs de charge injectés dans le SCO doivent franchir la barrière par activation thermique. La densité de courant injectée s'écrit :

$$\text{Eq. 27} \quad J_{M \rightarrow SC} = -A \cdot T^2 e^{-\frac{\Phi_b}{kT}}$$

Où  $A^*$  est la constante effective de Richardson par analogie avec le modèle thermoélectronique usuel développé pour les semi-conducteurs inorganiques.

Cependant, la faible mobilité des porteurs dans le SCO fait que la probabilité de recombinaison de la charge injectée dans le SCO proche de l'interface est très grande. Le modèle considère une distance critique  $x_c$  au voisinage de l'interface en deçà de laquelle la recombinaison a nécessairement lieu. La densité de courant recombinée ( $J_{SC \rightarrow M}$ ) s'écrit :

$$\text{Eq. 28} \quad J_{SC \rightarrow M} = qn_o \mu E(x_c)$$

Où  $n_o = N_o e^{(-\Phi_b/kT)}$  est la densité de charge qui est obtenue en considérant une densité d'états à 3D (Eq. 9, forme de densité d'états rencontrées dans les matériaux cristallins) et dans l'approximation de Boltzmann. Cela peut poser un problème de cohérence du modèle de transistor où le SCO n'est pas cristallin.

Le courant d'injection est donc le courant injecté thermoélectronique (Eq. 27) auquel on soustrait le fort courant de recombinaison (Eq. 28) (Fig. 25). La densité de courant injectée ( $J_{inj}$ ) résultante s'écrit :

$$\text{Eq. 29} \quad J_{inj} = J_{M \rightarrow SC} + J_{SC \rightarrow M}$$

Pour établir leur modèle les auteurs considèrent que la densité de courant d'injection peut également s'écrire  $J_{inj} = qn_o(x_c)\mu E_{inj}$ . Cette hypothèse peut être critiquée puisque en  $x_c$  le champ électrique ne vaut pas  $E_{inj}$ .

L'expression finale de la densité de courant d'injection est donnée par :

$$\text{Eq. 30} \quad J_{inj} = -4qN_o\mu E_{inj}\Psi^2 e^{-\frac{\Phi_b}{kT}} e^{\sqrt{f}}$$

Avec  $\Psi = \frac{1+\sqrt{f}-\sqrt{1+2\sqrt{f}}}{f}$ ,  $f = \frac{4q}{kT} E_{inj} x_c$  et  $N_o$  la densité effective d'états.

Deux problèmes se posent avec ce modèle : i) un problème de divergence et ii) un problème de cohérence. En effet :

- i) L'Eq. 30 diverge aux forts champs électriques d'injection, ce qui n'est pas physique. En pratique, dans nos simulations d'OTFT, on limite donc le courant d'injection pour qu'il ne dépasse pas le courant de conduction dans le canal. Dans ce cas le courant d'injection ne limite plus le courant drain du transistor.
- ii) La densité effective d'états  $N_o$  vient du calcul de la concentration de charge  $n_o$  utilisant une densité d'états 3D (Eq. 9) et l'approximation de Boltzmann. Dans nos simulations, quand on suppose une densité d'états gaussienne (Eq. 11, SCO amorphe),  $N_o$  est calculée de manière à ce que la concentration  $n$  calculée pour une position du niveau de Fermi à  $\Phi_b$  soit égale à  $n_o$ . C'est-à-dire :  $n_o = \int_{-\infty}^{+\infty} DOS(E)f(E)dE = N_o e^{(-\Phi_b/kT)}$ .

La Fig. 25 a) donne une représentation schématique du diagramme énergétique au voisinage de l'interface électrode / SCO dans le cadre du modèle de Scott & Malliaras. La Fig. 25 b) donne un exemple de calcul de la densité de courant d'injection avec ce modèle.

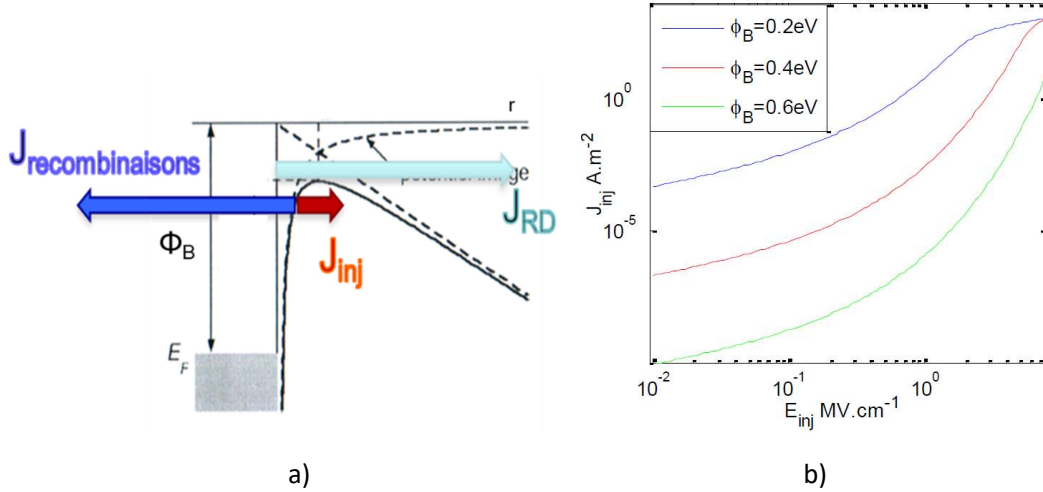


Fig. 25 a) Représentation schématique du diagramme énergétique du contact métal / SCO polarisé et du courant d'injection  $J_{inj}$  somme des courants thermoélectronique  $J_{RD}$  et du courant de recombinaison  $J_{recombinaisons}$ . b) Densité du courant d'injection à l'interface électrode/SCO en fonction du champ électrique injectant calculé pour différentes hauteur de barrière avec le modèle de Scott & Malliaras.

Malgré les problèmes relevés ici le modèle de Scott & Malliaras étant considéré comme un modèle de référence nous l'avons implémenté dans notre simulateur d'OTFT et il nous a permis de simuler avec succès les non linéarités parfois mesurées dans les caractéristiques de sortie I(V) des transistors. Ceci sera montré plus loin.

#### Modèle d'Arkhipov

Le modèle d'injection de charge depuis un métal vers un SCO développé par V. I. Arkhipov [ARK\_V98] est sans doute le plus cohérent des modèles d'injection développé pour l'électronique organique puisqu'il prend en compte le caractère amorphe du SCO. Pour cette raison nous avons entrepris de l'implémenter dans notre modèle d'OTFT.

Les hypothèses du modèle d'Arkhipov, que l'on détaille dans la suite, conduisent à l'expression analytique de la densité de courant d'injection suivante :

$$\text{Eq. 31} \quad J_{inj}(E_{inj}) = qv_o \int_a^{+\infty} e^{-2\gamma \cdot x_o} w_{esc}(x_o, E_{inj}) \int_{-\infty}^{+\infty} Bol(E') DOS[\Phi(x_o) - E'] dE' dx_o$$

avec

$$\text{Eq. 32} \quad w_{esc}(x_o, E_{inj}) = \frac{\int_a^{x_o} e^{-\frac{q}{kT}(E_{inj}x + \frac{q}{16\pi\epsilon x})} dx}{\int_a^{+\infty} e^{-\frac{q}{kT}(E_{inj}x + \frac{q}{16\pi\epsilon x})} dx}$$

Où  $q$  représente la charge élémentaire,  $v_o$  la fréquence de saut défini dans le modèle de Miller Abrahams,  $a$  la position du premier site accessible aux porteurs injectés depuis l'électrode,  $\gamma$  la distance caractérisant l'étendu des états localisés,  $x$  la distance (normale) à l'interface,  $x_o$  la position du premier saut,  $E_{inj}$  le champ électrique à l'interface injectante,  $\Phi(x)$  la valeur du potentiel électrique en  $x$ ,  $E'$  l'énergie potentiel (référéncée par rapport au niveau de Fermi de l'électrode injectante),  $DOS(E)$  la densité d'état gaussienne (Eq. 10) et  $Bol(E')$  une fonction de probabilité de valeur 1 pour  $E' < 0$  et  $\exp\left(-\frac{E'}{kT}\right)$  pour  $E' \geq 0$ .

On peut expliquer qualitativement cette expression de la manière suivante :

- Le modèle d'injection d'Arkhipov s'applique pour un SCO amorphe. Les états d'énergie accessibles dans le SCO sont donc discrets et répartis dans une densité d'états gaussienne ( $DOS(E)$  de l'Eq. 10 est utilisé dans le modèle). Le modèle va prendre en compte la répartition spatiale et énergétique des états accessibles dans le SCO.
- Les charges susceptibles d'être injectées doivent être situées dans le métal au niveau de l'interface métal / SCO et seront injectées à la fréquence  $v_o$  (Eq. 31).
- Il n'y a pas de continuum spatial d'états accessibles entre l'électrode et le SCO. Une charge injectée depuis l'électrode vers le SCO doit donc traverser par effet tunnel une certaine distance  $x_o$ . On a défini la distance  $a$  dans le SCO, depuis l'interface électrode / SCO, comme la position de l'état d'énergie accessible le plus proche aux charges injectées. Seules les charges ayant traversées une distance  $x_o$  supérieure ou égale à la distance  $a$  peuvent participer au courant d'injection (d'où l'intégrale de  $a$  à  $+\infty$  dans l'Eq. 31) et ses charges peuvent se répartir sur l'ensemble des énergies accessibles (d'où intégrale de  $-\infty$  à  $+\infty$ ) avec une certaine probabilité (notée  $Bol(E')$ ).
- Cependant, une charge injectée à une distance  $x_o \geq a$  peut, soit retourner vers l'électrode, elle se recombine donc et ne participe pas au courant d'injection, soit être mise en mouvement par conduction (par la présence du champ électrique  $E_{inj}$ ) ou par diffusion (présence d'un gradient de charge). En  $x_o$  on considère donc la probabilité qu'a la charge de participer au courant d'injection. Cette probabilité est notée  $w_{esc}$  dans l'Eq. 31 et est donnée par l'Eq. 32 (l'indice « *esc* » est pour « *escape* », échapper en anglais). Le lecteur intéressé peut se rapporter à la thèse de Grégoire de Tournadre [87] dans laquelle le calcul de  $w_{esc}$  est exposé en annexe.

La Fig. 26 a) schématise l'explication qualitative du modèle d'Arkhipov donnée ci-dessus. La Fig. 26 b) et la Fig. 26 c) montre un exemple de densité de courant d'injection calculé avec ce modèle.

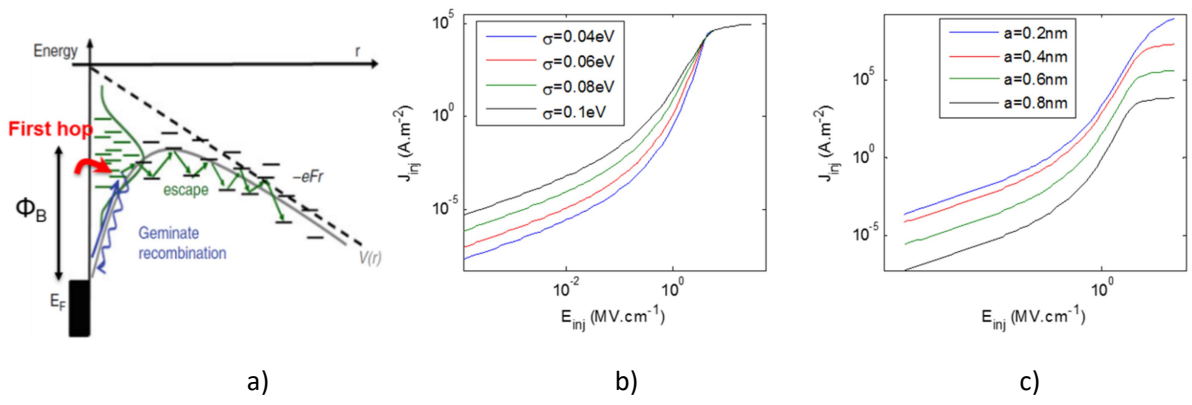


Fig. 26 a) Illustration des mécanismes d'injection dans le modèle d'Arkhipov. b) Densité du courant d'injection à l'interface électrode/SCO en fonction du champ électrique injectant calculé pour différentes largeurs de la densité d'état gaussienne avec le modèle d'Arkhipov. c) Densité du courant d'injection en fonction du champ calculé pour différentes distances minimales de saut avec le modèle d'Arkhipov.

Comme il a été relevé plus haut le modèle d'injection d'Arkhipov est le modèle le plus physique d'un contact métal / SCO publié. Il est donc très intéressant d'intégrer ce modèle dans le simulateur de transistor. Cependant, la méconnaissance de paramètre comme la fréquence de saut ou la distance minimale tunnel rend en pratique difficile son utilisation dans le simulateur.

En ajustant les paramètres on peut tenter une comparaison des deux modèles d'injection de Scott & Malliaras et d'Arkhipov. La Fig. 27 montre la comparaison des deux modèles (traits pleins) ainsi que les valeurs typiques obtenues dans une simulation d'OTFT (symboles). La conclusion de cette comparaison est que vue la zone de la caractéristique  $J_{inj}(E_{inj})$  qui est balayée dans un OTFT les deux modèles donne pratiquement les mêmes résultats. Notre simulateur ne peut donc pas discriminer entre les deux modèles. Des mesures I(V) couplées à des mesures de profil de potentiel par KPFM en température pourraient peut-être trancher mais ne sont malheureusement pas accessibles avec nos moyens actuels. Cette étude a été présentée en congrès [44].

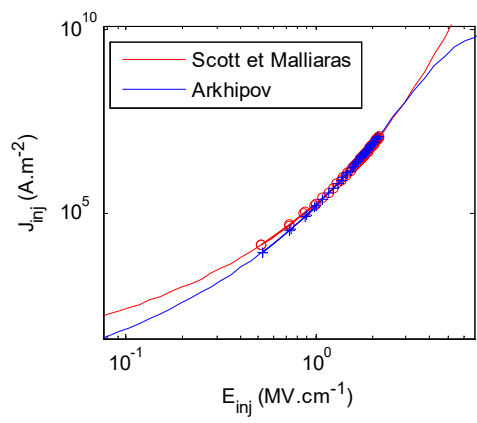


Fig. 27 Comparaison des calculs de  $J_{inj}(E_{inj})$  obtenus avec le simulateur d'OTFT utilisant les modèles de Scott & Malliaras et d'Arkhipov. (traits pleins : modèles / symboles : résultats simulation OTFT).



Comme on vient de décrire les phénomènes d'injection au contact métal / SCO on pourrait poursuivre en introduisant la notion de résistance de contact et en particulier des résistances de contact dans les OTFT. Une description détaillée de la prise en compte des résistances de contact dans les OTFT sera donnée dans la suite lors de l'exposition du modèle de transistor. Pour éviter les répétitions on renvoie donc le lecteur à cette partie (Cf. paragraphe (3)(d)(iv)). On y introduira la notion de résistance de contact au niveau des électrodes de source et de drain dans les OTFT et en particulier de l'effet de la géométrie de ces électrodes (i.e. l'effet de la position des électrodes par rapport au canal). On appellera  $R_S$  la résistance au contact source / canal et  $R_D$  la résistance au contact drain / canal. Comme on l'a précisé plus haut, dans notre approche, le problème du contact est séparé en deux contributions : celles de la présence de résistances séries ( $R_S$  et  $R_D$ ) et / ou de la présence d'une hauteur de barrière effective. L'influence d'une hauteur de barrière vient d'être décrite au paragraphe précédent ((d)). La résistance d'accès au canal pour les porteurs de charge injectés depuis les électrodes à prendre en compte dépend donc de la structure du transistor : empilée ou planaire.

Après avoir présenté les phénomènes de transport et d'injection de charge dans les SCO nous abordons maintenant la description du modèle d'OTFT proprement dit et nous exposons comment nous avons implémenté ces phénomènes.

### (3) Modélisation physique du transistor organique

Nous décrivons dans cette partie le modèle électrique d'OTFT permettant la simulation des caractéristiques statiques en courant. Pour un point de polarisation ( $U_{DS}, U_{GS}$ ) le courant drain / source  $I_{DS}$  est simulé. La tension grille / source  $U_{GS}$  permet d'accumuler les porteurs de charge dans le canal et la tension drain / source  $U_{DS}$  permet de les mettre en mouvement pour créer le courant drain  $I_{DS}$ .

Après avoir décrit succinctement les caractéristiques de transfert et de sortie du transistor et les différents paramètres que l'on peut en déduire nous présenterons le modèle du transistor idéal. Ce modèle est utilisé en pratique pour extraire des mesures I(V) des paramètres comme la mobilité ou la tension de seuil. Nous exposerons ensuite en détail le modèle numérique d'OTFT que l'on développe au laboratoire.

#### (a) Caractéristiques I(V) du transistor

Les deux principales caractéristiques I(V) mesurées en statique sur un transistor sont la caractéristique de transfert et la caractéristique de sortie. La caractéristique de transfert (Fig. 28 a)) est obtenue en mesurant le courant drain / source  $I_{DS}$  pour différentes tensions de grille / source  $U_{GS}$  et à une tension drain / source  $U_{DS}$  donnée. La caractéristique de sortie (Fig. 28 b)) est quant à elle obtenue en mesurant le courant  $I_{DS}$  pour différentes tensions de drain  $U_{DS}$  et à une tension de grille  $U_{GS}$  donnée. Ces caractéristiques sont souvent utilisées pour estimer la valeur de la mobilité des charges  $\mu$  dans le canal, le gain  $g_m = \partial I_{DS} / \partial U_{GS}$ , la pente sous le seuil  $S = \partial U_{GS} / \partial \log_{10}(I_{DS})$ , la tension de seuil  $U_T$  du transistor ou le rapport  $I_{on} / I_{off}$ . Les mesures I(V) effectuées en aller/retour permettent par ailleurs d'observer la présence éventuelle de phénomènes d'hystérésis, de dérives qui sont caractéristiques de problèmes liés à la présence de pièges, de dipôles dans les matériaux ou aux interfaces. Enfin, des caractéristiques I(V) non linéaires aux faibles tensions drain sur la caractéristique de sortie sont souvent attribuées à des problèmes liés à l'injection des charges au niveau de l'électrode de source. Ces non linéarités peuvent parfois être la conséquence de mobilités activées en champ.

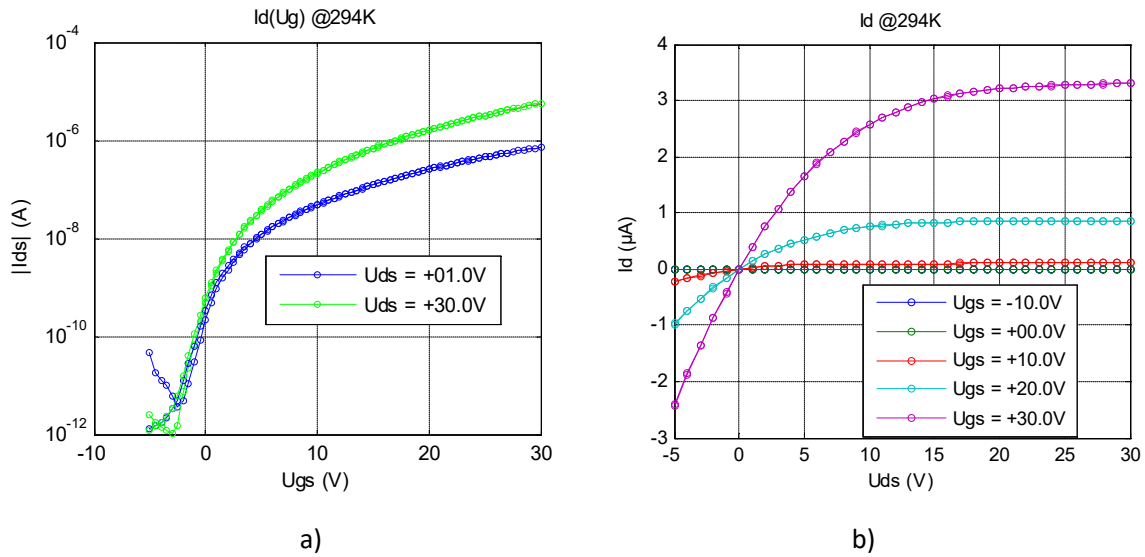


Fig. 28 Exemple de caractéristiques  $I(V)$  d'OTFT CEA Liten Gen 2. a) Caractéristique de transfert et b) caractéristique de sortie typiques d'un transistor à effet de champ.

(b) *Modèle analytique du transistor organique*

Le modèle d'OTFT analytique que nous présentons succinctement ici est considéré comme simulant un transistor idéal pour lequel la mobilité  $\mu$  est constante et les contacts électrodes / canal sont linéaires. Nous le présentons ici car la méthode usuelle d'extraction de la mobilité et de la tension de seuil  $U_T$  dérive de ce modèle. La méthode d'extraction sera aussi rappelée.

Dans la suite, l'axe le long du canal entre les électrodes source et drain est l'axe  $x$ , l'axe perpendiculaire à l'interface isolant / semi-conducteur est l'axe  $z$  (Fig. 29).

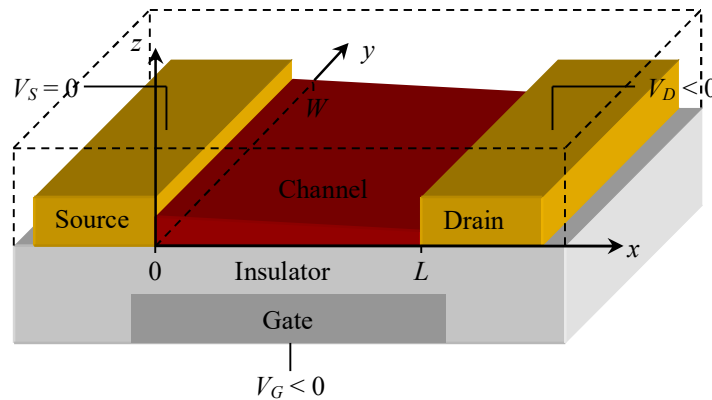


Fig. 29 Représentation schématique du canal d'un OTFT de structure planaire.

En négligeant le courant de diffusion, le courant  $I(x)$  dans une tranche verticale du SCO d'épaisseur  $dx$  et de largeur  $W$  repérée par sa position  $x$  est donné par :

Pour un OTFT de type P :

$$\text{Eq. 33} \quad I(x) = -Q_{free}(x)W\mu_p \frac{dU_{GC}}{dx}$$

Avec la densité de trous libres accumulés  $Q_{free}(x)$  est donnée par la formule suivante :

$$\text{Eq. 34} \quad Q_{free}(x) = -C_i(U_{GC}(x) - U_T)$$

Pour un OTFT de type N :

$$\text{Eq. 35} \quad I(x) = Q_{free}(x)W\mu_n \frac{dU_{GC}}{dx}$$

Avec la densité d'électrons libres accumulés  $Q_{free}(x)$  est donnée par la formule suivante :

$$\text{Eq. 36} \quad Q_{free}(x) = C_i(U_{GC}(x) - U_T)$$

Où  $C_i$  est la capacité de l'isolant de grille. Les Eq. 34 et Eq. 36 sont valables loin du seuil. En-dessous du seuil la densité de charges libres est considérée nulle.

En intégrant le long du canal et en considérant que  $I_{DS} = -I(x)$  on obtient l'équation analytique du courant suivante pour un OTFT de type P :

$$\text{Eq. 37} \quad I_{DS} = \frac{\mu_p C_i W}{L} \left( (U_{GS} - U_T)U_{DS} - \frac{1}{2}U_{DS}^2 \right)$$

Qui en régime linéaire où  $U_{DS} \ll (U_{GS} - U_T)$  tend vers :

$$\text{Eq. 38} \quad I_{DS\_lin} = \frac{\mu_p C_i W}{L} ((U_{GS} - U_T)U_{DS})$$

Quand la tension grille / drain  $U_{GD} = U_T$  le canal se pince au niveau du drain, une zone de déplétion se crée et la résistance du canal ne dépend plus de la tension de grille. Le courant drain devient alors indépendant de  $U_{DS}$  et est égal au courant  $I_{DS}$  de l'Eq. 37 pour  $U_{DS} = U_{GS} - U_T$ . C'est-à-dire :

$$\text{Eq. 39} \quad I_{DS\_sat} = \frac{1}{2} \frac{\mu_p C_i W}{L} (U_{GS} - U_T)^2$$

Pour un OTFT de type N les équations du courant drain en linéaire et en saturé deviennent :

$$\text{Eq. 40} \quad I_{DS\_lin} = -\frac{\mu_n C_i W}{L} ((U_{GS} - U_T)U_{DS})$$

$$\text{Eq. 41} \quad I_{DS\_sat} = -\frac{1}{2} \frac{\mu_n C_i W}{L} (U_{GS} - U_T)^2$$

C'est à partir des équations du courant drain en linéaire et en saturé que l'on va extraire la mobilité et la tension de seuil des OTFT.

(c) Méthode d'extraction de la mobilité et de la tension de seuil à partir du modèle analytique

La plupart des valeurs de mobilité extraites à partir d'OTFT et publiées dans la littérature sont obtenues en supposant que les mesures  $I(V)$  suivent les équations analytiques du courant données au paragraphe précédent. Si le transistor est idéal, ces caractéristiques  $I(V)$  suivent alors les équations Eq. 38 et Eq. 39 pour un type P (Eq. 40 et Eq. 41 pour un type N). A une tension de drain  $U_{DS}$  donnée le courant drain en régime linéaire et la racine carré du courant drain en régime saturé en fonction de la tension de grille  $U_{GS}$  sont donc des droites. La mesure de la pente de ces droites permet l'extraction de la mobilité et de la tension de seuil (ordonnée à l'origine) comme c'est illustré sur la Fig. 30.

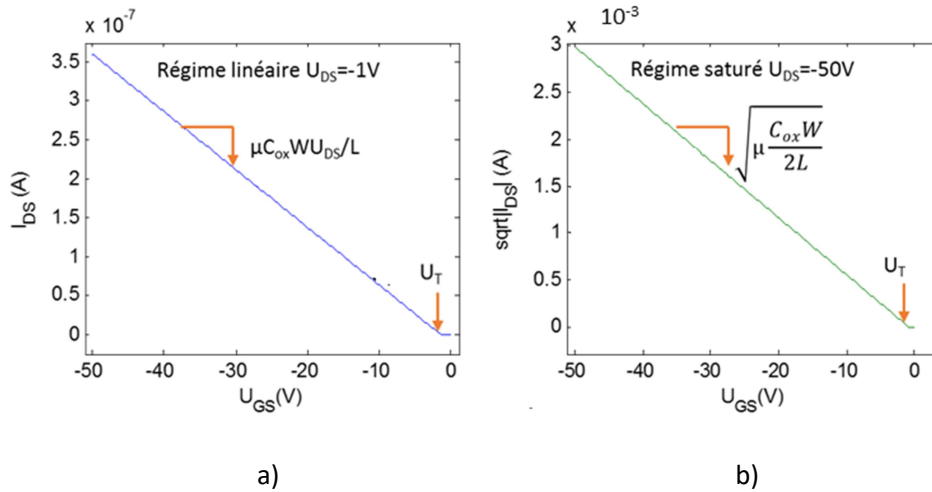


Fig. 30 Méthode d'extraction de la mobilité et de la tension de seuil en régime linéaire (a) et en régime saturé (b).

Quand le transistor n'est pas idéal, ce qui est souvent le cas en pratique, ces deux courbes ne sont pas linéaires et la méthode d'extraction décrite ici n'est donc pas valable strictement. Cependant, l'usage fait que l'on extrait tout de même la mobilité et la tension de seuil comme décrit ici mais en mesurant la pente pour chaque tension  $U_{GS}$ . On obtient alors des mobilités et des tensions de seuil effectives qui ne sont pas constantes avec  $U_{GS}$ . Un certain nombre d'exemples sont présentés dans ce manuscrit (Fig. 40 et Fig. 55 et voir aussi la figure suivante, Fig. 31).

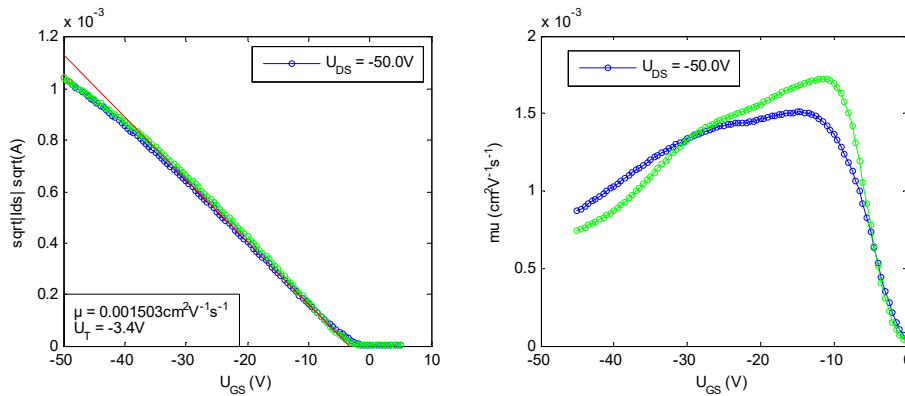


Fig. 31 Exemple de mobilité extraite en régime saturé (voir Fig. 55 pour les détails).

La publication des valeurs de mobilité et de tension de seuil extraites de cette manière devrait être accompagnée de mises en garde. Ces valeurs étant effectives, elles ne correspondent en général pas aux valeurs intrinsèques des matériaux. Il est maintenant bien établi que la mobilité effective, extraite à partir de la méthode présentée ici, peut être sous-estimée en présence de résistance de contact [11], ou pire, surestimée en présence de forte variation des résistances de contact avec la tension grille [UEM\_T15] [BIT\_E\_G16]. L'extraction de la mobilité avec cette méthode a pu conduire à la publication de valeurs de mobilité jusqu'à dix fois supérieure à leurs valeurs réelles et contribuer ainsi à des effets d'annonce sur les performances de nouveaux matériaux ou de nouvelles technologies d'OTFT [68].

Le modèle de transistor que l'on va maintenant présenter tente de reproduire les caractéristiques réelles des OTFT.

#### (d) *Modèle numérique du transistor organique*

Notre modèle d'OTFT peut prendre en compte un certain nombre de phénomènes physiques, liés au transport et à l'injection des porteurs de charge, spécifiques aux semi-conducteurs organiques. Ces phénomènes ont été présentés précédemment.

Pour calculer le courant drain il faut connaître la charge accumulée le long du canal. Le calcul se fait donc en deux parties distinctes : i) le calcul de la charge accumulée dans le canal et ii) le calcul du courant proprement dit.

Dans la suite nous présentons dans un premier temps le calcul de la charge accumulée dans un point du canal qui nécessite la résolution de l'équation de Poisson. Dans un deuxième temps nous présenterons le calcul du courant drain / source. L'implémentation des modèles physiques liés au transport et à l'injection des charges sera également décrite.

#### (i) *Résolution de l'équation de Poisson*

Le calcul des caractéristiques  $I(V)$  de l'OTFT de la Fig. 29 nécessite de connaître en tout point  $(x, y, z)$ , dans la structure grille / isolant / SCO, le potentiel électrique  $V(x, y, z)$  créé par la densité volumique de charge totale  $\rho_{total}(x, y, z)$ . Les grandeurs  $V(x, y, z)$  et  $\rho_{total}(x, y, z)$  sont reliées par l'équation de Poisson à 3D. Cependant, ce problème, qui en toute rigueur est un problème à 3D, peut se ramener à un problème à 1D suivant l'axe  $z$ , le long de la structure MIS (Métal (grille) / Isolant / Semi-conducteur) en faisant deux hypothèses décrites ci-dessous.

#### Première hypothèse

D'après la symétrie du problème l'équation de Poisson peut se ramener à un problème à 2D suivant le plan  $(x, z)$ . On suppose alors qu'il n'y a pas de courant de fuite en dehors du canal entre les deux électrodes source et drain. Ceci est réalisé en pratique si  $W \gg L$  ou si le SCO est bien localisé entre la source et le drain. L'équation de Poisson s'écrit alors :

$$\text{Eq. 42} \quad \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon(z) \frac{\partial V(x,z)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon(z) \frac{\partial V(x,z)}{\partial z} \right) = -\rho_{total}(x, z)$$

Où  $E(x, z)$  est le champ électrique en  $(x, z)$  et  $\varepsilon(z)$  la constante diélectrique suivant l'axe  $z$ .

## Deuxième hypothèse

Si les variations du champ électrique longitudinal (dans le canal suivant  $x$ ) peuvent être considérées comme faibles devant les variations du champ électrique transversal (dans le canal et dans l'isolant suivant  $z$ ) alors :  $\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon(z) \frac{\partial V(x,z)}{\partial x} \right) \ll \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon(z) \frac{\partial V(x,z)}{\partial z} \right)$ . C'est l'approximation du canal graduel. Dans ce cas l'équation de Poisson se ramène à une équation à 1D :

$$\text{Eq. 43} \quad \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon(z) \frac{\partial V(z)}{\partial z} \right) = -\rho_{total}(z)$$

La densité volumique de charge  $\rho_{total}(z) = \rho_{fixed}(z) + \rho_{generated/inj}(z)$  où la densité  $\rho_{fixed}(z)$  est due à la présence éventuelle de charges fixes dans la structure MIS (charges piégées ou dopants ionisés) et où  $\rho_{generated/inj}(z)$  est la densité volumique des porteurs générés ou injectés dans le SCO.

Il faut donc résoudre l'équation de Poisson verticalement (suivant  $z$ ) (Eq. 43) en un point  $x$ , appelé  $C$  à l'interface isolant / canal pour calculer la charge accumulée.

Dans la structure MIS l'électrode de grille (le métal) est considérée comme parfaite et définie par son travail de sortie  $W_m$ .

L'isolant de grille est considéré comme parfait, c'est-à-dire qu'aucun courant de fuite n'est possible entre la grille et le semi-conducteur. Des charges fixes peuvent être cependant introduites dans l'isolant. L'isolant est caractérisé par la largeur de sa bande interdite et par son affinité électronique.

Dans le SCO, notre modèle permet la prise en compte de la présence de charges fixes et de charges générées et ou injectées.

Les charges fixes peuvent être des charges piégées en volume ou à l'interface isolant / semi-conducteur et/ou des dopants ionisés (accepteurs négatifs ou donneurs positifs). (En pratique dans notre modèle, pour introduire des pièges localisés à l'interface isolant / semi-conducteur, on définit une fine couche de semi-conducteur avec des charges fixes sans charges libres.) La densité volumique de charges fixes dans le SCO en présence à la fois de dopants et de charges fixes s'écrit :

$$\text{Eq. 44} \quad \rho_{fixed}(z) = qN_D^+(z) - qN_A^-(z) + qN^+ - qN^-$$

Où  $q$  est la valeur absolue de la charge de l'électron,  $N_D^+(z)$  et  $N_A^-(z)$  sont les concentrations de dopants ionisés donneurs et accepteurs respectivement et  $N^+$  et  $N^-$  sont les concentrations uniformes de charges positives et négatives respectivement.

Les charges générées sont dues aux électrons et aux trous modulés par l'électrode de grille à travers la tension grille / canal  $U_{GC}$  locale définie en un point  $x \equiv C$  du canal. La concentration des charges générées ( $n(z)$  pour les électrons et  $p(z)$  pour les trous) se répartit dans les bandes d'énergie  $E$  permises (LUMO pour les électrons de densité d'états  $DOS_n(E)$  et HOMO pour les trous de densité d'états  $DOS_p(E)$ ), en suivant la statistique de Fermi-Dirac ( $f_n(E)$  pour les électrons et  $f_p(E)$  pour les trous, Eq. 12). Les concentrations de charges générées sont données par les expressions suivantes :

$$\text{Eq. 45} \quad n(z) = \int_{LUMO} DOS_n(E) f_n(E) dE \text{ et } p(z) = \int_{HOMO} DOS_p(E) f_p(E) dE$$

Suivant le type de matériau semi-conducteur (cristallin ou amorphe) la forme des densités d'états est différente (3D, Eq. 9, gaussienne Eq. 10, ou exponentielle, Eq. 11, au paragraphe (2)(b)).

La densité volumique de charges générées/injectées dans le SCO s'écrit :

$$\text{Eq. 46} \quad \rho_{generated/inj}(z) = qp(z) - qn(z) = \rho_{generated/injP}(z) + \rho_{generated/injN}(z)$$

Où  $\rho_{generated/injP}(z) = qp(z)$  est la densité volumique des trous dans le SCO et  $\rho_{generated/injN}(z) = -qn(z)$  est la densité volumique des électrons dans le SCO.

Pour résoudre l'équation de Poisson il faut deux conditions aux limites. La première est donnée par la tension appliquée entre la grille et la surface externe du SCO (en  $z = d$ ) que l'on impose. La seconde condition aux limites est prise à la surface externe du SCO (en  $z = d$ ). Cette deuxième condition aux limites doit être discutée. En  $z = d$  la position du niveau de Fermi doit être imposée. On raisonne donc sur le champ électrique. Si le semi-conducteur est dopé (comme dans un transistor Silicium de type MOSFET qui fonctionne en inversion), la densité volumique de charge est nulle loin de l'interface avec l'isolant (zone neutre), les bandes d'énergie sont plates et le champ électrique est donc nul en  $z = d$ . La deuxième condition aux limites est donc bien définie. Cependant, les matériaux SCO sont souvent considérés comme étant intrinsèques (non dopés) et la condition aux limites « champ nul » n'est plus évidente. Un champ électrique en  $z = d$  peut être présent du fait d'une courbure de bande en ce point. Notre modèle laisse à l'utilisateur le choix dans la condition aux limites à imposer en  $z = d$ . Les trois conditions possibles sont : i) niveau de Fermi à l'équilibre, ii) niveau de Fermi fixé quelque part dans la bande interdite et iii) champ nul. Le diagramme de bande de la structure MIS et la charge dans le SC seront différents suivant la condition à la limite choisie. Un exemple de calcul de la résolution de Poisson pour des conditions à la limite différente est donné sur la Fig. 32.

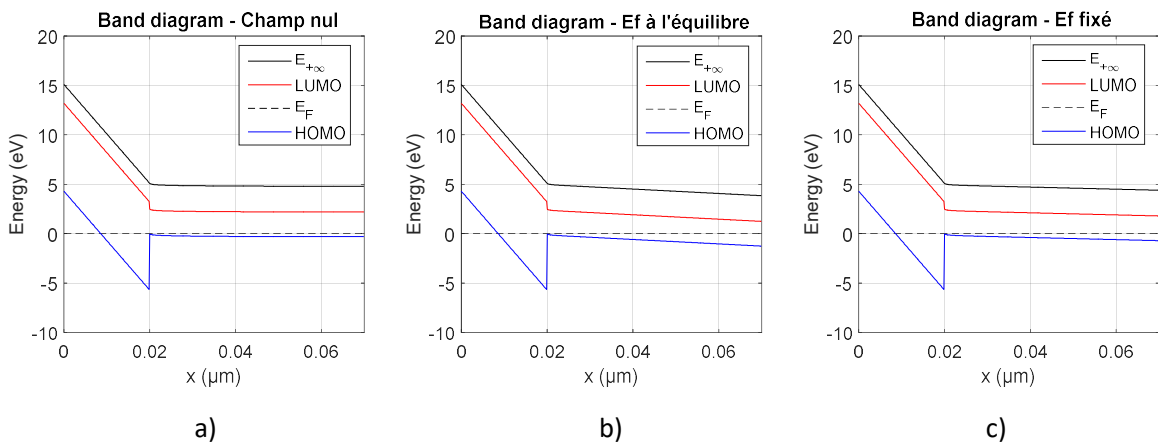


Fig. 32 Diagramme de bande d'une structure M/I/OSC. Influence de la condition à la limite imposée à la surface du SCO pour la résolution de l'équation de Poisson : a) Champ électrique nul, b) énergie de Fermi à l'équilibre et c) énergie de Fermi fixé à une valeur arbitraire.

En pratique, la résolution de l'équation de Poisson est numérique et utilise un algorithme de convergence de type Newton-Raphson. Un exemple de résolution de l'équation de Poisson dans une structure MIS est donné sur la Fig. 33.

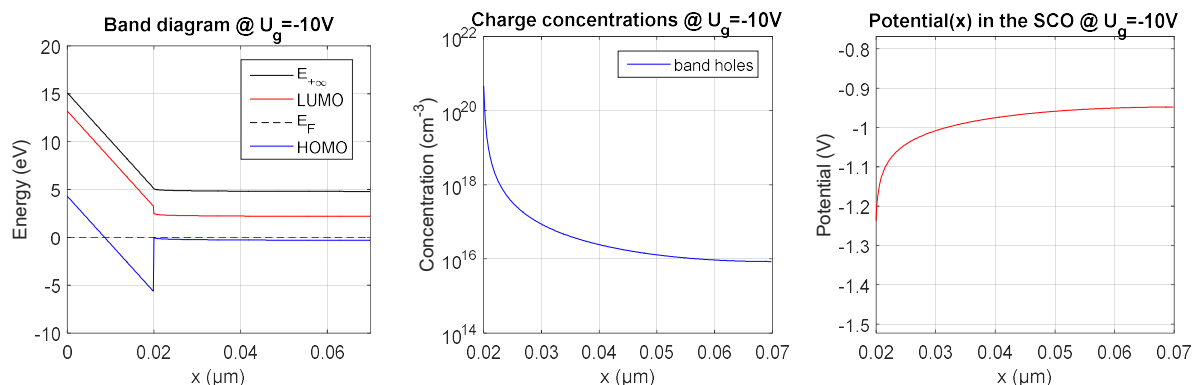


Fig. 33 Exemple de résolution de l'équation de Poisson dans une structure MIS aux bornes de laquelle une tension de -10V a été appliquée : a) Diagramme de bande de la structure MIS, b) concentration des trous le long du SCO et c) profil du potentiel le long du SCO.

On calcul maintenant les charges dans le SCO.

Calcul de la charge accumulée dans le canal

C'est donc principalement l'effet du potentiel appliqué sur l'électrode de grille qui permet la formation d'un canal conducteur constitué de porteurs libres. Bien qu'il existe des OTFT ambipolaires (les électrons et les trous participent au courant drain), dans la plupart des SCO mis en œuvre dans les OTFT un seul type de porteur semble participer au courant drain. Les OTFT dans lesquels seuls les électrons sont mobiles sont dit de type N et ceux où seuls les trous sont mobiles sont dit de type P. La dénomination « type N » et « type P » ne se rapporte donc pas à un éventuel dopage du SCO ayant pour but l'augmentation de la concentration d'un type de porteur devant l'autre mais se rapporte au type de porteur qui semble participer au courant dans le composant. C'est la raison pour laquelle les SCO sont souvent dit intrinsèques. L'usage de termes comme porteurs « majoritaires » ou « minoritaires » n'est donc pas approprié pour désigner les porteurs dans les OTFT. On parlera plutôt de porteurs mobiles (électrons ou trous) définissant le type de l'OTFT (N ou P respectivement).

Nos modèles simulent le comportement électrique des OTFT de type N ou P mais pas pour le moment les transistors ambipolaires.

Le rôle joué par le type de porteur, à priori, « non participant au courant » (les trous dans les OTFT de type N et les électrons dans les OTFT de type P) sur le comportement électrique des OTFT reste, de notre point de vue, une question ouverte. En effet, dans la résolution de l'équation de Poisson les deux types de porteur, électrons et trous, sont pris en compte dans le calcul. Cependant, seuls les porteurs dits mobiles, « participant au courant », serviront au calcul du courant drain simulé. Or, les deux hypothèses couramment avancées pour justifier que les SCO utilisés dans les OTFT sont, en apparence, intrinsèques sont, i) qu'un type de porteur se trouve piégé après avoir été généré ou injecté, ii) qu'un type de porteur n'a pas pu être injecté depuis les électrodes source et drain. Ces deux hypothèses sont chacune appuyées par des études mais nous semblent contradictoires. La première hypothèse i) est



appuyée par l'étude de Chua et al. [CHU\_L05] qui montre que par un traitement adéquat de la surface de l'isolant dans un OTFT de type P on peut empêcher le piégeage des électrons et observer un comportement ambipolaire. Ou encore, des mesures KPFM montrent la présence d'électrons piégés dans l'isolant d'OTFT de type P [MAT\_S\_G\_J10]. La deuxième hypothèse ii) est appuyée par des travaux qui montrent qu'en choisissant convenablement les matériaux des électrodes source et drain on peut rendre les OTFT ambipolaires.

Pour calculer le courant drain on doit connaître la densité de charge libre mobile accumulée,  $Q_{freeN}(x)$  dans un OTFT de type N ou  $Q_{freeP}(x)$  dans un OTFT de type P, à l'interface isolant / SCO. La résolution de l'équation de Poisson (Eq. 43), pour une tension de grille / canal  $U_{GC}$  donnée, conduit à la densité volumique de charge générée  $\rho_{generated/injN}(z)$  pour les électrons (et  $\rho_{generated/injP}(z)$  pour les trous). La densité surfacique d'électron  $Q_{freeN}(U_{GC}) \equiv Q_{freeN}(x)$  dans un OTFT de type N (ou la densité surfacique de trou  $Q_{freeP}(U_{GC}) \equiv Q_{freeP}(x)$  dans un OTFT de type P) est obtenue en intégrant  $\rho_{generated/injN}(z)$  (ou  $\rho_{generated/injP}(z)$ ) sur l'ensemble du SCO d'épaisseur  $d$  (Eq. 47 pour un OTFT de type N et Eq. 48 pour un OTFT de type P).

$$\text{Eq. 47} \quad Q_{freeN}(U_{GC}) \equiv Q_{freeN}(x) = \int_0^d \rho_{generated/injN}(z) dz$$

$$\text{Eq. 48} \quad Q_{freeP}(U_{GC}) \equiv Q_{freeP}(x) = \int_0^d \rho_{generated/injP}(z) dz$$

Dans un OTFT en fonctionnement la tension grille / canal  $U_{GC}$  varie entre  $U_{GS}$  en  $x = 0$  et  $U_{GD} = U_{GS} - U_{DS}$  en  $x = L$ . En pratique, le calcul de  $Q_{freeN}(U_{GC})$  dans un OTFT de type N (ou de  $Q_{freeP}(U_{GC})$  dans un OTFT de type P) est effectué à différentes valeurs de  $U_{GC}$  comprises entre  $U_{GS}$  et  $U_{GD}$ . Ces valeurs sont sauvegardées pour être extrapolées lors de la deuxième étape du calcul du courant drain. Un exemple de calcul de charge est donné en Fig. 34.

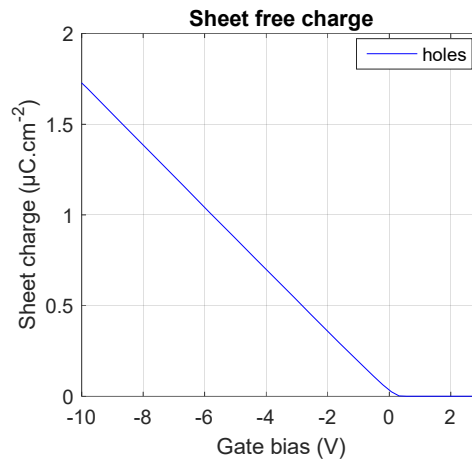


Fig. 34 Charge calculée dans le SCO pour différentes tensions  $U_{GC}$  appliquées à la structure MIS.

Nous pouvons maintenant calculer le courant drain  $I_{DS}$  dans le canal.

(ii) Calcul du courant drain

Le courant drain a deux contributions : i) un courant de conduction dû à l'effet du champ électrique longitudinal imposé par la tension drain / source  $U_{DS}$  et ii) un courant de diffusion dû à une répartition non uniforme des porteurs le long du canal. En régime stationnaire le courant  $I(x)$  est constant en chaque point  $x \equiv C$  du canal. L'équation du courant drain est la suivante pour un OTFT de type N :

$$\text{Eq. 49} \quad I_{DS} = I(x) = W \times Q_{freeN}(U_{GC}) \times \overline{\mu}_N \times \frac{dU_{GC}}{dx} - W \times \overline{D}_N \times \frac{\partial Q_{freeN}(U_{GC})}{\partial U_{GC}} \times \frac{dU_{GC}}{dx}$$

Où le premier terme est le courant de conduction,  $\overline{\mu}_N$  est la mobilité moyenne des électrons, le deuxième terme est le courant de diffusion et  $\overline{D}_N$  est le coefficient de diffusion moyen des électrons.

Pour un OTFT de type P l'équation du courant drain devient :

$$\text{Eq. 50} \quad I_{DS} = I(x) = -W \times Q_{freeP}(U_{GC}) \times \overline{\mu}_P \times \frac{dU_{GC}}{dx} - W \times \overline{D}_P \times \frac{\partial Q_{freeP}(U_{GC})}{\partial U_{GC}} \times \frac{dU_{GC}}{dx}$$

Où le premier terme est le courant de conduction,  $\overline{\mu}_P$  est la mobilité moyenne des trous, le deuxième terme est le courant de diffusion et  $\overline{D}_P$  est le coefficient de diffusion moyen des trous.

La relation entre la mobilité et le coefficient de diffusion des porteurs dépend de la densité des états. Dans le cas d'une densité d'états 3D et avec l'approximation de Boltzmann, valable dans les SC cristallins, cette relation est donnée par la relation d'Einstein :  $\frac{\overline{\mu}}{\overline{D}} = \frac{kT}{q}$ . En toute rigueur, on devrait donc utiliser une relation généralisée de la relation d'Einstein dans le cas des SCO amorphes [ROI\_Y02]. Cependant, il semble que la relation d'Einstein soit valable en régime stationnaire dans les SCO [WET\_G\_A\_H11] et c'est elle que l'on utilise pour nos simulations.

Un exemple de calcul des caractéristiques  $I(V)$  d'un transistor est donné en Fig. 35.

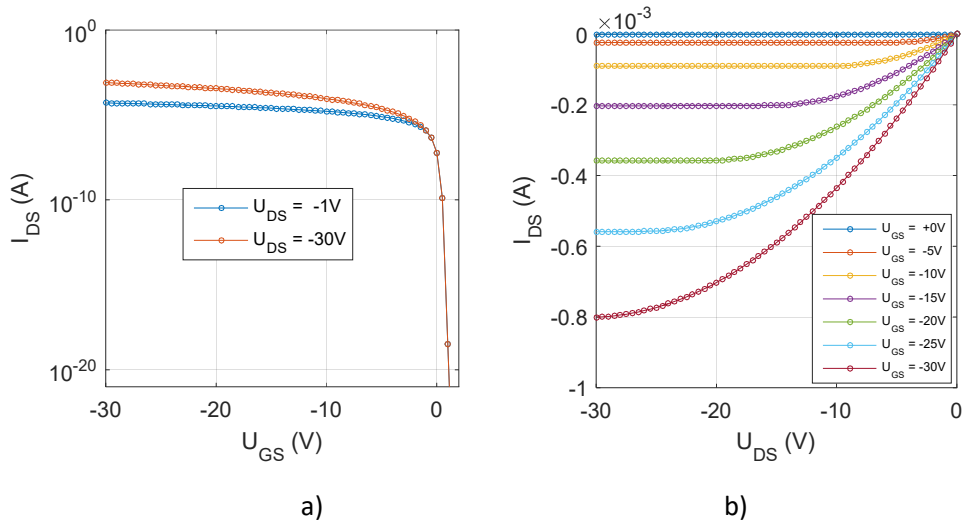


Fig. 35 Simulation des caractéristiques  $I(V)$  d'un transistor : a) caractéristique de transfert en linéaire et en saturé et b) caractéristique de sortie.

En pratique, la résolution numérique du courant drain permet le calcul le long du canal du potentiel  $U_{CS}$ , du champ électrique et de la charge accumulée (Fig. 36). La densité de charge libre accumulée ( $Q_{freeN}$  pour un type N et  $Q_{freeP}$  pour un type P) est obtenue par extrapolation à partir du calcul préalable de l'équation de Poisson ((i)).

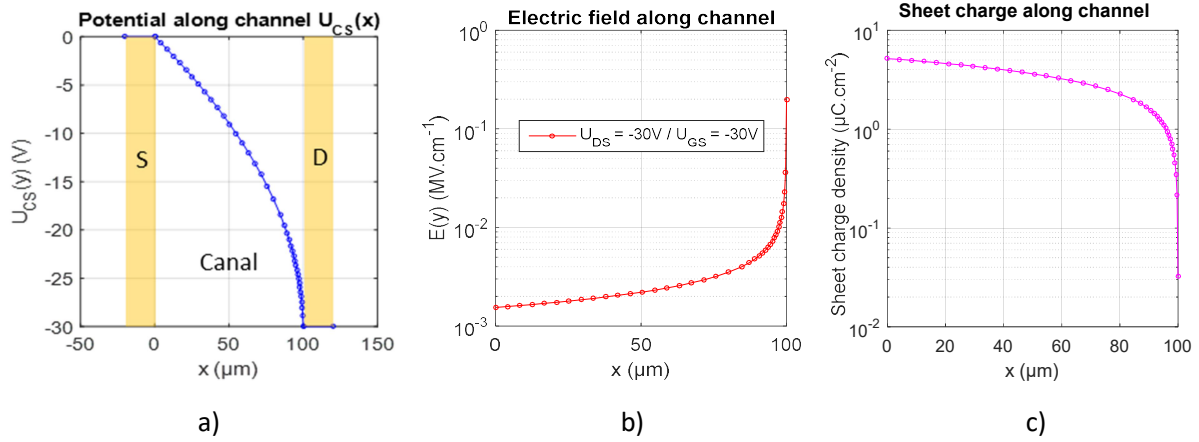


Fig. 36 Calcul le long du canal du transistor : a) du potentiel, b) du champ électrique et c) de la charge accumulée.

Nous montrons dans les deux prochains paragraphes comment sont implémentés les modèles de transport et d'injection dans le modèle I(V) d'OTFT que l'on vient de décrire.

### (iii) Implémentation des modèles de transport

Les modèles de mobilité que l'on utilise sont des modèles analytiques qui dépendent de différent type de paramètre (concentration, température, champ électrique...). Nous avons décrit précédemment deux de ces modèles : le modèle de Cottaar et al. [COT\_J11] (Eq. 23) et le modèle de Nenashev et al. [NEN\_A\_V13] (Eq. 25) qui dépendent notamment de la concentration des charges libres. Une activation en champ de type Pool-Frenkel peut également être prise en compte (Eq. 16).

L'équation du courant drain (Eq. 49 ou Eq. 50) fait intervenir une mobilité moyenne ( $\overline{\mu_N}$  pour un OTFT de type N et  $\overline{\mu_P}$  pour un OTFT de type P) et est définie pour une position  $x \equiv C$  du canal. La conductivité  $\sigma(x)$  est estimée en intégrant la conductivité locale sur l'épaisseur  $d$  du SCO.

Quand la mobilité dépend de la concentration on exprime a mobilité moyenne pour un OTFT de type N de la manière suivante :

$$\text{Eq. 51} \quad \overline{\mu_N} = \frac{\sigma}{Q_{freeN}(U_{GC})} = \frac{\int_0^d \rho_{generated/injN}(z) \mu_N(n(z)) dz}{\int_0^d \rho_{generated/injN}(z) dz}$$

et pour un OTFT de type P :

$$\text{Eq. 52} \quad \overline{\mu_P} = \frac{\sigma}{Q_{freeP}(U_{GC})} = \frac{\int_0^d \rho_{generated/injP}(z) \mu_P(p(z)) dz}{\int_0^d \rho_{generated/injP}(z) dz}$$

Quand la mobilité est activée en champ (Eq. 16) on limite sa valeur pour prendre en compte qu'elle doit saturer à fort champ. Ce qui n'est pas pris en compte par le modèle de Pool-Frenkel tel qu'il est présenté ici. Dans le modèle I(V) du transistor une mobilité dépendante du champ électrique longitudinal est introduite de la manière suivante :

$$\text{Eq. 53} \quad \mu(E) = \bar{\mu} \times \frac{1}{\frac{1}{Max} + \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{E_0}\right)^\alpha}}$$

où  $\alpha$ ,  $E_0$  et  $Max$  sont des paramètres d'ajustement qui limite l'effet de champ (typiquement  $\alpha = 1/2$  (Pool-Frenkel),  $E_0 = 1\text{MV.cm}^{-1}$  et  $Max = 10^3$ ). Une représentation graphique du facteur d'activation en champ de la mobilité est donnée en Fig. 37.

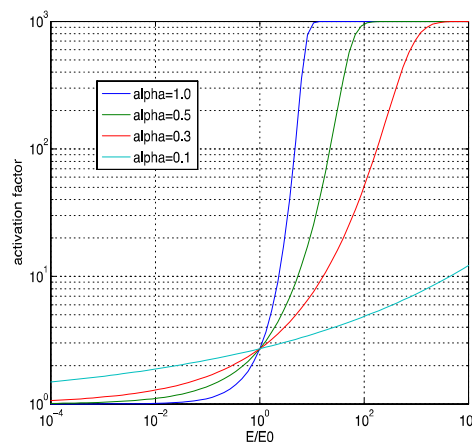


Fig. 37 Représentation graphique du facteur d'activation en champ de la mobilité en fonction du champ électrique (divisé par  $E_0$ ) pour différent coefficient  $\alpha$ .

#### (iv) Implémentation des phénomènes d'injection spécifiques

On sépare les problèmes liés aux contacts au niveau des électrodes de source et de drain en deux contributions potentielles distinctes : i) présence de résistances séries linéaires (ohmiques) à la source ( $R_S$ ) et au drain ( $R_D$ ) et ii) présence de phénomènes d'injection non linéaire à la source (électrode injectante). Ces deux contributions peuvent être ou non présente simultanément dans le composant.

Les résistances séries  $R_S$  et  $R_D$  peuvent être négligées si elles sont faibles devant la résistance du canal. L'effet de ces résistances sur les caractéristiques I(V) des transistors est bien connu et conduit, notamment, à sous-estimer la mobilité effective extraite à partir des caractéristiques de transfert des transistors [11] (voir paragraphe (c) pour l'exposition de la méthode d'extraction).

Les phénomènes d'injection non linéaires des charges entre le contact injectant et le canal du transistor dépendent, d'une part, du diagramme énergétique à l'interface électrode / SCO, et d'autre part, de la géométrie des contacts source et drain (structure empilée ou planaire de l'OTFT Fig. 6). Ce dernier point nous obligera à traiter différemment l'implémentation des mécanismes d'injection dans un OTFT de structure empilée, où l'accès au canal par les porteurs nécessite de traverser une épaisseur de semi-conducteur, et dans un OTFT de structure planaire, où l'accès au canal est direct.

Une prise en compte rigoureuse des phénomènes d'injection aux contacts source et drain nécessite une modélisation 2D. Cette approche est peu compatible avec nos objectifs de développement de modèle servant à la caractérisation des OTFT. En effet, notre approche nous impose des temps de calcul les plus faibles possibles. Pour conserver, malgré tout, une approche physique des processus d'injection dans nos modèles nous avons développé une approche alternative dite « quasi-2D » qui nous permet une prise en compte des phénomènes d'injection non linéaire dans les OTFT. L'approche est cependant différente suivant la structure de l'OTFT simulé. On décrit i) les méthodes d'implémentation des phénomènes d'injection non linéaires d'un OTFT de structure empilée et ii) d'un OTFT de structure planaire.

*(i) Implémentation des phénomènes d'injection non linéaires dans un OTFT de structure empilée*

Nous présentons ici notre approche pour la modélisation du contact injectant source / canal dans un OTFT de structure empilée (Fig. 6 a) et b)).

Dans un OTFT de structure empilée l'injection des porteurs depuis l'électrode de source jusque dans le canal doit prendre en compte deux contributions distinctes : i) l'injection proprement dite au niveau du contact électrode / SCO et ii) la traversée d'une épaisseur de SCO pour rejoindre le canal.

La première contribution serait significative uniquement si le courant injectant  $I_{inj}$  au contact électrode / SCO limitait le courant drain  $I_{DS}$  du transistor. Ce serait le cas d'un contact présentant des phénomènes d'injection non linéaire. Le modèle d'injection non linéaire se présente sous la forme d'une densité de courant injecté  $J_{inj}$  en fonction du champ électrique injectant  $E_{inj}$  :  $J_{inj}(E_{inj})$ . Le courant injectant s'exprime par  $I_{inj} = J_{inj}(E_{inj}) \times S_{inj}$  et  $I_{inj} = I_{DS}$ . Cependant, pour cette structure géométrique d'électrode, la surface injectante est théoriquement grande ce qui conduit à un courant, à priori, moins sensible aux non-linéarités. Pour cela, dans notre approche de simulation, l'injection non linéaire n'est pas prise en compte dans un OTFT de structure empilée. Seule la deuxième contribution est prise en compte.

La traversée de l'épaisseur de SCO pour que les porteurs injectés remplissent le canal introduit une résistance d'accès sous le contact. Une approche très répandue pour modéliser cette résistance d'accès est de considérer un réseau de résistance sous le contact comme schématisé sur la Fig. 38. Sur cette figure,  $\rho_c$  représente la résistivité du contact électrode / SCO,  $R_{\square}$  la résistance carré qui dépend de la concentration des charges accumulées à l'interface isolant / SCO,  $d$  la largeur de l'électrode et  $L_T$  la longueur sur laquelle la majorité des charges est injectée dans le canal. La résistance totale  $R_C$  du contact peut se calculer et a pour expression [SCH\_D06] :

$$\text{Eq. 54} \quad R_C = \frac{(L_T R_{\square})}{w} \coth\left(\frac{d}{L_T}\right)$$

L'expression de l'Eq. 54 se simplifie quand  $d \gg L_T$  de la manière suivante :

$$\text{Eq. 55} \quad R_C = \frac{\sqrt{\rho_c R_{\square}}}{w}$$

De plus, la résistance carrée du canal peut s'écrire quand on est loin du seuil de la manière suivante :

$$\text{Eq. 56} \quad R_{\square} = 1 / \mu C_i |U_{GS} - U_T|$$

Soit :

$$\text{Eq. 57} \quad R_C W = \sqrt{\frac{\rho_c}{\mu C_i |U_{GS} - U_T|}}$$

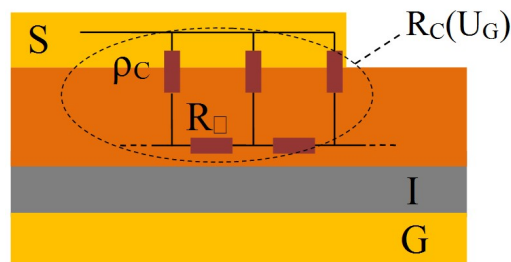


Fig. 38 Modélisation du contact sous l'électrode injectante dans un OTFT de structure empilée.

Le modèle conduit à une résistance linéaire avec la tension de drain et qui diminue avec la tension de grille. Ce comportement de la résistance de contact avec les tensions appliquées au transistor est très souvent observé. Voir par exemple la Fig. 47.

(ii) Implémentation des phénomènes d'injection non linéaire dans un OTFT de structure planaire

Dans ce paragraphe, nous présentons notre méthode qui permet d'implémenter un modèle d'injection non linéaire au niveau de l'électrode injectante de source et de calculer les paramètres d'injection dans un OTFT de structure planaire.

Le modèle d'injection non linéaire se présente sous la forme d'une densité de courant injecté  $J_{inj}$  en fonction du champ électrique injectant  $E_{inj}$ :  $J_{inj}(E_{inj})$ . Une présentation des modèles d'injection implémentés dans le modèle I(V) a été donné précédemment. Nous avons déjà montré qu'une injection non linéaire à la source crée une zone de déplétion au contact source / SCO d'épaisseur  $X_{inj}$  aux bornes de laquelle une chute de potentiel  $U_{inj}$  s'établit (Fig. 39). Nous montrons succinctement comment sont calculés les paramètres d'injection  $E_{inj}$ ,  $U_{inj}$  et  $X_{inj}$ .

Le courant injectant est égal au courant drain. Nous avons :  $I_{DS} = J_{inj}(E_{inj}) \times S_{inj}$  où  $S_{inj} = t \times W$  est la surface injectante et  $t$  l'épaisseur injectante que l'on choisit égale à l'épaisseur du canal.

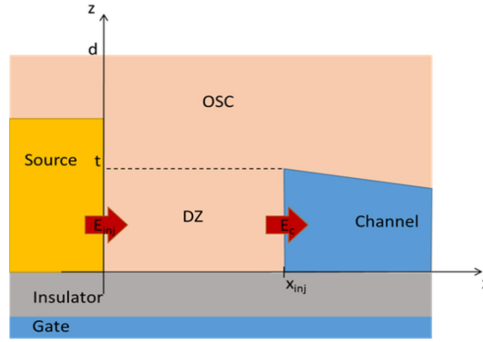


Fig. 39 Représentation schématique de la zone de déplétion qui se crée au niveau de l'électrode de source en présence de phénomène d'injection non linéaire.

Dans la zone de déplétion (ZD) seules des charges fixes sont éventuellement présentes (dopants ionisés ou charges piégées). Soit la densité volumique de charges fixes  $\rho_{fixed}(x, z)$ , l'équation de Poisson s'écrit dans la ZD :

$$\text{Eq. 58} \quad \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon(z) \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon(z) \frac{\partial V}{\partial z} \right) = -\rho_{fixed}(x, z)$$

Une première supposition est de considérer que les charges libres, de densité  $\rho_{free}(x, z)$ , normalement accumulées dans la ZD en l'absence d'injection non linéaire, sont repoussées par le champ électrique injectant  $E_{inj}$ . Dans l'approximation canal graduel l'équation de Poisson s'écrirait alors :

$$\text{Eq. 59} \quad \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon(z) \frac{\partial V}{\partial z} \right) = -\rho_{total}(x, z) = -\rho_{free}(x, z) - \rho_{fixed}(x, z)$$

En mettant l'Eq. 59 dans l'Eq. 58 on obtient :

$$\text{Eq. 60} \quad \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon(z) \frac{\partial V}{\partial x} \right) = \rho_{free}(x, z)$$

Une deuxième supposition est de considérer que dans la ZD le champ électrique longitudinal  $E_x = -\frac{\partial V}{\partial x}$  est constant suivant la direction perpendiculaire  $z$ .

En intégrant l'Eq. 60 sur l'épaisseur  $d$  du SCO on obtient alors :

$$\text{Eq. 61} \quad \int_0^d \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon(z) \frac{\partial V}{\partial x} \right) dz = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \int_0^d \varepsilon(z) dz = \frac{\partial}{\partial x} (-E_x) \int_0^d \varepsilon(z) dz = \int_0^d \rho_{free}(z) dz = Q_{free}(x)$$

Où  $Q_{free}(x)$  est la densité de charge accumulée à une position  $x$  dans la ZD est vaut  $Q_{freeN}(x)$  ou  $Q_{freeP}(x)$  suivant que le transistor est de type N ou P.

Une troisième supposition est de considérer que la charge  $Q_{free}(x)$  est constante le long de la ZD. On la prend en pratique égale à la charge accumulée à l'interface source / canal ( $x = 0$ ).

Si le SCO n'est constitué que d'une seule couche de matériau,  $\varepsilon(z) = \varepsilon$ , et l'Eq. 61 s'écrit :

$$\text{Eq. 62} \quad \frac{\partial E_x}{\partial x} = -\frac{Q_{free}}{d \times \epsilon}$$

En intégrant l'Eq. 62 entre l'interface à  $x = 0$  et une position  $x$  de la ZD on obtient le champ électrique en  $x$  :

$$\text{Eq. 63} \quad E_x(x) = -\frac{Q_{free}}{d \times \epsilon} x + E_{inj}$$

En  $x = X_{inj}$  le champ électrique vaut  $E_c = E_x(X_{inj})$  qui est obtenu en utilisant le calcul habituel décrit au paragraphe (ii) :

$$\text{Eq. 64} \quad E_c = \frac{I_{DS}}{W_{il} \left[ Q_{free}(X_{inj}) + \frac{kT}{q} \times \frac{\partial Q_{free}}{\partial U_{GC}} \Big|_{x=X_{inj}} \right]}$$

et donc :

$$\text{Eq. 65} \quad E_{inj} = \frac{Q_{free}}{d \times \epsilon} X_{inj} - E_c$$

Le profil de potentiel dans la ZD est obtenu en intégrant l'Eq. 63 :

$$\text{Eq. 66} \quad V(x) = \int_0^x \left( \frac{Q_{free}}{d \times \epsilon} x - E_{inj} \right) dx = \frac{Q_{free}}{d \times \epsilon} x^2 - E_{inj} x + V_s$$

Finalement, la chute de potentiel  $U_{inj}$  dans la ZD a pour expression :

$$\text{Eq. 67} \quad U_{inj} = -\frac{d \times \epsilon}{2 Q_{free}} (E_{inj}^2 - E_c^2)$$

Le calcul des paramètres d'injection présenté ici est indépendant des modèles d'injection non linéaire proprement dit. L'implémentation de manière auto-cohérente de ces modèles dans un logiciel de simulation de transistor permet aussi de les tester, de les comparer entre eux et de comparer leurs effets sur les caractéristiques du composant. Une comparaison entre deux modèles d'injection non linéaires ([SCO\_J\_C99] et [ARK\_V\_I98]) a pu être entreprise avec notre logiciel et a été brièvement exposé plus haut dans ce document.

#### (4) Confrontations expérimentales

Après avoir présenté le modèle électrique d'OTFT et notre méthode d'implémentation des phénomènes de transport et d'injection non linéaire des porteurs de charge dans le canal nous présentons ici les résultats de quelques études montrant les simulations de mesures I(V). Nous montrons, dans un premier temps, deux études en température de mesures I(V) d'OTFT, l'un des transistor à base d'un mélange poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) (P3HT)/polystyrène (PS), et l'autre fabriqué par le CEA Liten. Ces deux technologies d'OTFT ne présentant pas d'effet non linéaire, l'effet du transport sera mis en



évidence. Dans un deuxième temps, une étude sur des OTFT à base de P3HT présentant des effets non linéaires mettra en évidence les phénomènes d'injection non linéaires et leurs prises en compte dans les simulations.

L'objectif de l'étude faite sur des OTFT à base de P3HT/PS était de caractériser, en termes de transport et de contact, les OTFT réalisés. Les détails de cette étude ont été publiés dans la référence [16].

Le SCO, un mélange de P3HT/PS, est une « encre » développée en interne qui a été utilisée pour réaliser des OTFT par impression jet d'encre grâce à notre système Fig. 11. Les mesures  $I(V)$  ont été faites sur une large gamme de température (130–343 K).

Les caractéristiques en température des OTFT étudiés étaient :

- i) un courant drain qui diminue quand la température diminue,
- ii) une mobilité effective qui augmente avec la tension grille aux basses températures,
- iii) une mobilité effective qui diminue avec la tension grille aux hautes températures
- iv) et des caractéristiques de sortie linéaires aux faibles tensions drain sur la gamme de température explorée.

Les hypothèses avancées pour rendre compte de ces caractéristiques sont : un mode de transport typique des matériaux amorphes (mobilité activé thermiquement et dépendant de la concentration des charges dans le canal pour expliquer les point i) et ii)), la présence de résistances de contact non négligeables devant la résistance du canal aux hautes températures (mobilité qui diminue avec la tension de grille du point iii)), et enfin, une injection linéaire au niveau de la source (point iv)).

Pour simuler ces quatre caractéristiques nous avons utilisé notre modèle électrique de transistor en utilisant le modèle de transport de Cottaar [COT\_J11] (Eq. 23) avec une largeur de densité d'états gaussienne de 0.045eV et de fortes résistance de contact de 700kΩ.cm. Les Fig. 40 a), b) et c) résume les résultats de simulation obtenus dans cette étude. Un bon accord qualitatif est obtenu pour l'ensemble des mesures en température et pour un jeu unique de paramètre, montrant la pertinence d'un modèle de transport dépendant de la concentration dans des DOS gaussiennes pour rendre compte des caractéristiques électriques de ces OTFT à base de P3HT. (Pour plus d'informations consulter la publication [16].)

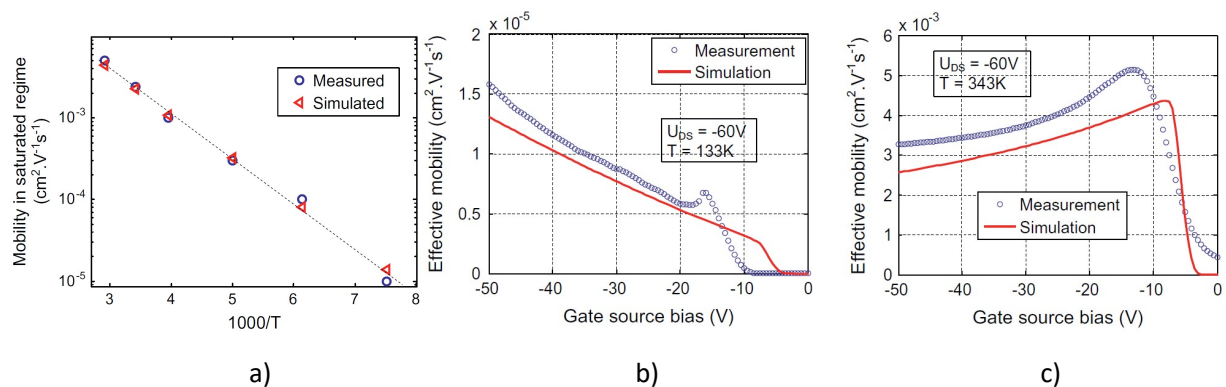


Fig. 40 Etude en température d'OTFT à base de P3HT/PS : comparaison mesures / simulations. a) Mobilité effective max vs 1000/T en régime de saturation. b) Mobilité effective extraite à basse température et c) à haute température.

D'autres études de transport ont été menées en collaboration avec l'Université de Strasbourg ou avec le CEA Liten. L'étude effectuée avec le laboratoire ICube de Strasbourg, où il s'agissait d'estimer le taux de désordre de différent film SCO à partir de mesures  $I(V)$  d'OTFT en température, a été publiée [17]. Des transistors imprimés sur substrat flexible du CEA Liten ont été caractérisés et simulés sur une large gamme de température (100K – 300K). Les transistors se comportent comme des OTFT à base de semi-conducteur amorphe avec de faibles résistances de contact. La Fig. 41 présente une partie de cette étude et montre qu'un bon accord qualitatif peut être trouvé entre les mesures  $I(V)$  et les simulations avec un modèle de transport de type hopping comme le modèle de Cottaar [COT\_J11]. La région du seuil est cependant moins bien simulée dans cet exemple.

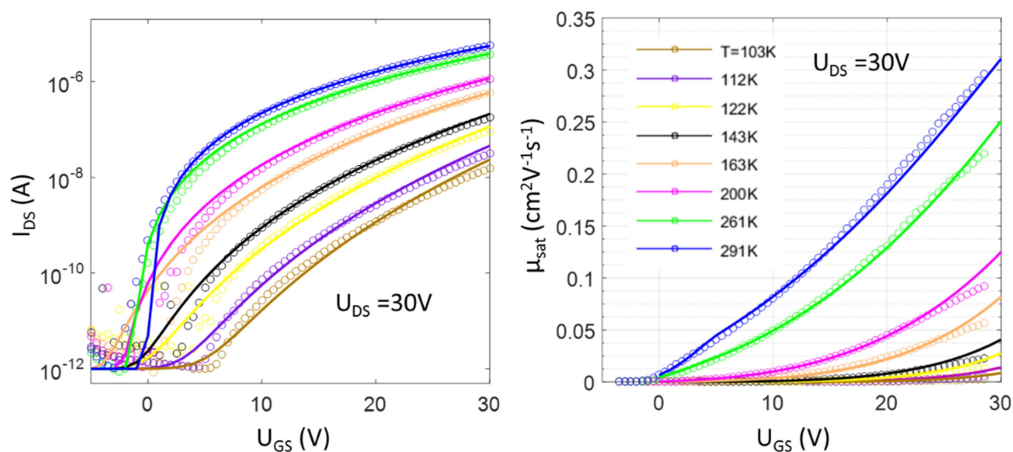


Fig. 41 Simulations de mesures  $I(V)$  en température d'OTFT souples et imprimés par le CEA Liten (Gen 2). OTFT à base de SCO de type N de longueur de canal  $50\mu m$ . a) Caractéristiques de transfert en régime de saturation à différentes températures. b) Mobilités effectives extraites à partir des mesures  $I(V)$  en a).

Les deux exemples précédents concernaient des OTFT présentant des contacts ohmiques. Or, certains OTFT, de structure empilée à électrodes source et drain basse (« bottom contact ») notamment, présentent parfois des effets non linéaires aux faibles tensions drain sur les caractéristiques de sortie. L'objectif des études menées sur des OTFT de ce type était de valider notre méthode d'implémentation d'un modèle d'injection non linéaire dans le modèle électrique de transistor. Le modèle d'injection utilisé était le modèle de Scott & Malliaras [SCO\_J\_C99]. Les simulations permettent de rendre compte de ces effets non linéaires avec des jeux de paramètres raisonnables. Les Fig. 42 a) et b) présentent des confrontations mesures  $I(V)$  / simulations pour deux OTFT à base de P3HT où une hauteur de barrière de l'ordre de 0.5-0.6eV entre l'électrode de source en or et le P3HT a dû être introduite pour rendre compte de l'effet non linéaire. La Fig. 42 a) correspond à un transistor circulaire réalisé au laboratoire et la Fig. 42 b) correspond à un transistor publié dans un article de Hamadani [HAM\_B\_H05]. Le lecteur intéressé par cet aspect de la modélisation des phénomènes d'injection non linéaire peut se rapporter à notre étude publiée [11].

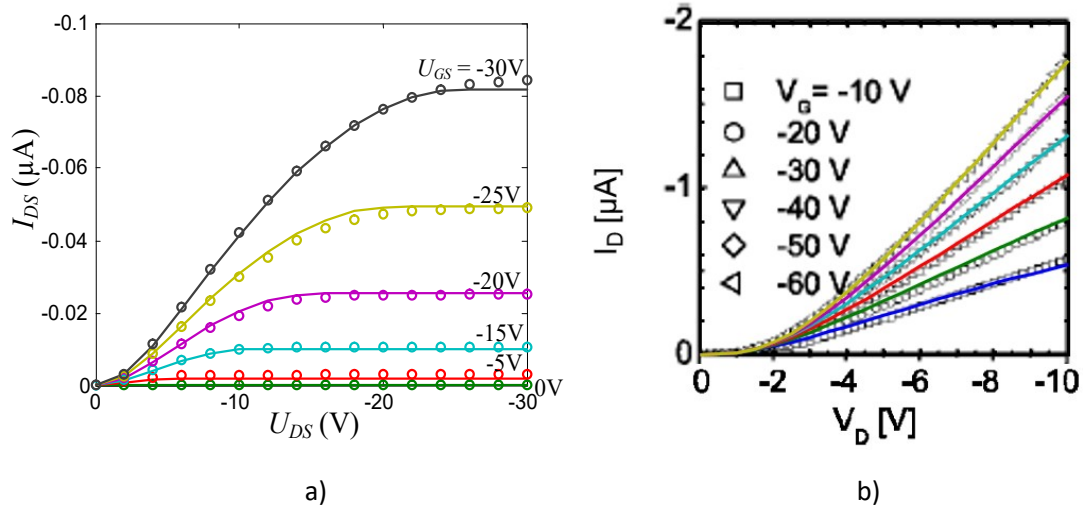


Fig. 42 Simulation de caractéristiques de sortie d'OTFT à base de P3HT déposé sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub>/Au présentant des effets non linéaires aux faibles tensions drain. a) OTFT réalisé en interne et b) OTFT issu de la littérature [HAM\_B\_H05].

Ces études montrent que des effets spécifiques de transport et d'injection de charge dans les SCO peuvent être introduits dans un modèle électrique de transistor pour simuler des effets complexes et permettre d'approfondir notre compréhension du comportement du composant. Notre modèle d'OTFT est, nous semble-t-il, un outil de caractérisation puissant dans le sens où il nous permet d'estimer des valeurs numériques de paramètres physiques liés au transport et à l'injection des charges dans le canal (densité d'états, hauteur de barrière, résistance de contact...). Cependant, le nombre de paramètres à ajuster pour simuler les mesures  $I(V)$  peut être important et d'après notre expérience plusieurs jeux de paramètres peuvent conduire à des simulations un peu près équivalentes. Lors du processus itératif d'ajustement de paramètres, quand on utilise des algorithmes de convergence de type Newton-Raphson, nous pouvons donc converger vers un minimum local. En effet, ces méthodes nécessitent d'introduire des valeurs de paramètres de départ qui seront ajustés de manière itérative pour minimiser une fonction. Cette fonction compare la (ou les) valeur(s) cible(s) (ici la (ou les) mesure(s)  $I(V)$ ) à la (ou les) valeur(s) simulée(s) correspondante(s). Quand cette fonction possède plusieurs minima locaux il faut, en théorie, que les valeurs des paramètres de départ soient proches de la solution pour être sûr que le processus itératif de convergence conduise à la solution. Pour réduire le risque de converger vers un minimum local il faut développer, d'une part, des méthodes numériques d'optimisation de paramètres robustes, et d'autre part, obtenir certains paramètres du modèle par d'autres méthodes de caractérisation (réduire le nombre de degré de liberté du problème).

Pour réduire le nombre de degré de liberté du problème il faut obtenir des valeurs fiables de certains paramètres par d'autres voies de caractérisation. C'est un des objectifs majeurs du développement des mesures KPFM qui est présenté dans la suite et de nos futures études utilisant des méthodes de caractérisation optique que nous développerons dans les perspectives.

Avant d'aborder la technique par KPFM nous présentons brièvement notre logiciel de simulation d'OTFT. Le logiciel de simulation est mis à disposition par l'intermédiaire d'un libre accès en ligne. Voici maintenant rapidement notre logiciel de simulation tel qu'il est accessible sur l'Internet.

## (5) Le logiciel de simulation en ligne

Le modèle électrique d'OTFT développé au laboratoire est un outil puissant pour caractériser et comprendre le comportement des transistors organiques. Pour rendre accessible librement le modèle d'OTFT à tout utilisateur intéressé nous avons développé une interface web. Voici l'adresse du site : <http://model-ofet.univ-reims.fr/>. Le site permet de réaliser des simulations de caractéristiques I(V). Pour cela l'utilisateur doit remplir l'ensemble des champs correspondant à l'ensemble des paramètres du modèle. Des valeurs par défauts sont cependant rentrées. L'utilisateur choisit l'ensemble des tensions appliquées et les datas qu'il désire sauvegarder avant de lancer la simulation. A la fin du calcul un fichier compressé est téléchargeable par l'utilisateur dans lequel l'ensemble des résultats sélectionnés sont sauvegardés.

Aucun programme n'est à installer sur l'ordinateur de l'utilisateur en dehors de son navigateur internet. Quand l'utilisateur lance la simulation l'ensemble des paramètres du modèle est envoyé à un serveur localisé à l'Université de Reims sur lequel le programme est exécuté. A la fin du calcul les résultats de simulation, sous forme de fichiers texte, sont téléchargeables. Pour rendre plus pratique et plus attrayant le logiciel un certain nombre de développements nous semble indispensable.

- i) La documentation technique en ligne doit être encore développée ainsi qu'un guide d'utilisation détaillé,
- ii) une interface graphique plus attrayante rendra la présentation des résultats plus lisibles
- iii) et, quand un algorithme d'optimisation efficace sera mis au point, donner la possibilité aux utilisateurs d'optimiser directement les paramètres du modèle pour rendre compte de leurs mesures I(V).

L'espoir de valoriser ce travail en commercialisant d'une manière ou d'une autre le logiciel reste un objectif de notre groupe. Un projet SATT a d'ailleurs été mené dans ce sens sans pour cela aboutir pour le moment. Les moyens nécessaires pour un tel projet n'ont malheureusement pas été à la hauteur.

Les figures suivantes sont des captures d'écran du site.

**Organic Transistor Model 0.3.5**

Home OFET layout Organic semiconductor Insulator Transport Source/Drain contacts Temperature/Bias points/plots Upload section Simulation results Contact us **Run Simulation**

### Welcome !

Welcome to our new free Organic Transistor modelling software, available from your preferred web browser, from everywhere, at any time ! You will be able to estimate many of your device electric characteristics using this software:  $C(V_G)$ ,  $I_D(V_D)$ ,  $I_D(V_G)$ , threshold voltage, apparent mobility, etc... You will be able to estimate the influence of contact parasitics, such as series resistances or non-linear injection barriers, and more.

This 0.3.5 upgrade brings many new features, improvements and bug corrections (see 'What's new in this release').

This is a scientific simulation software, devoted to scientific application. However very little knowledge of the OFET is required. A set of default parameters is provided to help you, and you may adapt these to your own device design and technology. You can save, upload and download your parameter set so as to keep it from day to day if needed. Many output graphs are provided, in both jpeg and numeric formats. You will be able to use them directly or with your preferred data analysis software.

This modelling software is a beta release. Despite our efforts, there might be some circumstances where it fails to simulate your particular parameter set. We would very much appreciate your feedback. Please feel free to tell us what you would like to see improved, added, corrected, etc... Your comments will be taken very seriously.

We hope this software will help you gain knowledge of your own device.

Enjoy !

**1. Numerical Poisson resolution (x)**

**2. Drain current calculation (y)**

**Features**

- Amorphous or cristalline semiconductor
- Various carrier mobility models
- Nonlinear carrier injection
- Contact series resistances
- Traps
- ...

**Outputs**

$I_D(U_G)$ ,  $I_D(U_D)$ ,  $\mu(U_G)$ ,  $R_D(U_D)$ , Band diagram,  $C(U_G)$ , ...

Fig. 43 Capture d'écran de la page d'accueil du site <http://model-ofet.univ-reims.fr/>.

Organic Transistor Model 0.3.5

Home OFET layout Organic semiconductor Insulator Transport Source/Drain contacts Temperature/Bias points/plots Upload section Simulation results Contact us

Run Simulation

**Organic semiconductor**

Thickness  $t_s =$   nm

**Organic semiconductor constants**

Semiconductor type

- Intrinsic
- Doped

Acceptor concentration  $N_A =$    $\text{cm}^{-3}$

Energy level of acceptor  $E_A - E_{HOMO} =$   eV

Donor concentration  $N_D =$    $\text{cm}^{-3}$

Energy level of donor  $E_{LUMO} - E_D =$   eV

Density of states (DOS)

- Gaussian DOS (disordered material)
- 3D DOS (crystalline material)

Total density of states:  $N_0 =$    $\text{cm}^{-3}$

Gaussian width:  $\sigma =$   eV

Relative dielectric constant  $\epsilon_r =$

Electron affinity  $\chi_s =$   eV

Bandgap  $E_{GS} =$   eV

**Surface boundary conditions**

- Fermi level at equilibrium
- Fixed Fermi level in the gap (between 0 and  $E_G$ )  $E_f =$   eV
- Fixed null field  $E = 0 \text{ MV.cm}^{-1}$

Schematic energetic band diagram and material parameters definition

Fig. 44 Capture d'écran de la page correspondante aux paramètres liés au SCO (<http://model-ofet.univ-reims.fr/>).

Organic Transistor Model 0.3.5

Home OFET layout Organic semiconductor Insulator Transport Source/Drain contacts Temperature/Bias points/plots Upload section Simulation results Contact us

Run Simulation

**Series resistances**

Constant contributions

Ohmic resistances

Source contact resistance  $R_s =$   k $\Omega$

Drain contact resistance  $R_D =$   k $\Omega$

Nonlinear contact

Barrier height at source/OSC interface  $\Phi_B =$   eV

Density of states at source/OSC interface  $N_B =$    $\text{cm}^{-3}$

Planar structure

Variable contributions (bias point dependent)

Resistance under contact

Staggered structure

Contact resistivity  $\rho_c =$    $\Omega.\text{cm}^2$

LRN Organic Electronic Group - 2015

Fig. 45 Capture d'écran de la page correspondante aux paramètres liés aux contacts (<http://model-ofet.univ-reims.fr/>).

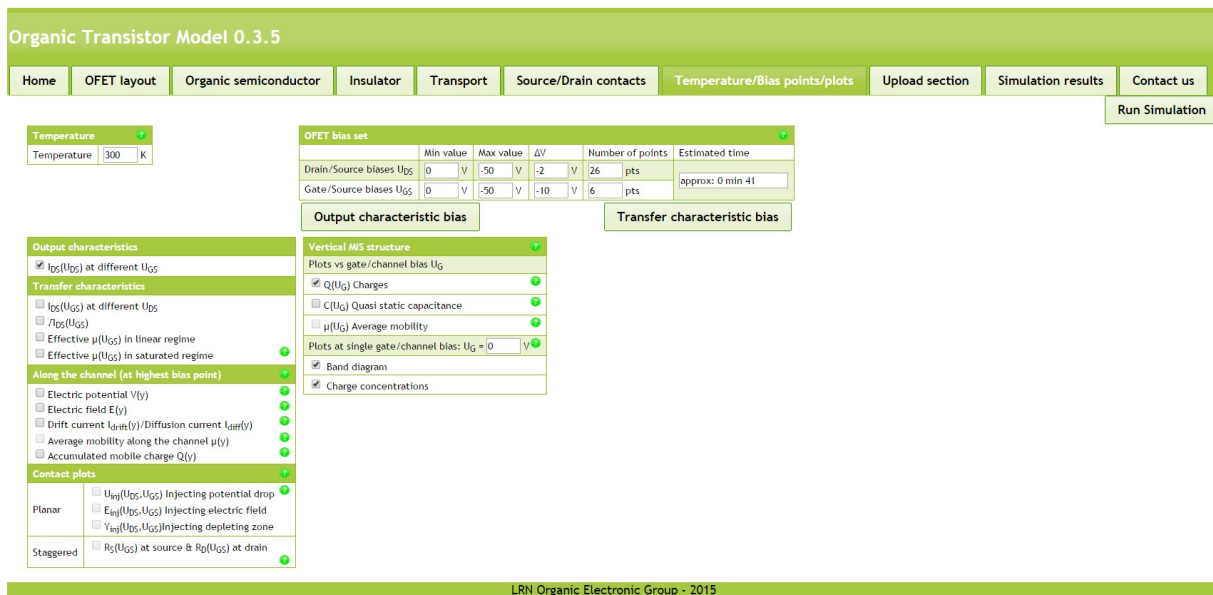


Fig. 46 Capture d'écran de la page correspondante aux polarisations appliquées et aux data à sauvegarder (<http://model-ofet.univ-reims.fr/>).

Nous exposons maintenant les différentes techniques de caractérisation d'OTFT mises en œuvre au laboratoire.

## d) Caractérisations électriques

Sont décrites ici les deux principales techniques de caractérisation électriques du laboratoire permettant d'estimer les performances des OTFT : les mesures des caractéristiques statiques courant-tension,  $I(V)$ , (mesures macroscopiques) et les mesures de potentiels électriques locaux en champ proche (mesures mésoscopiques) par la méthode KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy).

### (1) Mesures courant-tension / méthode TLM

La mesure statique des caractéristiques courant-tension,  $I(V)$ , des OTFT sert à l'extraction de paramètres physiques et technologiques, à évaluer les performances et donne des informations sur la fiabilité des technologies des transistors étudiés. Certains paramètres sont obtenus en confrontant les mesures  $I(V)$  avec des modèles décrits précédemment alors que d'autres peuvent être évalué directement à partir de ces mesures. Les paramètres et les informations pouvant être obtenus à partir des caractéristiques  $I(V)$  ont été présenté précédemment. On présente ici la méthode TLM, « Transfert Line Method », permettant l'extraction des résistances de contact.

A partir des mesures  $I(V)$  on peut, dans certaines conditions, estimer la valeur de résistance de contact au niveau des électrodes de source et de drain grâce à la mesure dite TLM pour « Transfert Line Method ». Nous rappelons le principe le méthode TLM, par ailleurs très connue, du fait que nos études nous ont conduit à comparer des valeurs de résistances de contact obtenues avec cette méthode et avec la méthode KPFM décrite plus loin.

La méthode TLM nécessite différents transistors possédant des longueurs de canal différents et n'est applicable que si les contacts sont linéaires (ohmiques). La caractéristique de sortie ne doit donc pas présenter de non linéarité aux faibles tensions drain comme on peut avoir sur certain dispositif (Fig. 42). De plus, l'extraction des résistances de contact par TLM ne peut s'effectuer qu'en régime linéaire. La méthode TLM suppose que la résistance (ohmique) de contact à la source,  $R_S$ , et au drain,  $R_D$ , soit en série avec la résistance du canal  $R_{ch}$ . Pour un transistor de longueur de canal  $L$  la résistance totale  $R_T = R_S + R_D + R_{ch}$  est donnée simplement, pour une tension de grille  $U_{GS}$  donnée, par le rapport  $U_{DS}/I_{DS}$  en régime linéaire. En faisant la mesure de  $R_T$  pour différent transistor de longueur de canal la courbe  $R_T(L)$  doit être une droite décroissante (car  $R_{ch}$  diminue avec  $L$ ) et doit tendre vers zéro quand  $L$  tend vers zéro. L'ordonnée à l'origine de la droite  $R_T(L)$  doit donc donner la somme des résistances de contact  $R_C = R_S + R_D$ . Cette mesure de  $R_C$  est faite pour une tension de grille  $U_{GS}$  donnée et dépend en générale de  $U_{GS}$ .

La dépendance en  $U_{GS}$  de  $R_C$  est facilement explicable dans le cas de transistor de structure empilée (Fig. 6 a) et b)) où les résistances de contact sont dues aux résistances d'accès ; les porteurs injectés devant traverser une épaisseur de SCO pour atteindre le canal. Un modèle simple de cette résistance d'accès montre cette dépendance où  $R_C$  diminue avec la densité de porteur accumulé sous le contact, donc diminue avec  $|U_{GS}|$  [SCH\_D06]. Ce modèle est implémenté dans notre logiciel de simulation d'OTFT et exposé brièvement plus haut.

La méthode TLM présente des limitations qu'il faut relever. Cette méthode suppose que les résistances de contact soient identiques sur tous les transistors utilisés pour la mesure et elle ne permet donc pas une mesure de résistance de contact sur un transistor unique. On obtient une valeur « moyenne » de  $R_C$ . La méthode ne différencie pas non plus  $R_S$  de  $R_D$ . On suppose en général que  $R_S = R_D = R_C/2$ . On rappelle également que cette mesure ne peut être effectuée qu'en régime linéaire. Nous verrons dans la suite que l'ensemble de ces limitations seront levées grâce aux mesures KPFM.

Un exemple d'extraction de résistance de contact par TLM est donné sur la Fig. 47. On représente les résistances pondérées par les largeurs  $W$  des transistors dans le cas où les transistors de longueur de canal  $L$  différent possèdent également des  $W$  différents. C'est le cas quand on veut que l'ensemble des transistors de  $L$  différents utilisés pour la mesure TLM délivre un courant drain identique. On utilise alors des transistors possédant un rapport  $W/L$  constant.



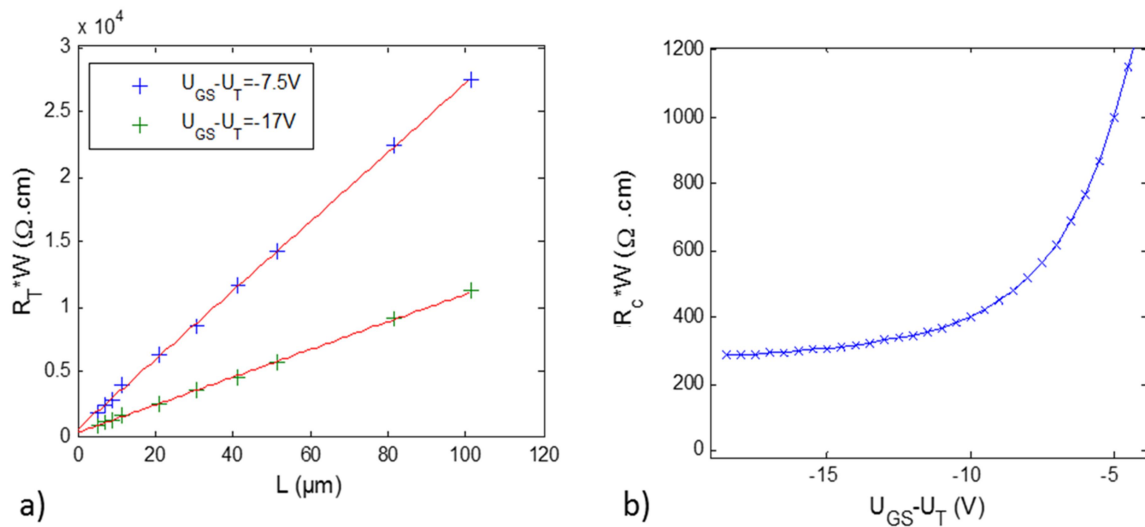


Fig. 47 Mesures TLM appliquées aux OTFT à base de DNTT (Max Planck Institute). a) Mesures et droites d'extraction pour deux valeurs de la tension de grille et b) variation de la résistance de contact totale avec la tension de grille [87].

Les méthodes de caractérisation utilisant les mesures statiques en courant-tension sont des méthodes « macroscopiques » dans le sens où elles fournissent des valeurs de paramètres effectifs et moyennes. Nous exposons maintenant une méthode de caractérisation électrique locale, la méthode KPFM, qui va fournir des valeurs de paramètres intrinsèques liés notamment au transport (mobilité) et à l'injection (contacts).

## (2) Mesures par Kelvin Probe Force Microscopy

La méthode de mesure par KPFM est une méthode électrique de microscopie en champ proche qui permet la mesure localisée du potentiel électrique d'une surface. C'est une méthode dérivée de microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy).

Au laboratoire, nos études préliminaires sur les phénomènes d'injection non linéaire aux contacts dans les OTFT [28] [29] [30] nous ont rapidement orientées vers la technique KPFM. Ce sont notamment les travaux précurseurs de Bürgi qui nous ont montré l'intérêt de cette méthode pour l'étude des OTFT. Pour cela nous avons acquis un AFM équipé d'un mode KPFM dit par « modulation d'amplitude » dans le cadre d'un projet CPER. L'appareil a dû être adapté à notre application notamment pour permettre de polariser le transistor durant la mesure KPFM. Les premiers résultats ont été obtenus dans le cadre du stage de Master 2 de Julie Goffard [85] en 2010 et ensuite la méthode a été améliorée dans le cadre de la thèse de Grégoire de Tournadre [87] soutenue en 2016 et qui a donné des résultats remarquables.

Nous avons développé la technique de mesure de potentiel de surface par KPFM pour caractériser plus finement le transistor organique. Dans cette partie, après avoir justifié de la pertinence de ce type de caractérisation pour l'étude des OTFT, nous exposerons le principe de la mesure KPFM et nous donnerons les résultats les plus intéressants obtenus grâce à cette technique.



(a) Pourquoi développer la technique de mesure KPFM ?

La technique de mesure KPFM permet des mesures localisées du potentiel électrique d'une surface. Cette mesure effectuée le long du canal d'un transistor en fonctionnement permet d'obtenir des informations sur les contacts aux électrodes et sur la conductivité dans le canal. Notre motivation première à l'utilisation de la méthode KPFM a été l'étude des phénomènes d'injection aux contacts dans les OTFT.

Il existe deux conditions pour pouvoir considérer le contact injectant dans le transistor comme idéal : i) le contact doit être ohmique (linéaire), dans ce cas l'électrode injectante est considérée comme un réservoir infini de charge et l'injection de charge est non limitée, et ii) les résistances séries de contact (considérées comme ohmique) à la source et au drain doivent être négligeables devant la résistance du canal. La présence de « mauvais » contacts électrode / canal se manifeste, d'une part, par la présence d'une barrière de potentiel effective au contact injectant, le courant d'injection est alors non linéaire et limité, et d'autre part, par la présence de résistances de contact non négligeables. De « mauvais » contact réduisent les performances des OTFT. La présence de résistances de contact élevées et de phénomènes d'injection non linéaire produit une chute de potentiel à l'interface électrode / canal et seule l'injection non linéaire induit des non linéarité sur les caractéristiques de sortie aux faibles tensions de drain. Une visualisation directe de cette chute de potentiel est donc possible grâce aux mesures KPFM.

Nos premiers travaux sur les OTFT ont porté sur les problèmes liés aux contacts dans le transistor organique et leurs prises en compte dans un modèle électrique. Nous avons implémenté des modèles physiques d'injection de charge non linéaire spécifiques aux SCO dans le modèle  $I(V)$  de transistor et des résistances de contact [11]. Nous avons alors pu, grâce à ce modèle, simuler les non linéarités dans les caractéristiques de sortie d'OTFT et obtenir des estimations de paramètres liés aux contacts électrode (source) / semi-conducteur (canal) tel que la hauteur de barrière  $\Phi_B$  au contact, la densité d'états effective  $N_0$  au voisinage de l'électrode ou les résistances de contact source et drain. Le modèle simule par ailleurs le profil de potentiel le long du canal du transistor et la chute de potentiel  $U_{inj}$  résultante des phénomènes aux contacts et permet donc une estimation de cette chute et de la largeur de la zone de déplétion  $Y_{inj}$ . Ces travaux montrent cependant les limitations de l'utilisation seule des mesures  $I(V)$  et du modèle associé pour l'obtention de ces paramètres. En effet, la modélisation indique clairement que plusieurs effets peuvent produire des non-linéarités semblables sur les caractéristiques  $I(V)$  des transistors, comme l'activation en champ de la mobilité et les barrières d'injection par exemple. De plus, l'optimisation de plusieurs paramètres du modèle  $I(V)$  pour rendre compte des mesures  $I(V)$  s'avère en pratique difficile et peut converger vers des minima locaux. Concrètement plusieurs jeux de paramètres peuvent conduire à des ajustements corrects. Des données complémentaires sont donc nécessaires pour discriminer ces deux phénomènes susceptibles de se produire simultanément dans les matériaux organiques désordonnés. C'est l'espoir d'obtenir des données complémentaires pour caractériser les contacts qui nous a orienté vers le développement des mesures KPFM.

La méthode KPFM n'est pas nouvelle. Cette méthode a été utilisée dans les OTFT par Lucas Bürgi dans les années 2003/2004 mais, malgré les résultats remarquables publiés alors, cette technique n'a que peu été utilisée. Les raisons que l'on peut avancer pour expliquer cet état de fait est qu'un certain nombre de dispositifs AFM/KPFM ne permettent pas d'obtenir des mesures quantitatives, à cause de la contribution du levier à la mesure qui rend approximatif un certain nombre de modes de mesures.

D'autre part, faire des mesures KPFM sur des composants en fonctionnement (c'est-à-dire polarisés avec une source de tension externe pouvant atteindre  $\pm 50V$ ) nécessite des adaptations dépendantes du type de composant à analyser. Enfin, les mesures KPFM de Bürgi ont été réalisées sous vide ce qui rajoute des contraintes supplémentaires.

Pour pallier aux difficultés de l'utilisation de la méthode KPFM (mesures qualitatives, appliquer des hautes tensions, travailler sous vide) nous avons développé une méthode KPFM quantitative, sur des OTFT en fonctionnement et à l'air. La méthode est décrite dans le paragraphe suivant.

*(b) Principe de la mesure KPFM*

Avant de développer en détail le principe de la mesure de potentiel de surface par KPFM dit par « modulation de phase », utilisée au laboratoire, et dont une grande partie a été développée dans le cadre de la thèse de Grégoire de Tournadre [87], nous faisons une présentation rapide du principe du microscope à force atomique, et présentons succinctement le mode KPFM dit par « modulation d'amplitude ». Le mode par modulation d'amplitude, mode implémenté initialement par le constructeur dans notre système AFM, a dû être abandonné pour le mode par modulation de phase car il ne permettait pas des mesures quantitatives. Le mode KPFM par modulation de phase a été développé par nos soins et des aménagements pratiques ont dû être faits pour effectuer les mesures sur des OTFT en fonctionnement.

*(i) Principe de base de la mesure AFM*

Le principe général d'une mesure AFM est la détection de la déflexion ou de la variation de l'oscillation d'un micro-levier, sous lequel une pointe est fixée, produite par une force d'interaction entre la pointe et la surface. La détection est obtenue grâce à la réflexion d'un laser sur le levier capté par une photodiode (Fig. 48). Cette technique de microscopie permet généralement la réalisation d'image en balayant la pointe au-dessus d'une surface. Le levier est piloté par un ou des modules piézoélectriques qui permettent un contrôle très précis du positionnement de la pointe au niveau de la surface (positionnement  $x$ ,  $y$  et  $z$ ). Le contraste de l'image donne alors une cartographie de la force d'interaction mise en jeu. Tous les types de forces susceptibles d'interagir avec la pointe sont théoriquement enregistrables par la méthode AFM. Il existe donc une multitude de mode AFM permettant d'obtenir des informations sur une surface : des informations sur la topographie, la rugosité, l'élasticité... ou des informations sur des propriétés électriques comme la conductivité, le potentiel ou le champ électrique... Il ne s'agit cependant pas de décrire ici l'ensemble de ces modes. Nous ne décrivons que le mode KPFM, un mode électrique de l'AFM qui permet la mesure du potentiel électrique de surface, où la force d'interaction pointe / surface est électrique.

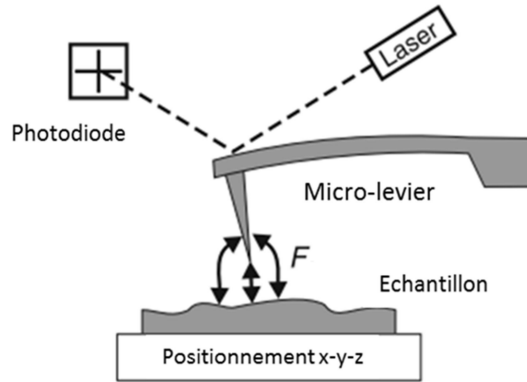


Fig. 48 Principe de la mesure par AFM.

(ii) Force électrostatique d'interaction pointe / surface

En mode KPFM la pointe est conductrice et n'est pas en contact avec la surface à caractériser. Si une différence de potentiel est présente entre la pointe (au potentiel  $V_{tip}$ ) et la surface sous la pointe (au potentiel  $V_{surf}$ ) une force électrostatique  $F$  d'interaction s'établit entre elles. L'ensemble pointe / levier et la surface de l'échantillon en regard de la pointe forme les électrodes d'un condensateur de capacité  $C$  où l'épaisseur d'air entre les deux forme l'isolant. Considérant ce condensateur, le module de la force  $F$  a alors la forme suivante :

$$\text{Eq. 68} \quad F = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (V_{tip} - V_{surf})^2,$$

où  $z$  est associée à l'axe perpendiculaire à la surface. La force  $F$  s'annule si  $V_{tip} = V_{surf}$ . Le principe de base de la mesure KPFM est donc d'appliquer un potentiel sur la pointe qui annule la force électrostatique. Ce potentiel est le potentiel électrique de la surface recherché. Le principe de base présenté ici n'est pas utilisé en pratique car la déflexion statique du levier induite par la force  $F$  est trop faible pour être détectée efficacement par l'intermédiaire de la photodiode.

En pratique les modes KPFM utilisent dans leur principe une modulation harmonique de l'ensemble pointe / levier.

(iii) Mode KPFM par modulation d'amplitude

Un mode usuel KPFM consiste donc à moduler l'amplitude de la force  $F$  en appliquant un potentiel sur la pointe constitué d'une composante continue et d'une composante harmonique de pulsation  $\omega$  :  $V_{tip} = V_{AC} \sin(\omega t) + V_{DC}$ . La force de l'Eq. 68 peut s'écrire sous la forme de trois composantes : i) une composante continue, ii) une composante harmonique en  $\omega$  et iii) une composante harmonique en  $2\omega$  (Eq. 69).

$$\text{Eq. 69} \quad F = \left( -\frac{\partial C}{\partial z} \left[ \frac{1}{2} (V_{DC} - V_{surf})^2 + \frac{V_{AC}^2}{4} \right] - \frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - V_{surf}) V_{AC} \sin(\omega t) + \frac{\partial C}{\partial z} \frac{V_{AC}^2}{4} \cos(2\omega t) \right)$$

D'après l'Eq. 69, seule la composante en  $\omega$  permet une estimation du potentiel de surface  $V_{surf}$ . On module l'amplitude de variation de la pointe par l'intermédiaire de la composante continue  $V_{DC}$  appliquée sur la pointe. En ajustant  $V_{DC}$  pour minimiser l'amplitude de la force on en déduit  $V_{surf}$ . Ce mode KPFM est dit par « modulation d'amplitude » noté AM-KPFM.

Le mode AM-KPFM est le mode implémenté par le constructeur de notre système AFM (AFM Dimension V de chez Veeco, maintenant Bruker). Nous avons donc utilisé ce mode au début de nos études. Nos premiers travaux ont mis en évidence que les mesures de potentiel n'étaient pas quantitatives. On ne retrouvait par exemple pas les potentiels appliqués à la source et au drain quand on mesurait le profil de potentiel par KPFM le long du canal du transistor en fonctionnement. Ce constat est par ailleurs fait par un grand nombre d'études et de nombreux travaux sont dédiés à la compréhension et à l'amélioration de ce mode. La majeure partie des problèmes rencontrés avec ce mode est due aux interactions électriques parasites entre la surface à étudier et le levier (interactions capacitives). Ces problèmes sont exacerbés dans notre application où les électrodes de source et de drain polarisées à des potentiels élevés induisent des interactions parasites très importantes avec le levier et influencent donc beaucoup le profil de potentiel mesuré le long du canal du transistor. Le mode AM-KPFM serait idéal si seule la pointe placée sous le levier était soumise à la force d'interaction. Avant de développer un mode KPFM qui permet d'assurer des mesures quantitatives nous avons voulu améliorer le mode AM-KPFM en tentant de décorrélérer de l'interaction pointe / surface en regard de la pointe les autres interactions parasites et obtenir ainsi des mesures KPFM corrigées. Des améliorations significatives ont été obtenues sans pour cela atteindre les niveaux d'exigences que l'on s'était fixés. Nous avons donc développé un autre mode KPFM pour pallier à ces problèmes. Ce mode est décrit dans la suite. Je ne détaillerai pas ici les approches mises en œuvre pour améliorer le mode AM-KPFM. Le lecteur intéressé pourra consulter le chapitre 3 de la thèse de Grégoire de Tournadre [87].

#### (iv) *Mode KPFM par modulation de phase*

Nous décrivons ici le mode KPFM développé au laboratoire permettant des mesures quantitatives.

On utilise un mode où la force  $F$  induit des variations sur des oscillations forcées appliquées au levier. Dans ce cas ces variations dépendent du gradient de la force ce qui augmente la sensibilité de la mesure (le mode AM-KPFM la variation d'amplitude dépend de la force). On peut mesurer à priori les variations i)  $\Delta A$  de l'amplitude de vibration de la pointe, ii)  $\Delta \omega'$  de la pulsation propre des oscillations de la pointe et iii)  $\Delta \varphi$  du déphase entre l'oscillation de la pointe et l'oscillation qui lui est imposée. En pratique la variation de ces grandeurs est prise en référence à la pointe quand elle n'est soumise à aucune force électrostatique d'interaction avec la surface. On peut donc définir trois modes KPFM : i) le mode KPFM par « modulation d'amplitude » mais différent du mode AM-KPFM décrit ci-dessus, ii) le mode KPFM par « modulation de fréquence » noté FM-KPFM et iii) le mode KPFM par « modulation de phase » noté PM-KPFM.

On peut produire des oscillations forcées du levier et de la pointe soit en appliquant une tension sinusoïdale sur la pointe (comme utilisé en mode AM-KPFM) ou soit en appliquant mécaniquement une force oscillante à l'aide d'un élément piézoélectrique placé sous le levier sur lequel une tension alternative est appliquée. C'est cette deuxième option que l'on utilise dans notre système en mode PM-KPFM.

Pour modéliser l'oscillation mécanique du levier et de la pointe on peut, en première approximation, le considérer comme une masselotte de masse  $m$  suspendue à un ressort soumis à une force harmonique excitatrice ( $D\sin(\omega t)$ ) et à la force d'interaction pointe / surface  $F$ . L'équation qui régit l'oscillation du levier et de la pointe est une équation différentielle non linéaire du second ordre [GAR\_R02] (la non linéarité vient du terme  $F(z(t))$  dans Eq. 70) :

$$\text{Eq. 70} \quad \frac{d^2 z(t)}{dt^2} + 2\lambda \frac{dz(t)}{dt} + \omega_0^2 z(t) = \frac{F(z(t))}{m} + D\sin(\omega t),$$

où  $z(t)$  est la hauteur du levier par rapport à la surface,  $\lambda$  traduit l'amortissement du ressort et  $\omega_0$  est la pulsation propre des oscillations du levier sans force appliquée. Le terme  $D\sin(\omega t)$  traduit l'excitation mécanique du levier induite par l'élément piézoélectrique fixé sur le levier.

En l'absence d'excitation forcée ( $D = 0$ ), la présence seule de la force  $F$  induit une déflexion statique de l'ensemble levier / pointe et la hauteur  $z = z_0$  qui ne dépend alors plus du temps  $t$ , l'Eq. 70 conduit à :

$$\text{Eq. 71} \quad \omega_0^2 z_0 = \frac{F(z_0)}{m}$$

En considérant qu'en régime harmonique forcé l'ensemble levier / pointe oscille autour de  $z_0$  avec une faible amplitude  $\delta z$ , telle que  $z = z_0 + \delta z$ . On peut alors linéariser l'expression de la force autour de la position  $z_0$  telle que  $F(z) = F(z_0) + \left(\frac{dF}{dz}\right)_{z_0} \delta z$  qui introduite dans l'Eq. 70, et en considérant l'Eq. 71, conduit à l'équation différentielle linéaire du second ordre suivante :

$$\text{Eq. 72} \quad \frac{d^2 \delta z}{dt^2} + 2\lambda \frac{d\delta z}{dt} + \left(\omega_0^2 - \frac{F'}{m}\right) \delta z = D\sin(\omega t),$$

$$\text{avec } F' = \left(\frac{dF}{dz}\right) = \frac{1}{2} \frac{d^2 C}{dz^2} (V_{tip} - V_{surf})^2.$$

L'Eq. 72 est celle d'un oscillateur harmonique de pulsation propre  $\omega' = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{F'}{m}}$  pour lequel la pulsation de résonance du levier  $\omega_0$  est modifiée par la présence de la force  $F$ . Pour de faibles variations de pulsation autour de la pulsation propre  $\omega_0$  on peut utiliser un développement limité du premier ordre tel que :  $\omega' = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{F'}{m}} \approx \omega_0 \left(1 - \frac{F'}{2k}\right)$  avec  $k = m\omega_0^2$  la constante de raideur de l'ensemble levier / pointe.

On a donc une variation de pulsation propre (i.e. une variation de pulsation de résonance)  $\Delta\omega' = \omega'(F=0) - \omega'(F)$  de l'ensemble levier / pointe qui correspond à la différence de pulsation de résonance,  $\omega'(F=0) = \omega_0$ , en l'absence et,  $\omega'(F) = \omega_0 \left(1 - \frac{F'}{2k}\right)$ , en présence d'une force d'interaction pointe / surface. L'expression de  $\Delta\omega$  s'écrit :

$$\text{Eq. 73} \quad \Delta\omega' = \frac{\omega_0}{4k} \left(\frac{d^2 C}{dz^2}\right) (V_{tip} - V_{surf})^2,$$

où  $k$  est la constante de raideur du levier.  $\Delta\omega'$  décrit une parabole dont l'extremum a pour abscisse le potentiel de la surface. Le potentiel  $V_{surf}$  peut donc être obtenu en faisant varier la tension continue sur la pointe pour déterminer la valeur qui conduit au minimum de décalage en fréquence. Ce mode KPFM qui détecte la variation de la fréquence de résonance de l'ensemble pointe / levier est appelé « modulation de fréquence » et est noté FM-KPFM.

Le mode FM-KPFM n'est pas utilisé dans notre système mais l'Eq. 73 va nous servir pour établir le déphasage  $\varphi$  entre le signal exciteur appliqué à l'ensemble pointe / levier et le signal enregistré sur la photodiode et le décalage de déphasage  $\Delta\varphi = \varphi(F = 0) - \varphi(F)$  correspondant à la différence de déphasage en présence ou non de la force. En effet, le potentiel de surface peut être obtenu en enregistrant le décalage de déphasage  $\Delta\varphi$ . Ce mode est appelé « modulation de phase » et est le mode utilisé dans notre système, on le note PM-KPFM.

D'après l'Eq. 72, en régime sinusoïdal forcé, l'amplitude complexe des oscillations est donnée par :

$$\text{Eq. 74} \quad \underline{\delta Z} = \frac{D}{\omega_0^2 \frac{F'}{m} - \omega^2 + 2\lambda j\omega} = A e^{j\varphi}$$

L'argument de  $\underline{\delta Z}$ , qui correspond au déphasage  $\varphi$ , a pour expression :

$$\text{Eq. 75} \quad \varphi = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{2\lambda\omega}{\omega_0^2 \frac{F'}{m} - \omega^2}\right)$$

On choisit une pulsation d'excitation proche de la pulsation propre de l'ensemble pointe / levier en l'absence de force appliquée sur le levier ; i.e.  $\omega = \omega_0$ .  $\Delta\varphi$  peut s'écrire alors :

$$\text{Eq. 76} \quad \Delta\varphi = \arctan\left(\frac{2\lambda\omega_0}{\omega'^2 - \omega_0^2}\right) - \frac{\pi}{2}$$

En considérant des petites variations de déphasage  $\Delta\varphi$  on peut écrire  $\Delta\varphi \approx \tan(\Delta\varphi) = -\tan\left(\frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{2\lambda\omega_0}{\omega'^2 - \omega_0^2}\right)\right) = -\frac{\omega'^2 - \omega_0^2}{2\lambda\omega_0}$  et  $\omega'^2 - \omega_0^2 = \Delta\omega' \times (\omega' + \omega_0) = 2\omega_0\Delta\omega' \left(1 + \frac{\Delta\omega}{2\omega_0}\right) \approx 2\omega_0\Delta\omega'$ . En introduisant le facteur de qualité  $Q = \frac{\omega_0}{2\lambda}$  et en considérant l'Eq. 73  $\Delta\varphi$  s'écrit alors :

$$\text{Eq. 77} \quad \Delta\varphi \approx -\frac{1}{2} \frac{Q}{k} \left(\frac{d^2C}{dz^2}\right) (V_{tip} - V_{surf})^2$$

On obtient de nouveau une parabole. Appliquer un potentiel sur la pointe égal au potentiel de la surface conduit donc à un extremum de la variation du déphasage mesurée, facilement détectable, et aisée à asservir.

(v) *Influence du potentiel de surface présent à polarisation nulle sur les mesures KPFM*

Un potentiel de surface peut être présent même quand l'échantillon n'est pas polarisé (toutes les électrodes mises à la masse). Ce potentiel de surface peut être induit si les travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon sont différents et/ou si des charges sont présentes dans l'échantillon.

En pratique, les travaux de sortie de la pointe et de la surface ne sont pas identiques. Il existe donc une différence de potentiel entre ces deux éléments à l'équilibre résultante de l'égalisation des niveaux de Fermi et donc une force s'exerce. Cela est par ailleurs utilisé pour mesurer la différence des travaux de sortie entre la pointe et les matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. La connaissance du travail de sortie de la pointe permet donc une mesure du travail de sortie localisée d'une surface. Cette mesure n'est possible qu'en l'absence de charges piégées en surface ou dans le volume de l'échantillon. Sinon, le potentiel créé par les charges piégées s'additionnera au potentiel créé par les charges induites par l'alignement des niveaux de Fermi.

De manière générale, les échantillons étudiés possèdent éventuellement, d'une part, un travail de sortie différent de celui de la pointe, et d'autre part, des charges fixes piégées. Il existe donc un potentiel que l'on note  $V_{CPD}$ , CPD pour Contact Potential Difference présent en surface même en l'absence de polarisation appliquée à l'échantillon. Le potentiel  $V_{CPD}$  contribue donc au potentiel de surface  $V_{surf}$  mesuré par KPFM. Pour obtenir le potentiel de surface de l'échantillon polarisé induit par les porteurs de charge (les charges mobiles) seuls il faut donc soustraire le potentiel  $V_{CPD}$  de la mesure KPFM. Le  $V_{CPD}$  est obtenu en pratique en faisant une mesure KPFM en polarisant l'échantillon à zéro volt.

Il faut noter que les charges piégées sont en première approximation fixes mais peuvent en pratique se mouvoir lentement au cours du temps et donc faire dériver les mesures KPFM. De plus, la pointe s'use au cours des mesures et son travail de sortie peut également varier ainsi que sa forme. Cela complique bien évidemment l'analyse de ce type de mesures. Il faut donc vérifier que le potentiel  $V_{CPD}$  n'évolue pas trop pendant la durée de la mesure KPFM.

(vi) *Influence de la topographie sur les mesures KPFM*

Pour s'affranchir des forces liées à la topographie et pour ne mesurer que l'influence des forces d'interaction électrostatique entre la pointe et la surface lors de l'enregistrement du profil de potentiel on effectue deux passages de la pointe sur la même ligne. La topographie est enregistrée lors d'un premier passage sur la surface (le plus souvent en mode « contact intermittent »). L'information de topographie est réutilisée pour se déplacer lors d'un second passage au-dessus de la surface à une hauteur constante de quelques dizaines de nanomètres de façon à négliger les forces de courtes portées due à la topographie. On appelle ce mode le mode « lift ».

Il faut noter par ailleurs que la mesure de topographie est aussi perturbée par les forces électrostatiques éventuellement présentes durant le premier passage. Toute erreur de mesure de topographie durant le premier passage se répercutera sur la mesure du potentiel durant le deuxième passage en mode lift. Cela est particulièrement problématique quand de forts potentiels sont présents sur la surface à caractériser par KPFM ce qui est le cas dans notre application où des potentiels de plusieurs dizaines de volts peuvent être appliqués sur les électrodes. Pour s'affranchir de ce problème on met à la masse

l'ensemble des potentiels appliqués sur les électrodes de source, drain et grille durant la mesure de topographie. Il est donc nécessaire de synchroniser l'appareil qui applique les potentiels sur l'échantillon et l'AFM en mode KPFM. La synchronisation est assurée par un module externe ARDUINO programmé à cet effet. Ce point fait l'objet d'un brevet [54] dont je suis co-inventeur.

(vii) *Mise en œuvre pratique du mode FM-KPFM*

Est décrit dans ce paragraphe la mise en œuvre pratique d'une mesure KPFM en mode « modulation de phase » sur un OTFT en fonctionnement et à l'air.

Comme décrit ci-dessus, le principe de la mesure PM-KPFM sur un OTFT polarisé nécessite l'application de potentiel, d'une part, sur les électrodes source, drain et grille du transistor, et d'autre part, sur la pointe conductrice de l'AFM. Ces potentiels sont appliqués via un appareil externe. Au laboratoire nous utilisons un analyseur de paramètre Agilent E5270B. Cet appareil permet de contrôler très précisément les courants délivrés et offre une protection optimale vis-à-vis des courts circuits pouvant se produire durant la mesures KPFM entre la pointe et les électrodes source et drain de l'OTFT.

Pour éviter les problèmes exposés au paragraphe (vi) l'analyseur E5270B est synchronisé au balayage de l'AFM dans le but de polariser le transistor à 0V durant la phase de mesure de topographie et de n'appliquer les potentiels que durant la phase de mesure KPFM proprement dite. Une interface LabVIEW a été développée à cet effet. La Fig. 49 donne le schéma de principe de la mesure PM-KPFM.

Le microscope AFM a été adapté pour permettre l'application des potentiels sur l'échantillon via des portes pointes (Fig. 4 d)). De plus, les SCO pouvant être sensibles à l'humidité, l'AFM est dans une boîte à gants nous permettant de travailler éventuellement en atmosphère partiellement asséchée (typiquement à 10% d'humidité relative). Aussi la présence du laser permettant la détection des mouvements de la pointe ne nous permet pas de faire les mesures en condition d'obscurité totale. Le déphasage  $\Delta\phi$  entre le signal sinusoïdal appliqué à l'élément piézoélectrique du levier et le signal de la photodiode est accessible comme signal de sortie sur notre AFM sous forme d'une tension analogique. C'est l'accès direct à ce signal qui nous a orienté vers le développement du mode KPFM par « modulation de phase » (PM).

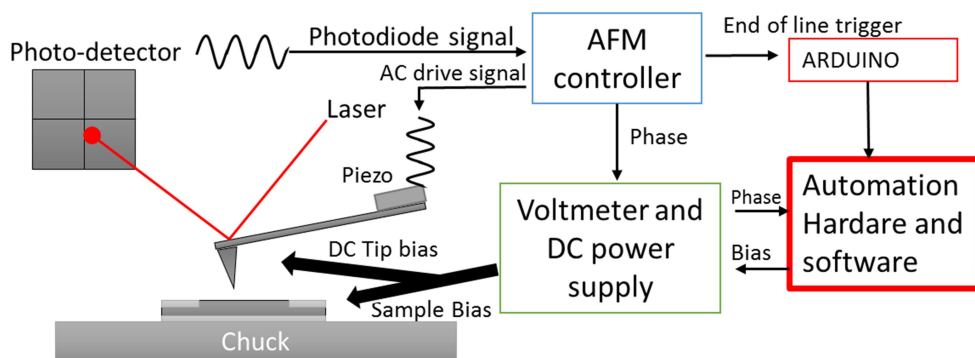


Fig. 49 Schéma de principe de la mesure PM-KPFM sur échantillon polarisé.



La Fig. 50 montre le déphasage  $\Delta\varphi$  mesuré entre l'oscillation libre de la pointe et l'oscillation de la pointe en présence d'une force pour différents potentiels  $V_{tip}$  appliqués à la pointe. Comme modélisé par l'Eq. 77 la courbe mesurée  $\Delta\varphi$  vs  $V_{tip}$  (symboles) est bien décrite par une parabole autour de l'extremum (trait plein). De cette courbe on peut donc, d'une part, estimer le potentiel de surface recherché  $V_{surf}$  qui correspond à la position de l'extremum où  $V_{tip} = V_{surf}$ , et d'autre part, obtenir une information sur la dérivée seconde  $\frac{d^2C}{dz^2}$  de la capacité  $C$  pointe / surface qui correspond à l'ouverture de la parabole.

En pratique, la pointe de l'AFM balaye en continu la surface à caractériser. La mesure de la parabole nécessaire pour obtenir le potentiel de surface  $V_{surf}$  à une position n'est bien sûr pas instantanée. Plusieurs méthodes peuvent être envisagées pour obtenir  $V_{surf}$ , l'une d'elle, que nous avons choisi de mettre en œuvre, est la méthode par asservissement. Cette méthode consiste à maintenir le potentiel de la pointe  $V_{tip}$  en permanence à la valeur du potentiel de surface  $V_{surf}$ . Cependant, un asservissement strict, de type PID (Proportional Integral Differential), s'avère très sensible au bruit et l'asservissement « décroche » souvent. Nous avons donc opté pour la mise en œuvre d'une méthode numérique de détection d'extremum. Cette méthode permet, bien entendu, la détection de l'extremum de la parabole (et donc d'estimer  $V_{surf}$ ) mais aussi de conserver l'information sur l'ouverture de la parabole (et donc de conserver l'information sur  $\frac{d^2C}{dz^2}$ ). Le principe de la méthode de détection d'extremum est détaillé dans la référence [18] et dans la thèse de Grégoire de Tournadre [87].

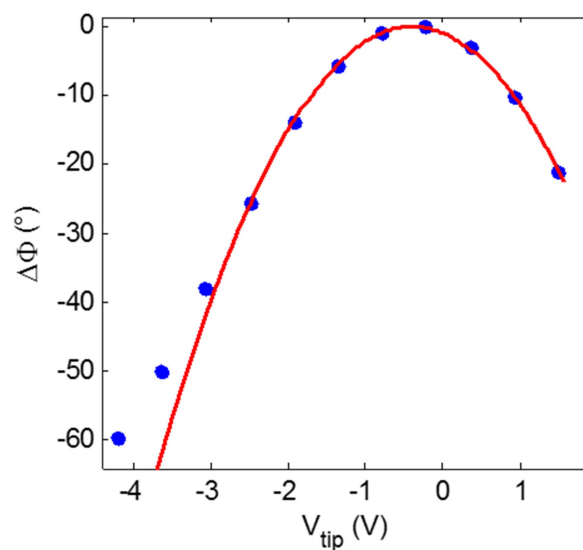


Fig. 50 Déphasage entre l'oscillation libre de la pointe et l'oscillation de la pointe en présence d'une force, mesurée en fonction du potentiel appliqué à la pointe (symboles) et l'ajustement parabolique (trait plein) obtenu à partir de l'Eq. 77.

(viii) Estimation de la résolution de la mesure KPFM

La résolution de la mesure KPFM traduit l'aptitude de la méthode de mesure à séparer spatialement les contributions des différentes sources électrostatiques présentes dans l'échantillon. Il existe plusieurs

définitions de la résolution de la mesure KPFM dans la littérature mais aucunes ne semblent faire consensus.

De manière générale, le potentiel KPFM  $V_{KPFM}(x_t, y_t)$ , mesuré à une position donnée  $(x_t, y_t)$  d'une surface, est le résultat d'un produit de convolution entre la fonction qui représente l'influence de la pointe, notée  $h(x, y)$ , et le potentiel réel  $V(x, y)$  que l'on cherche à mesurer. La fonction qui représente l'effet de la pointe est souvent notée « Point Spread Function » (PSF). On a mathématiquement :  $V_{KPFM}(x_t, y_t) = (h * V)(x, y) = \iint_{-\infty}^{+\infty} h(x - x_t, y - y_t).V(x, y)dx dy$ . En connaissant la PSF  $h$  de la pointe utilisée, on pourrait déduire de la mesure  $V_{KPFM}$  le potentiel réel  $V$  par une déconvolution. On peut, à priori, déterminer la PSF de la pointe théoriquement ou expérimentalement.

Théoriquement, il suffirait de modéliser l'interaction de la pointe AFM conductrice avec une charge ponctuelle sur une surface infinie vide de charge. Dans ce cas, la fonction  $h(x, y)$  correspond à la réponse impulsionnelle de la pointe (réponse à une excitation de type Dirac). Ceci peut être entrepris par la méthode des éléments finis à 3D. Les modèles que nous avons réalisés à l'aide de ce type de simulateur, montrent que les simulations sont très sensibles à la forme de la pointe que l'on modélise. Or, en pratique, la forme des pointes AFM utilisées n'est pas connue précisément par l'utilisateur, peuvent varier d'une pointe à une autre et cette forme évolue, par usure, durant la mesure. Ce constat nous a conduit à développer une méthode expérimentale pour déterminer la résolution de la mesure KPFM.

Expérimentalement, il suffirait de réaliser un échantillon sur lequel serait localisé une charge pouvant être considérée comme ponctuelle. Une surface isolante de très faible rugosité sur laquelle serait déposée une électrode circulaire pouvant être considérée comme ponctuelle du point de vue de la pointe, ou encore, des charges piégées dans une nanostructure localisée dans un échantillon isolant pourrait approcher la source excitatrice impulsionnelle recherchée. Cependant, à l'heure actuelle, la réalisation d'un tel échantillon n'a pas encore été entreprise car hors de notre portée avec nos moyens propres et peut-être en pratique trop compliquée. Plutôt que de travailler sur une réponse impulsionnelle nous avons utilisé un échantillon nous permettant de travailler sur la réponse indicielle (réponse à une marche de potentiel).

Nous avons utilisé, pour produire une marche de potentiel, les substrats Si/SiO<sub>2</sub>/Au qui nous servent pour faire nos OTFT (Fig. 7). Faire une mesure KPFM au niveau d'un contact électrode Au / SiO<sub>2</sub> nous permet d'obtenir une marche suffisamment abrupte pour estimer la résolution. Pour cela un traitement adéquat de la silice doit être réalisé pour rendre sa surface légèrement conductrice. Sans ce traitement, la surface isolante peut être le lieu de phénomènes complexes de piégeage de charge qui masqueraient la marche de potentiel. Ce traitement fait l'objet d'un brevet en cours de validation et ne peut donc pas être décrit ici. La Fig. 51 montre la mesure KPFM de la marche de potentiel (symboles) obtenue en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes voisines.

La marche de potentiel a été simulée par convolution d'une marche de potentiel avec une PSF  $h$  de forme Gaussienne définie par sa largeur  $\sigma$ .

$$\text{Eq. 78} \quad h(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-t)^2}{2\sigma^2}\right]$$

On définit la résolution comme étant la largeur à mi-hauteur de la réponse impulsionnelle de la pointe.

$$\text{Eq. 79} \quad \text{Résolution} = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma \approx 2.355\sigma$$

L'électrode servant à réaliser la marche de potentiel peut être considérée de longueur infinie (dans le sens perpendiculaire au déplacement) comparée aux dimensions de la pointe AFM. La mesure KPFM  $V_{KPFM}$  peut donc être considérée à une dimension suivant  $x$ . Le produit de convolution peut alors s'écrire :

$$\text{Eq. 80} \quad V_{KPFM}(x) = (h * V)(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(x-t).V(t)dt$$

En effectuant le produit de convolution (Eq. 80) entre la PSF Gaussienne et la marche de potentiel théorique abrupte au niveau du contact électrode / SiO<sub>2</sub> en ajustant la largeur de la Gaussienne  $\sigma$  on simule la mesure KPFM de la marche (trait plein sur la Fig. 51). Pour cet exemple on trouve une résolution (Eq. 79) d'environ 120nm. Bien que la forme de la pointe AFM ne puisse certainement pas être représentée rigoureusement par une Gaussienne, la résolution trouvée ici est certainement un bon ordre de grandeur de la résolution que l'on peut atteindre avec notre système de mesure KPFM.

En pratique, la largeur de la PSF Gaussienne dépend de la forme et du type de la pointe AFM utilisée. On devrait entreprendre une mesure de la résolution sur notre échantillon de test pour calibrer la manip avant toute mesure KPFM. Les mesures KPFM déconvoluées donneront un profil de potentiel plus proche du profil de potentiel réel. Un exemple est donné sur la Fig. 52 correspondant à la mesure KPFM de la chute de potentiel au contact source / canal d'un transistor.

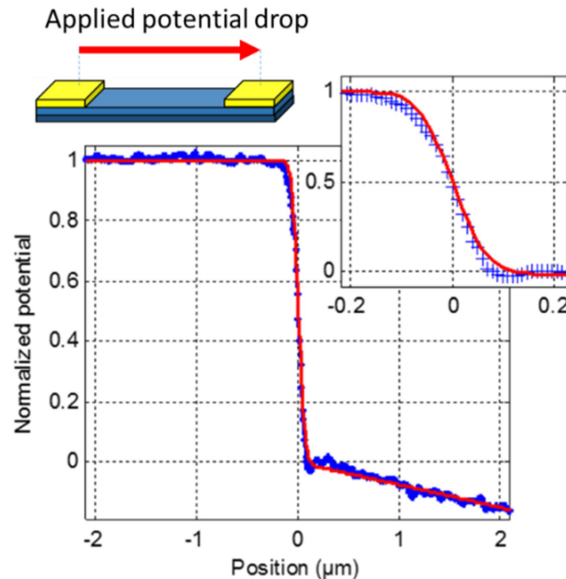


Fig. 51 Potentiel de surface mesuré (et normalisé) sur un échantillon présentant une marche de potentiel (bleu), et courbe théorique ajustée (rouge) obtenue par la convolution d'une marche de potentiel abrupte avec une PSF gaussienne. La hauteur de balayage est de 40nm. La pointe utilisée est une pointe SCM-PIT (Bruker spécifie un rayon de l'apex de 20nm). En insert un zoom de la marche de potentiel.

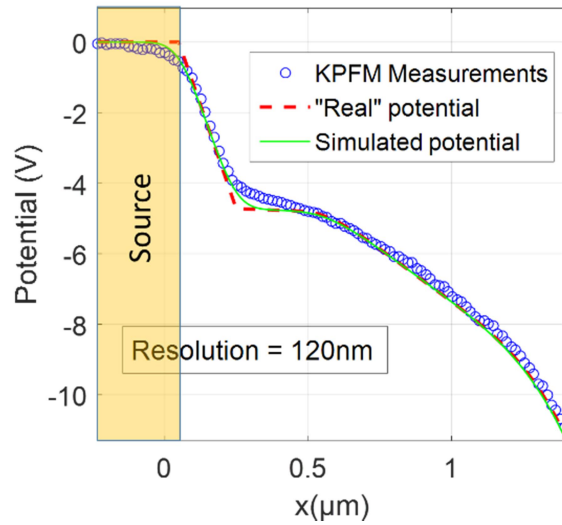


Fig. 52 Simulation (trait plein) de la mesure PM-KPFM (symboles) d'un contact source / canal d'un OTFT obtenu à partir du produit de convolution d'une PSF Gaussienne représentant la pointe de l'AFM et du profil de potentiel théorique.

La méthode KPFM développée au laboratoire ayant été décrite, nous présentons maintenant comment obtenir des informations quantitatives sur les contacts source / canal et sur le transport dans le canal.

(c) *Etudes des contacts et du transport dans les OTFT par KPFM*

La méthode KPFM permet des mesures localisées du potentiel électrique le long du canal des OTFT. La technique permet donc de séparer les effets dus aux contacts aux niveaux des électrodes source et drain et les effets dus au transport des charges dans le canal.

Nous expliquons dans ce paragraphe comment on procède pour étudier, dans un premier temps, les contacts et, dans un deuxième temps, le transport. L'étude du contact injectant source / canal par KPFM permet d'estimer des résistances de contact et d'obtenir les caractéristiques intrinsèques du courant d'injection. L'étude du transport dans le canal par KPFM permet d'estimer la valeur de la mobilité intrinsèque dans le canal.

(i) *Etude du contact source / canal par KPFM*

Nous montrons ici comment extraire la caractéristique du courant injectant à la source et les résistances de contact à partir des mesures des profils de potentiel le long du canal obtenues par KPFM.

La présence d'une résistance série ou de phénomènes d'injection non linéaires au niveau du contact injectant source / canal crée une chute de potentiel au contact, notée  $U_{inj}$ , pouvant être mesurée directement par KPFM. La mesure est effectuée le long du canal sur le transistor en fonctionnement à différentes polarisations ( $U_{GS}, U_{DS}$ ). On peut donc obtenir la tension  $U_{inj}$  en fonction des tensions appliquées  $U_{GS}$  et  $U_{DS}$ . Le courant drain  $I_{DS}(U_{GS}, U_{DS})$  correspondant est mesuré aussi durant la mesure KPFM.

La caractéristique intrinsèque du courant injectant est alors donnée en traçant  $I_{DS}(U_{inj})$  pour différentes tensions drain  $U_{DS}$  et à une tension grille donnée  $U_{GS}$ . Cette caractéristique peut être non linéaire ou linéaire. Si elle est non linéaire le contact est alors de type « Schottky » et devrait être simulé par un modèle d'injection non linéaire. Si elle est linéaire une résistance de contact  $R_c$  peut alors être extraite à partir de la pente de la caractéristique. On obtient dans ce dernier cas :  $R_c = \frac{U_{inj}}{I_{DS}}$  pour une tension de grille  $U_{GS}$  donnée.

La procédure d'extraction de la chute de potentiel  $U_{inj}$  au contact à partir de la mesure KPFM est illustrée sur la Fig. 53. Dans cet exemple la tension  $U_{inj}$  est estimée à -4V.

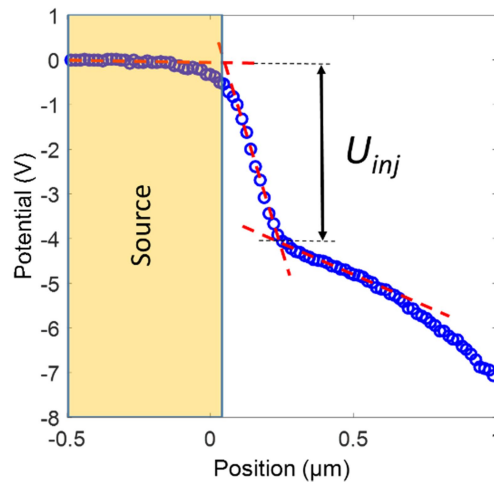


Fig. 53 Principe d'extraction de la chute de potentiel  $U_{inj}$  au niveau d'un contact électrode / canal dans un OTFT à partir d'une mesure KPFM (symboles).

Des exemples pratiques de mesures de caractéristique de courant injectant intrinsèque et de résistance de contact sont donnés dans la suite après avoir décrit comment exploiter les mesures KPFM pour étudier le transport dans le transistor.

(ii) Etude du transport dans le canal par KPFM

Nous montrons maintenant comment extraire la mobilité intrinsèque du transistor le long du canal à partir des mesures par KPFM des profils de potentiel dans le canal. Par intrinsèque on entend ici indépendante des contacts. Nous montrons également que l'on peut obtenir aussi la tension de seuil locale le long du canal.

En négligeant le courant de diffusion et en se plaçant dans l'approximation canal graduel le courant drain peut s'écrire :

$$\text{Eq. 81} \quad I_{DS} = \mu W C_i (U_{GC} - U_T) \frac{dU_{CS}}{dx}$$

Où  $C$  représente un point sur l'axe  $x$  dans le canal,  $U_{GC} = U_{GS} - U_{CS}$  représente la tension grille / canal en  $C$ ,  $U_{CS}$  la différence de potentiel entre la source et le canal en  $C$  qui correspond à la tension mesurée

par KPFM,  $C_i(U_{GC} - U_T)$  la densité de porteur accumulée en  $C$  et  $E = -\frac{dU_{CS}}{dx}$  le champ électrique longitudinal obtenu en dérivant la mesure KPFM.

$$\text{Eq. 82} \quad \frac{I_{DS}}{EW} = C_i(U_{GC} - U_T)\mu$$

En se plaçant à un point  $C$  du canal et en traçant la courbe  $\frac{I_{DS}}{WE}$  en fonction de  $U_{GC}$  on obtient le produit  $C_i(U_{GC} - U_T)\mu$ . Dans le cas où la mobilité  $\mu$  ne dépend pas du champ électrique et ne dépend pas de la concentration de charge accumulée la courbe  $\frac{I_{DS}}{WE}$  en fonction de  $U_{GC}$  est une droite (Eq. 82) dont la pente nous donnera la mobilité intrinsèque  $\mu$ . Une illustration de la méthode d'extraction de la mobilité intrinsèque est donnée sur la Fig. 54 à partir de simulation. Des exemples pratiques sont donnés dans la suite.

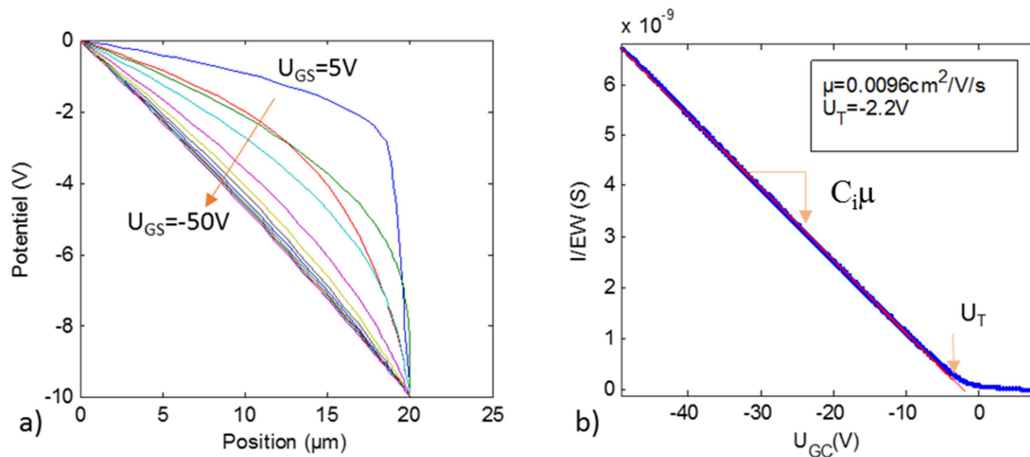


Fig. 54 a) Profils de potentiel simulés le long du canal d'un OTFT avec une mobilité constante, pour différentes tensions de grille et une tension drain / source de -10V. b) Illustration de la méthode d'extraction de la mobilité à partir des profils de potentiel simulés en a). En rouge approximation par une droite pour l'extraction de la mobilité et de la tension de seuil [87].

#### (d) Quelques résultats

Nous avons utilisé la technique de mesure KPFM pour caractériser des OTFT. La technique permet d'étudier, d'une part, les phénomènes aux contacts source / canal et drain / canal et d'autre part, les phénomènes de transport dans le canal. Nous avons caractérisé nos propres transistors et des transistors issus d'autres laboratoires. Des mesures KPFM ont également été faites sur des nanofils de ZnO dans le cadre d'un projet en collaboration avec l'UTT.

Nous présentons ici deux exemples d'étude par KPFM d'OTFT : i) OTFT à base de PTAA et ii) OTFT à base de DNNT. Dans un premier temps, nous montrons des résultats obtenus liés à la caractérisation des contacts et, dans un deuxième temps, des résultats obtenus liés à l'extraction des mobilités et des tensions de seuil le long du canal.

(i) *Caractérisation des OTFT à base de PTAA*

Au laboratoire, nous fabriquons des transistors tests à base de SCO commerciaux pouvant être déposés sous forme liquide. Le P3HT est un polymère bien connu que nous avons souvent utilisé pour réaliser nos études sur les OTFT [11] [16]. Cependant, le P3HT est très sensible à l'humidité et à l'oxygène ce qui rend instable les caractéristiques  $I(V)$  des OTFT à base de ce matériau en condition ambiante. Or, le microscope AFM ne permet que des mesures à l'air. Pour démontrer les capacités de la mesure KPFM et pour caractériser des OTFT on a donc choisi un SCO commercial supposé stable à l'air : le polytriaryle-amine (PTAA).

En pratique, les OTFT à base de PTAA fabriqués au laboratoire dérivent légèrement au cours du temps. Cependant, ces dérives sont considérées suffisamment faibles pour ne pas gêner nos analyses présentées ici.

Le PTAA est un polymère que l'on dissout dans du toluène pour le déposer par tournette sur un réseau d'électrodes évaporées sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> (Fig. 7). La silice est traitée avec un dépôt d'une monocouche de HMDS ce qui augmente les mobilités de manière significative. Les OTFT à base de PTAA sont de type « bottom-contact ».

Nous présentons, dans un premier temps, i) la caractérisation  $I(V)$  des OTFT à base de PTAA et, dans un deuxième temps, ii) leur caractérisation par KPFM.

(i) *Caractérisation  $I(V)$  des OTFT à base de PTAA*

Les mesures  $I(V)$  sont effectuées sous éclaircissement pour s'affranchir des dérives de tension de seuil relevées en obscurité. Des charges piégées durant les mesures  $I(V)$  peuvent alors être libérées par photo-génération. Un exemple de mesures  $I(V)$  obtenues sur ces OTFT est donné sur la Fig. 55.

Une analyse qualitative de ces caractéristiques  $I(V)$  permet d'avancer certaines hypothèses sur le comportement électrique de ce composant. Les OTFT à base de PTAA sont relativement sains (bonne saturation, faible hystérésis et faible dérive). Les caractéristiques de sortie (Fig. 55 a)) sont linéaires aux faibles tensions  $U_{DS}$  ce qui permet en général de supposer que le contact injectant source / canal est linéaire (ohmique). Or, nous allons montrer avec les mesures KPFM qu'il n'en n'est rien. Les diminutions des mobilités effectives avec les tensions de grille  $U_{GS}$ , aussi bien en régime saturé que linéaire (Fig. 55 d) et f)), sont attribuées à la présence de résistance de contact au niveau du drain et de la source.

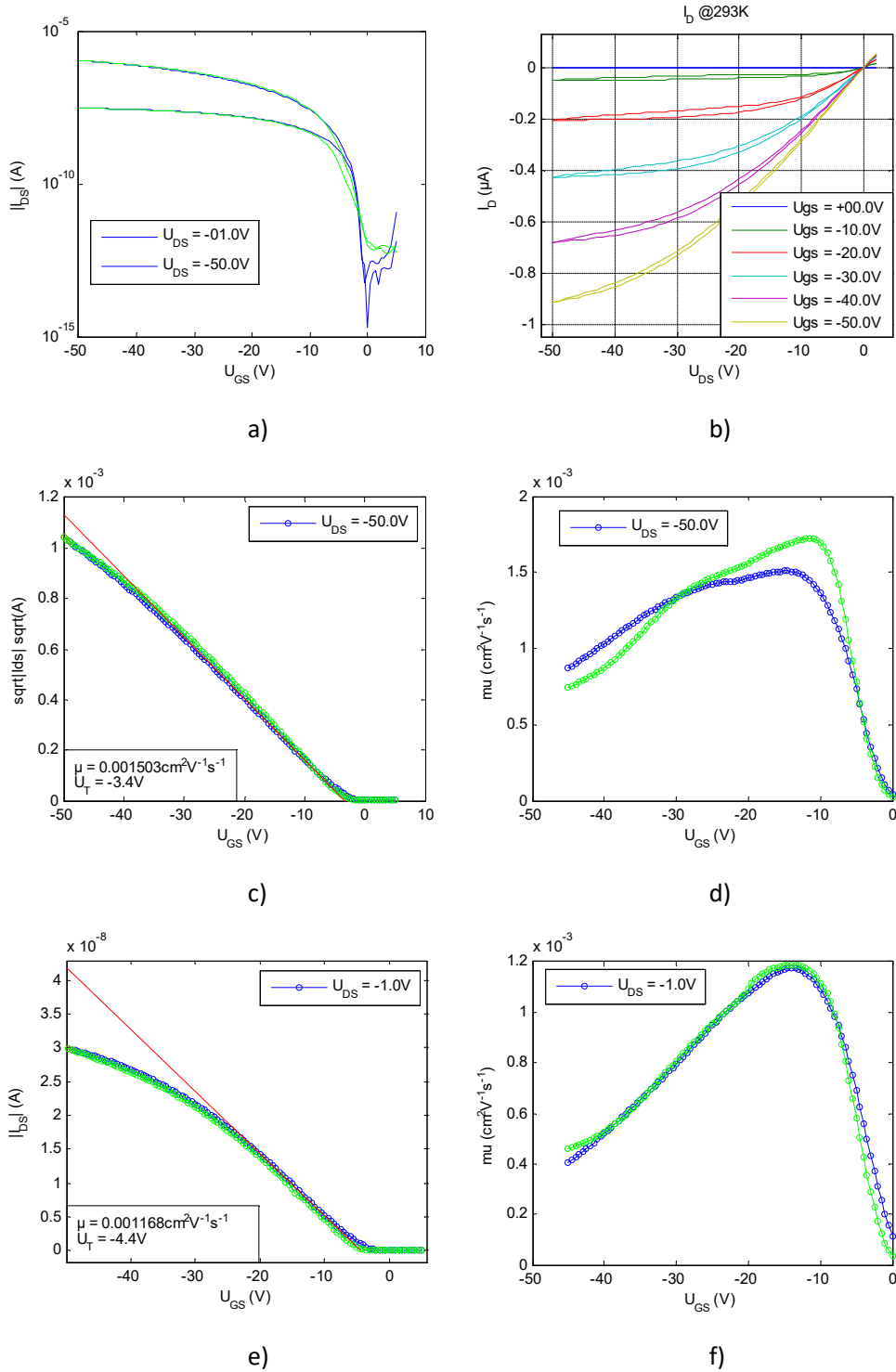


Fig. 55 Caractéristiques  $I(V)$  d'un OTFT à base de PTAA de longueur de canal de  $20\mu\text{m}$  mesurées sous éclairciment. a) Caractéristiques de transfert en régime linéaire et saturé. b) Caractéristiques de sortie. c) Courbe  $\sqrt{I_{DS}}(U_{GS})$  à partir de laquelle sont extraits la mobilité effective et la tension de seuil effective en régime saturé. d) Mobilité effective extraite en régime saturé. e) Courbe  $I_{DS}(U_{GS})$  à partir de laquelle sont extraits la mobilité effective et la tension de seuil effective en régime linéaire.



Les mesures KPFM vont permettre d’approfondir cette analyse.

(ii) *Caractérisation des contacts par KPFM des OTFT à base de PTAA*

La Fig. 56 a) montre des profils de potentiel de surface mesurés par KPFM le long du canal d’un OTFT à base de PTAA de longueur de canal de  $2\mu\text{m}$  pour différentes polarisations appliquées. La Fig. 56 b) montre les champs électriques longitudinaux dérivés des profils de potentiel de la Fig. 56 a). Les profils de potentiel présentent une chute de potentiel  $U_{inj}$  au niveau de la source et une forte variation de potentiel au niveau du drain notamment aux fortes tensions drain où le transistor est saturé. A ces variations de potentiel aux niveaux des contacts correspondent des pics de champ attribués, d’une part, au champ électrique d’injection à la source et, d’autre part, au phénomène de pincement du canal au niveau du drain en régime de saturation.

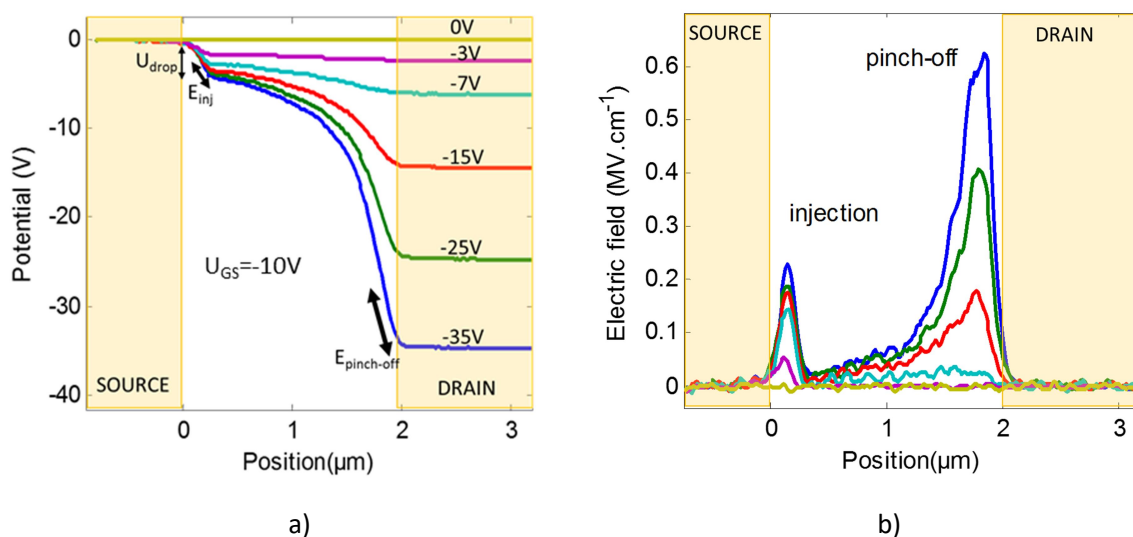


Fig. 56 Mesures KPFM : a) Profils de potentiel le long du canal d’un OTFT à base de PTAA de longueur de canal de  $2\mu\text{m}$  à différentes tensions  $U_{DS}$  pour  $U_{GS} = -10\text{V}$ . b) Champs électriques dérivés des profils de potentiel de la figure a). [87]

Un exemple d’extraction de la caractéristique intrinsèque du courant au niveau de l’électrode de source sur un OTFT à base de PTAA est donné sur la Fig. 57. Ces mesures mettent en évidence un comportement non linéaire du courant injecté dans le canal du transistor. Le contact est donc non ohmique. Ce résultat n’aurait pas pu être obtenu avec les seules caractérisations  $I(V)$  présentées précédemment ((i)). Dans ce cas, où le contact injectant est non linéaire, donner des mesures de résistance de contact par TLM n’est pas approprié.

La simulation d’un tel contact nécessite donc la prise en compte d’un modèle d’injection non linéaire associé éventuellement à une résistance série. Le lecteur intéressé par une étude de simulation du contact peut se reporter à la thèse de Grégoire de Tournadre [87].

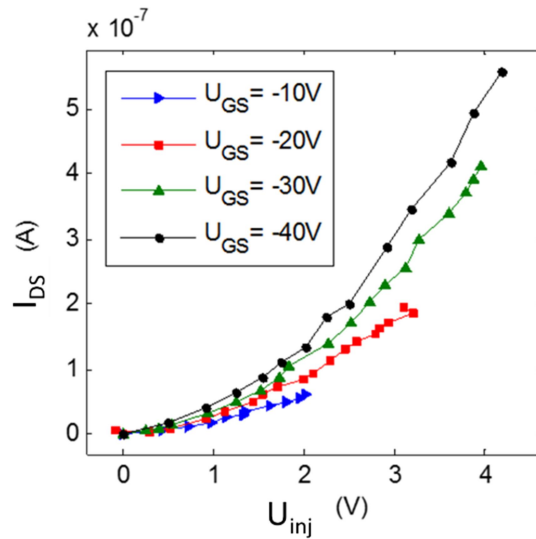


Fig. 57 Caractéristique  $I(V)$  intrinsèque du contact de source d'un OTFT à base de PTAA.

(ii) Caractérisation des OTFT à base de DNTT

Nous avons aussi l'occasion de travailler sur des OTFT fabriqués par d'autres laboratoires intéressés par notre technique de KPFM. Nous présentons ici quelques résultats obtenus sur des OTFT « top-contact » à base de dinaphtalo[2,3-b :2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophène (DNTT) élaborés par l'équipe d'Hagen Klauk du Max Planck Institute de Stuttgart. Le choix du DNTT, déposé par évaporation, associé à la réalisation d'une interface isolant / SCO très bien contrôlée fait que les OTFT à base de DNTT sont stable à l'air, à haute mobilité ( $>1.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) et l'épaisseur d'isolant peut être très faible conduisant à des tensions de fonctionnement de quelques volts seulement. L'isolant est constitué d'une couche de silice sur laquelle 10nm d'oxyde d'aluminium ont été déposés et traités avec une monocouche de n-octylphosphonic acid. Les détails expérimentaux liés à la fabrication des OTFT à base de DNTT sont donnés dans la référence [HOF\_R13].

Nous présentons, i) la caractérisation  $I(V)$  et ensuite ii) quelques caractérisations par KPFM des OTFT à base de DNTT.

(i) Caractérisation  $I(V)$  des OTFT à base de DNTT

Les mesures  $I(V)$  sont effectuées à l'air et en condition de lumière ambiante dans la boîte à gants de l'AFM. L'impossibilité de faire des mesures  $I(V)$  en obscurité dans le microscope AFM change, mais marginalement, les caractéristiques  $I(V)$  standard des OTFT à base de DNTT. Un exemple de caractéristiques  $I(V)$  obtenues sur ces OTFT est donné sur la Fig. 58.

Les caractéristiques  $I(V)$  de la Fig. 58 sont remarquables. Le comportement des OTFT à base de DNTT est très sain. Les tensions de grille  $U_{ONSET}$ , où le courant drain devient significatif (passage à l'état ON du transistor), sont cependant positives et les pentes sous le seuil plus importantes qu'attendues. Ces écarts à « l'idéalité » sont sans doute dus aux conditions de mesures en lumière.

L'analyse qualitative des caractéristiques I(V) montre que ces OTFT présentent certainement de faibles résistances de contact (caractéristique de sortie linéaire aux faibles tensions drain (Fig. 58 b)) et mobilité effective relativement constante aux fortes tensions de grille (Fig. 58 d) et f)). Les contacts semblent donc ici ohmiques, ce que l'on va confirmer avec les mesures KPFM.

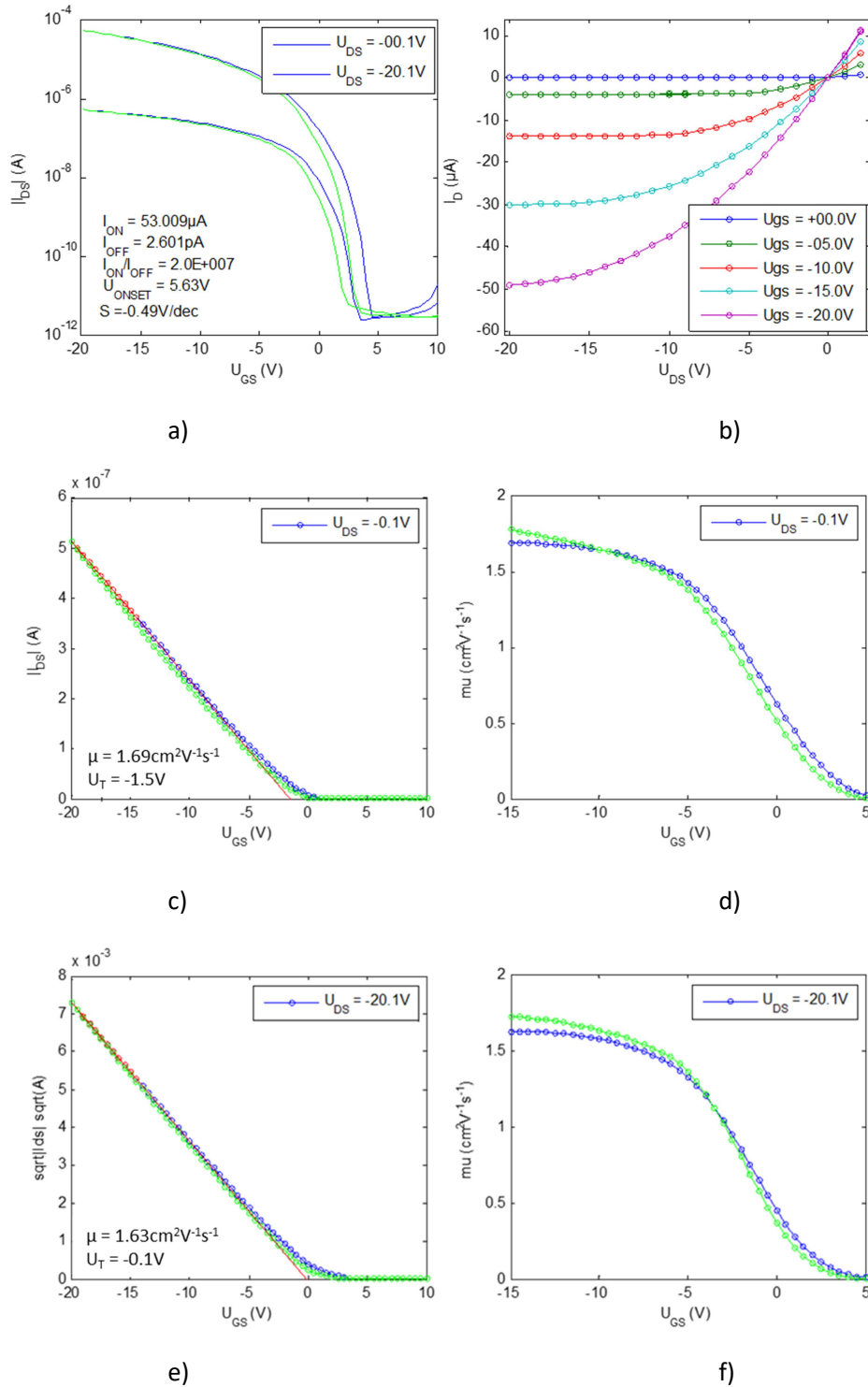


Fig. 58 Caractéristiques  $I(V)$  d'un OTFT à base de DNTT de longueur de canal de  $40\mu m$ . a) Caractéristiques de transfert en régime linéaire et saturé. b) Caractéristiques de sortie. c) Courbe  $\sqrt{I_{DS}}(U_{GS})$  à partir de laquelle sont extraits la mobilité effective et la tension de seuil effective en régime saturé. d) Mobilité effective extraite en régime saturé. e) Courbe  $I_{DS}(U_{GS})$  à partir de laquelle sont extraits la mobilité effective et la tension de seuil effective en régime linéaire.

(ii) Caractérisation des contacts  
par KPFM des OTFT à base de DNTT

Des mesures KPFM effectuées à différentes tensions de drain et à une tension de grille sont données Fig. 59 a) à partir desquelles on extrait la caractéristique  $I(V)$  intrinsèque de la Fig. 59 b). La caractéristique  $I(V)$  intrinsèque est linéaire comme le laissait présager les caractéristiques de sortie du transistor (Fig. 58 b)). La pente de cette caractéristique nous donne donc une valeur de la résistance de contact de  $140\Omega.cm$  à la tension de grille donnée ( $-20V$ ). La résistance de contact est faible ce qui montre la bonne maîtrise technologique du Max Planck Institute.

La Fig. 60 montre la variation de la résistance de contact extraite par KPFM avec la tension de grille pour trois longueurs de canal. Comme attendu la résistance de contact décroît avec la tension de grille. Ces résultats sont conformes à ce qui est attendu dans les transistors à structure empilées. Les résistances extraites par KPFM sont comparée à la mesure TLM (trait plein de la Fig. 60). Les mesures KPFM et TLM sont du même ordre de grandeur. Un article est en cours de finalisation qui compare les deux méthodes, TLM et KPFM, pour l'extraction des résistances de contact. Il ressort de ce travail que :

- les résistances de contact extraites par KPFM sont beaucoup plus précises que celle extraites par la méthode TLM,
- les résistances de contact extraites par KPFM sont obtenues pour chaque transistor pris individuellement alors que la méthode TLM nécessite plusieurs transistors de longueur de canal différente,
- la mesure TLM n'est applicable que pour des contacts ohmiques alors que la mesure KPFM fournit des données quel que soit le type de contact (caractéristique  $I(V)$  intrinsèque ohmique ou non),
- la méthode KPFM permet des mesures localisées de résistance de contact dans le canal. Des cartographies peuvent être obtenues.

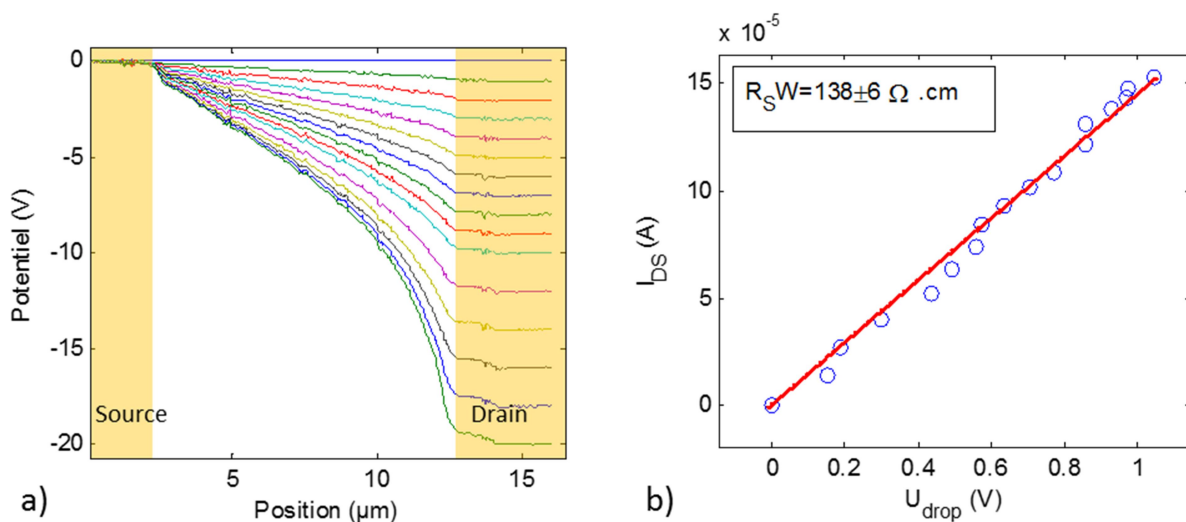


Fig. 59 Mesures KPFM d'un OTFT à base de DNTT ( $L = 10\mu m$ ,  $U_{GS} = -20V$ ) : a) profils de potentiel et b) caractéristique électrique intrinsèque du contact source déduite des profils de potentiel.

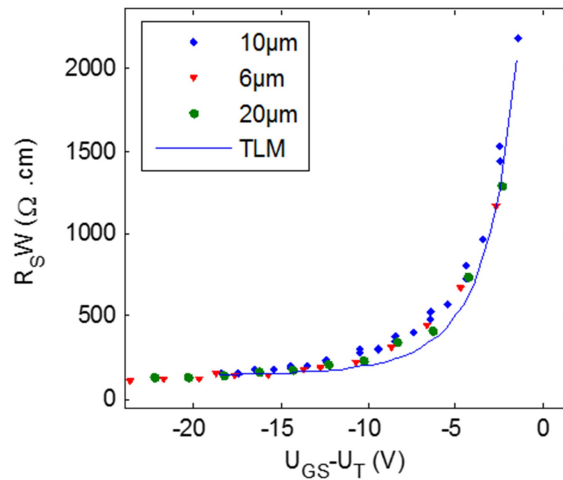


Fig. 60 Résistance de contact à la source normalisée à la largeur du canal extraite par KPFM (symboles) et par TLM (trait plein) sur des OTFT à base de DNTT de trois longueurs de canal différentes en fonction de la tension de grille.

Les deux exemples de caractérisation d'OTFT que l'on vient de présenter, l'un à base de PTAA et l'autre à base de DNTT, nous ont permis de montrer l'intérêt de la mesure KPFM pour la caractérisation des contacts. Un contact non linéaire a été mis en évidence dans les OTFT à base de PTAA et un contact linéaire dans ceux à base de DNTT. Nous nous intéressons maintenant aux mesures localisées de mobilité et de tension de seuil dans le canal du transistor.

(iii) *Mesure de mobilité et de tension de seuil par KPFM*

La mesure KPFM est localisée. Comme on l'a montré, elle permet donc l'extraction des mobilités et des tensions de seuil le long du canal du transistor. Nous avons mesuré les variations de ces paramètres aux niveaux des contacts source et drain des OTFT et nous les avons comparés aux mesures dans le canal. Les extractions des paramètres ne peuvent cependant pas être faites trop près des contacts à cause de la chute de potentiel due aux résistances de contact qui faussera l'extraction. Les deux exemples qui suivent (Fig. 61 et Fig. 62) vont mettre en évidence des phénomènes qui restent à éclaircir.

Le premier exemple porte sur un OTFT à base de PTAA. Les Fig. 61 a) et b) montrent l'extraction de la mobilité intrinsèque et de la tension de seuil en trois zones différentes du canal d'un transistor de ce type : une mesure au niveau de la source (zone rouge Fig. 61 a)), une mesure au milieu du canal (zone bleu Fig. 61 a)) et une mesure au niveau du drain (zone verte Fig. 61 a)). L'extraction proprement dite de la mobilité et de la tension de seuil au niveau de ces trois zones est illustrée sur la Fig. 61 b). Cette étude montre que la mobilité dans le canal est plus importante que les mobilités aux niveaux des électrodes source et drain et que la tension de seuil dans le canal est plus faible que les tensions de seuil aux niveaux des électrodes. Les OTFT à base de PTAA sont de type « bottom-contact ». Une explication alors possible pour justifier ces différences est de supposer que le SCO aux niveaux des contacts source et drain s'agence différemment que dans le canal. Le mode de dépôt du film SCO et le contrôle de l'agencement des molécules au niveau des interfaces seraient alors responsables. Cette hypothèse, raisonnable pour cet échantillon, n'est plus tenable avec l'exemple suivant sur un OTFT à base de DNTT.

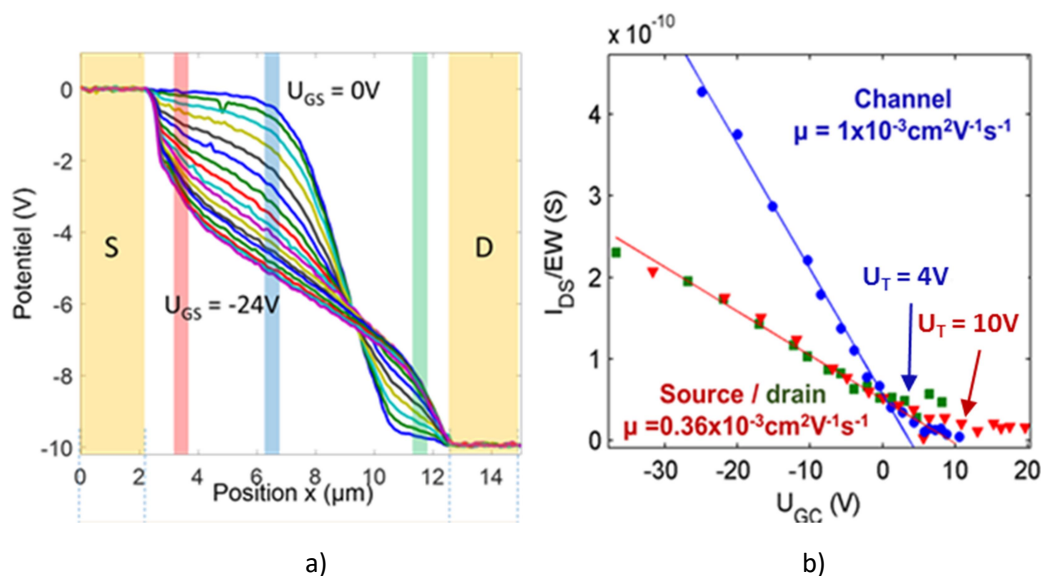


Fig. 61 a) Profils de potentiel mesurés par KPFM le long du canal d'un OTFT à base de PTAA polarisé à différentes tensions de grille et pour une tension drain donnée (-10V). b) Extraction de la mobilité intrinsèque et de la tension de seuil en trois points différents du canal (aux contacts source et drain et dans le canal).

Les Fig. 62 a) et b) représentent les profils de potentiels obtenus sur un OTFT à base de DNTT polarisé dans les deux sens (en inversant le rôle de la source et du drain). Les profils ne sont pas symétriques. Le croisement des profils au niveau de l'électrode qui joue le rôle de drain sur la Fig. 62 b) (à droite) ne se retrouve pas sur la Fig. 62 a) au niveau de l'électrode drain (à gauche cette fois-ci). Dans les deux cas, l'extraction de la mobilité et de la tension de seuil au niveau de l'électrode qui joue le rôle du drain et dans le canal donne des mobilités sensiblement égales (même pentes des caractéristiques en insert) et des tensions de seuil différentes. Dans les deux cas, la tension de seuil extraite est plus élevée au contact drain que dans le canal (décalage positif au contact) et le décalage est plus marqué là où les profils de potentiel se croisent (Fig. 62 b)). Le décalage est de 3V au drain là où les profils ne se croisent pas (Fig. 62 a)) et de 7V là où ils se croisent (Fig. 62 b)).

Les causes de ses décalages de tensions de seuil ne sont pas encore connues. Le transistor à base de DNTT est de type « top-contact ». Les électrodes source et drain ont donc été déposées sur le SCO. Les contacts électrodes / SCO sont donc identiques. De plus, les mobilités extraites sont sensiblement les mêmes au contact et dans le canal, les différences de tensions de seuil et de forme de profils relevées entre les deux figures (Fig. 62 a) et b)) ne peuvent donc pas s'expliquer par une différence d'agencement des molécules du SCO au niveau des contacts. L'hypothèse qui a été suggérée pour expliquer les différences entre les contacts et le canal dans l'exemple précédent avec l'OTFT à base de PTAA n'est pas applicable ici. On soupçonne ici un effet de charge au voisinage du contact.

Le décalage de la tension de seuil dans les deux exemples (PTAA et DNTT) se fait vers des tensions positives, ce qui suggère la présence de charges négatives localisées aux voisinages du drain. Or, pour des OTFT de type P (le PTAA et le DNTT conduisent les trous) en régime saturé la tension grille / canal au niveau du drain devient positive est peut donc attirer des électrons. Dans un SCO de type P les électrons sont soit absents soit très peu voir pas mobiles. Dans le cas où des électrons seraient présents dans le canal, un piégeage de certains d'entre eux au niveau du drain est donc envisageable. Cela pourrait être

la cause de du décalage de la tension de seuil et du croisement des profils de potentiel relevés dans nos deux exemples. La dynamique d'un tel phénomène, vue les très faibles mobilités des électrons, devrait être lente. Cette remarque pourrait justifier que le croisement des profils n'est pas visible sur la Fig. 62 a) car dans ce cas l'électrode qui joue le rôle de drain est habituellement la source.

Autrement dit, ce comportement du transistor serait dû au stress électrique causé par la tension grille / drain  $U_{GD} > 0$  (pour un OTFT de type P) au-delà de la saturation qui piégerait des électrons peu mobiles au voisinage du drain. L'étude de ce point est au cœur de nos préoccupations et oriente nos activités de recherches actuelles. C'est ce que l'on va évoquer maintenant dans la description succincte de nos activités futures.

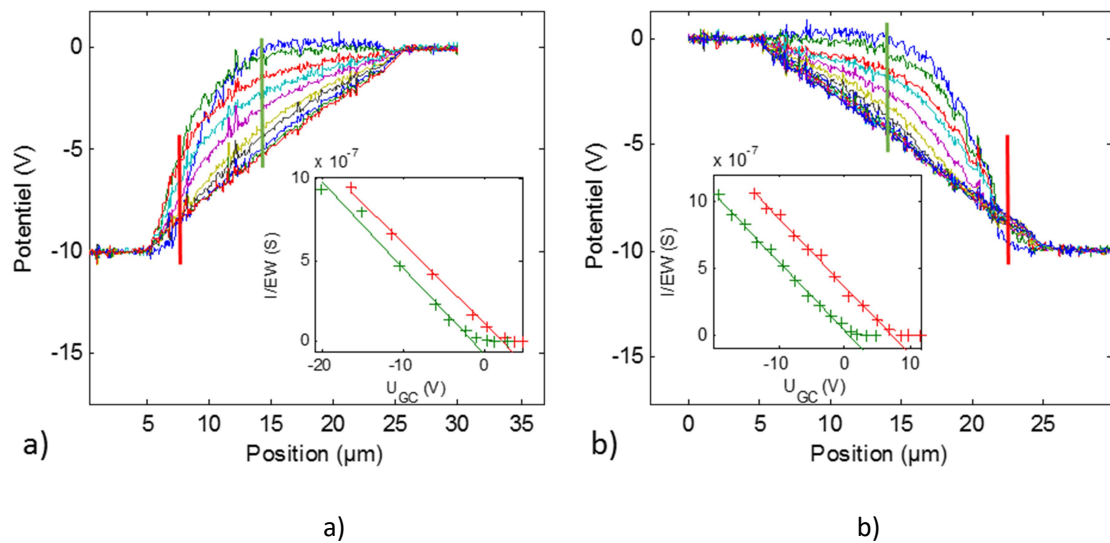


Fig. 62 Profils de potentiel mesurés par KPFM le long du canal d'un OTFT à base de DNTT polarisé à différentes tensions de grille (de 5V à -22V) et pour une tension drain appliquée (-10V) dans les deux sens. En insert : extraction de la mobilité intrinsèque et de la tension de seuil en deux points du canal (au contact drain (rouge) et au milieu du canal (vert)) : a) électrode de gauche => drain et électrode de droite => source b) électrode de gauche => source et électrode de droite => drain.





## C. ORIENTATIONS FUTURES DES RECHERCHES

Je compte poursuivre mes études sur les phénomènes physiques dans les matériaux organiques, et en particulier sur les phénomènes de transport et d'injection des porteurs de charge dans les SCO à travers la modélisation et la caractérisation des OTFTs.

Nous voulons développer des techniques de caractérisation optiques appliquées aux OTFTs en fonctionnement pour compléter les techniques de caractérisations déjà disponibles au laboratoire. Un travail de modélisation des effets optiques dans les SCO devra aussi être mené.

Afin d'améliorer la confiance des paramètres extraits à partir des confrontations mesures / simulations des procédures d'optimisation automatiques doivent être développées.

Ces travaux permettront d'avancer encore plus dans la compréhension du fonctionnement des transistors organiques et d'améliorer leurs performances.

A la suite de nos travaux menés sur les mesures KPFM, les mesures  $I(V)$  en température et la modélisation des OTFTs, un certain nombre de questions subsistent que nous développons dans les quatre points suivants :

- **Point 1** : Nous sommes loin d'avoir exploité l'ensemble des informations que l'on peut extraire des caractérisations par KPFM sur les OTFTs. Certains profils de potentiel mesurés posent questions. Nous pensons en particulier que certains effets observés au niveau de l'électrode de drain en régime saturé pourraient être dus à la présence de porteurs minoritaires dans la zone pincée (voir la partie entourée sur les profils de potentiel de la Fig. 63 qui ont été déjà présentés dans ce manuscrit). La plupart des SCO sont théoriquement ambipolaires [CHU\_L05] mais en pratique la grande majorité des SCO transportent soit des trous (SCO-P, la majorité des SCO) soit des électrons (SCO-N). Si la formation du canal dans un OTFT par les porteurs majoritaires est relativement bien caractérisée et bien modélisée, l'influence des porteurs minoritaires nous semble encore peu claire et leur prise en compte théorique dans nos modèles pose encore question. Les porteurs minoritaires sont-ils injectés ou non dans le canal ? Sinon comment sont-ils générés ? Comment sont-ils piégés, et où ? A l'interface isolant/SCO, dans le volume du SCO ? Comment se comportent-ils au niveau du drain notamment en régime saturé ?

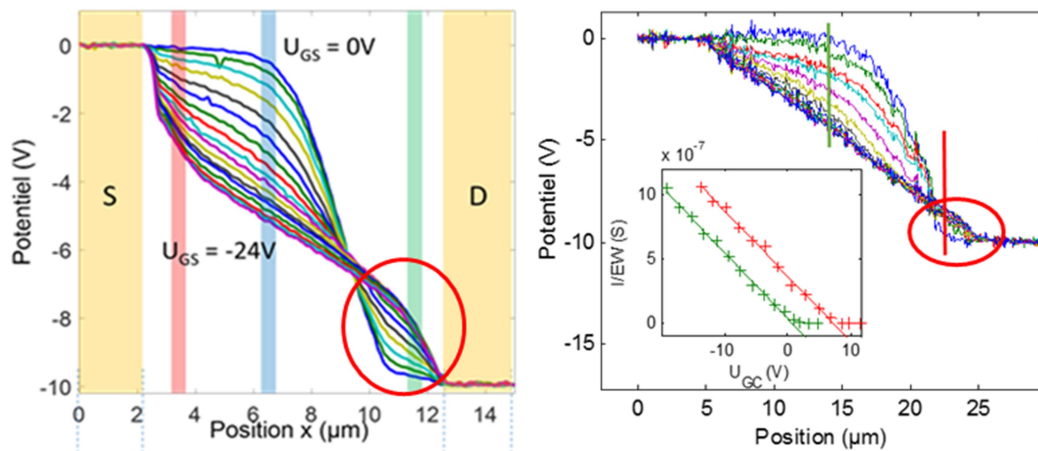


Fig. 63 Profil de potentiel mesuré par KPFM le long du canal d'un OTFT à une tension drain de -10V et pour différentes tensions de grille.

- Point 2 :** Le principe même de la mesure KPFM nécessite l'application sous forme de créneau de tensions de grille et de drain sur le transistor pendant de longues minutes. En effet, la mesure du profil de potentiel par la méthode KPFM se fait en deux étapes (dit mode « lift ») : i) mesure de la topographie (polarisation OTFT à 0V) et ii) mesure du potentiel où la pointe de l'AFM est distante de la surface balayée (polarisation OTFT appliquée). Un stress électrique du transistor dû à l'application des tensions durant la mesure KPFM peut induire des dérives des caractéristiques I(V). Même si des techniques de contrôle sont mises en œuvre tout au long de l'expérience, la stabilité des OTFTs est souhaitable pour des mesures plus aisées. De plus, un laser qui se réfléchit sur le levier portant la pointe de l'AFM permet la détection de l'inflexion du levier due aux forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon. Du coup, la mesure KPFM ne peut pas se faire en condition d'obscurité. Or, les effets de l'interaction de la lumière avec SCOs sont connus et nécessitent de caractériser les OTFTs le plus souvent en condition d'obscurité. Quel est donc l'effet de la lumière sur les mesures KPFM ? Peut-on étudier l'interaction lumière / OTFT à l'aide de la technique par KPFM ?
- Point 3 :** La répartition des états accessibles dans les SCOs joue un rôle prépondérant sur le fonctionnement des composants organiques. Ces états conditionnent en partie le transport des charges, l'injection des charges et les dérives des composants. Dans les SCOs on parle d'états accessibles aussi bien pour les pièges que pour les états de transport. Les notions de niveaux énergétiques de pièges ou de transport sont cependant ambiguës dans les SCOs où des niveaux d'états accessibles aux porteurs sont répartis énergétiquement aussi dans le gap du SCO. La séparation entre niveaux pièges et niveaux de transport est théorique et peut être prise en compte dans les modèles (MTR, hopping, niveau effectif de transport... [BAR\_S\_D14] [NEN\_A\_V15]). En particulier, la densité des états accessibles au niveau des électrodes injectantes joue un rôle important dans les phénomènes d'injection aux contacts (qui conditionnent les résistances de contact) [SCO\_J\_C99] [ARK\_V\_198]. Il nous faut confirmer que les phénomènes de non linéarité observée dans les I(V) d'OTFT peuvent être dus à des densités

d'états faibles au niveau des contacts injectant. Ce résultat a été obtenu grâce à la simulation mais mérite confirmation [11] [16]. Peut-on donc obtenir des informations permettant de comparer les densités effectives d'états aux niveaux des contacts et dans le canal loin des contacts ? Et plus généralement, comment caractériser les états accessibles aux porteurs dans le SCO ?

- **Point 4 :** Le modèle I(V) d'OTFT que nous développons est basé sur des modèles physiques de transport et d'injection de charges. La connaissance des paramètres dont il dépend permet de caractériser finement les transistors, d'évaluer leurs performances et de comprendre leurs comportements électriques. Cependant, le modèle est complexe et dépend de beaucoup de paramètres pouvant être corrélés les uns aux autres. Ajuster ces paramètres pour rendre compte des mesures I(V) effectuées dans les divers régimes de fonctionnement et sur de large gamme de température s'avère en pratique très difficile et très consommateur de temps. Il est en effet nécessaire d'ajuster les paramètres « à la main ». Même si quelques procédés d'optimisation automatiques ont été introduits il y a souvent plusieurs jeux de paramètres qui permettent de rendre compte des mesures I(V). Les résultats obtenus par le biais de la modélisation sont le plus souvent relatifs dans le sens où ils permettent de comparer des échantillons les uns par rapport aux autres. Comment alors attribuer un niveau de confiance suffisant aux valeurs des paramètres obtenues de cette manière ? Comment s'assurer que l'on n'est pas sur un minimum local après un processus d'optimisation automatique ?

Pour aborder les trois premiers points, développer des méthodes de caractérisation optique des OTFTs en fonctionnement nous semble pertinent et aussi suivre une démarche logique et cohérente dans nos activités de recherche. De manière générale, la lumière sur les OTFTs en fonctionnement induit des changements dans la population des porteurs et peut avoir plusieurs effets : augmentation du courant drain (aussi bien en mode bloqué, état OFF, qu'en mode passant, état ON) [LIG\_R16], dérive de la tension de seuil [LEE\_K10] [FEN\_C15], modification des phénomènes d'hystérésis ou détérioration des matériaux organiques. Des caractérisations optiques peuvent nous aider à répondre, au moins en partie, aux questions listées dans les trois premiers points précédents.

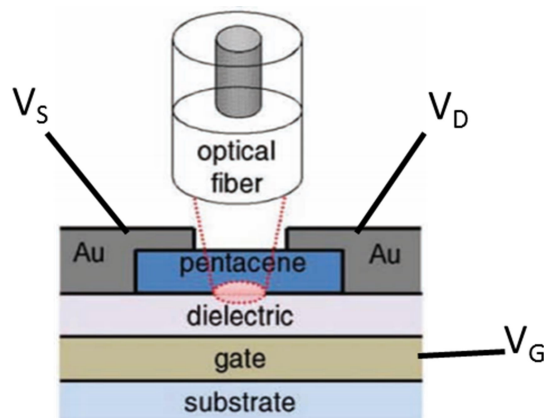


Fig. 64 Eclairage du canal d'un OTFT en fonctionnement (illustration [LEE\_K10]).

En effet, les premiers et deuxièmes points portent sur la continuité du développement de la mesure de potentiel de surface par la méthode KPFM. Dans le point 1 une piste d'étude du comportement des porteurs minoritaires dans le canal du transistor est donnée. On se propose ici d'expliquer les mesures KPFM au niveau du drain de la Fig. 63 par la présence de porteurs minoritaires (dans cet exemple des électrons puisque le SCO est de type P). Un moyen d'obtenir des informations sur la présence éventuelle de porteurs minoritaires au niveau du drain est d'éclairer avec une source capable de libérer ces porteurs et de mesurer le courant correspondant de manière dynamique. Dans le point 2, on fait remarquer que la compréhension de l'effet de la lumière sur le comportement des OTFTs (création d'un photo-courant, dérives...) permettra une meilleure exploitation de cette technique. De plus, une caractérisation couplée KPFM / optique est très prometteuse pour une caractérisation fine des pièges et du transport dans le canal du transistor. Cette approche a déjà été initiée dans des travaux de Bürgi réalisés sous ultra vide [BUR\_L04]. Nous proposons ici de réaliser ce type de caractérisation avec notre système en condition ambiante. En parallèle, il faudra introduire dans notre modèle d'OTFT les phénomènes de génération optique et donc aussi les phénomènes de recombinaison qui ne sont pas pris en compte actuellement. Un gros travail de modélisation est donc aussi à entreprendre. Les OTFTs testés seront nos propres échantillons et des OTFTs d'autres laboratoires.

Le troisième point montre que la connaissance des densités d'états énergétiques de transports et de pièges dans les SCOs et leurs influences sur le fonctionnement des OTFTs est, à l'heure actuelle, un objectif important pour la compréhension du fonctionnement des OTFTs. Des méthodes électriques existent qui permettent d'estimer la forme et la densité d'états dans les SCOs des transistors mais ces méthodes sont qualitatives et ne permettent pas de discriminer entre densité exponentielle et gaussienne [STA\_P09] [MAD\_F15] [KAL\_W\_L10]. Une méthode utilisant la méthode par KPFM est également connue [ROE\_W\_S\_C12]. Ces méthodes doivent être mise en œuvre au laboratoire et leurs limitations évaluées. Un autre moyen, différent, d'accéder au sondage des niveaux énergétiques dans les SCOs est d'étudier la variation du courant drain des OTFTs en fonctionnement en éclairant le canal avec une source lumineuse accordable en longueur d'onde (ou avec différentes sources lumineuses de longueur d'onde différentes) (Fig. 64) [LEE\_K10] [JEO\_S\_H14]. En effet, la largeur typique du gap des SCOs (entre 2 et 4eV) permet d'accéder aux niveaux énergétiques des états profond situés dans la bande interdite et au-delà avec des sources situées dans et autour du visible (proche UV notamment). Pour sonder les niveaux peu profonds il faudra des sources situées dans l'IR. On peut également réaliser des mesures de courant en dynamique en étudiant l'évolution du courant drain en fonction du temps,  $I(t)$ , à partir du moment où on éclaire le canal. Des mesures de ce type en température devraient également apporter des informations très intéressantes. Leurs mises en œuvre est en projet au laboratoire à travers la thèse de Saly Ndiaye [89] qui débute.

Le quatrième point, porte sur la problématique de l'optimisation des paramètres du modèle d'OTFT pour rendre compte des mesures  $I(V)$  et KPFM. Pour rendre plus efficace l'utilisation de notre modèle comme outil de caractérisation il faut développer des procédés d'optimisation automatique efficaces. Les difficultés sont liées aux nombres de paramètres à optimiser et à la présence de minima locaux qui mettent en échec les algorithmes de convergence usuels basés sur les méthodes « gradient ». Nos premiers essais montrent qu'une approche d'optimisation usuelle converge vers un minimum local proche des valeurs de départ données aux paramètres à optimiser. Il faut donc développer un protocole d'optimisation. Ce protocole doit être basé sur, d'une part, les plages de polarisation et les conditions de mesures dans lesquelles certains paramètres sont plus sensibles que d'autres et, d'autre part, sur des

algorithmes d'optimisation ne nécessitant pas de donner des valeurs de départ aux paramètres à optimiser. Les algorithmes génétiques sont pour cela des candidats potentiels pour notre problématique. Ces travaux, outre d'augmenter notre expertise sur la caractérisation des OTFTs, permettront d'augmenter la diffusion de notre logiciel de simulation de transistor dans la communauté scientifique.

En conclusion, la continuité de l'exploitation des mesures KPFM, la mise en œuvre de sources optiques pour éclairer le canal des OTFTs en fonctionnement durant leur caractérisation électrique (par mesures  $I(V)$ ,  $I(t)$  en température et par KPFM) pour aller plus loin dans la compréhension du comportement électrique des OTFTs et apporter des données pour affiner les modèles d'OTFT constituent les objectifs de mes recherches futures. Les résultats que l'on espère obtenir sur le transport, l'injection, la génération des charges, les densités d'états... grâce à nos travaux futurs seront également utiles pour la compréhension des autres composants de l'électronique organique (OLED, OPV, capteur...), ce qui élargie l'intérêt de cette étude à l'ensemble des problématiques de l'électronique organique. Enfin, de manière générale, l'amélioration des performances conduira inévitablement au développement d'applications commerciales à fort potentiel économique.



## D. RÉFÉRENCES

- [ARK\_V\_I98] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, and H. Bässler, *JAP*, 84, 848, 1998.
- [BAS\_H93] H Bässler “Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors”; *Physica Status Solidi B*, 175, 15, 1993.
- [BIT\_E\_G16] Emily G. Bittle, James I. Basham, Thomas N. Jackson, Oana D. Jurchescu, David J. Gundlach, “Mobility overestimation due to gated contacts in organic field-effect transistors”, *NATURE COMMUNICATIONS* | 7:10908 | DOI: 10.1038/ncomms10908.
- [BAR\_S\_D14] S. D. Baranovskii, “Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors”, *Physica Status Solidi B*, 251, 487, 2014.
- [BUR\_L04] L. Bürgi, T. Richards, M. Chiesa, R. H. Friend, H. Sirringhaus, *Synthetic Metals* 146, 297, 2004.
- [CHU\_L05] L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus & R. H. Friend, *Nature*, 434, 10, 2005.
- [COT\_J11] J. Cottaar, L. J. A. Koster, R. Coehoorn, and P. A. Bobbert, *PRL*, 107, 136601, 2011.
- [DIM\_C\_D01] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro, « Organic thin-film transistors : A review of recent advances », *IBM Journal of Research and Development*, 45, 11-27, 2001.
- [EBI\_F83] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, “Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface”, *Journal of Applied Physics*, 54, 3255-3259, 1983.
- [FEN\_C15] C. Feng, O. Marinov, M. J. Deen, P. Ravi Selvaganapathy, and Y. Wu, *JAP*, 117,185501, 2015.
- [FUK\_K16] K. Fukuda, T. Someya, “Recent Progress in the Development of Printed Thin-Film Transistors and Circuits with High-Resolution Printing Technology”, *Adv. Mater.* 2016, DOI: 10.1002/adma.201602736.
- [GAR\_R02] R. Garcia, R. Pérez, « Dynamic atomic force microscopy methods », *Surface Science Reports*, 47, 197, 2002.
- [HAM\_B\_H05] B. H. Hamadani, D. Natelson, « Nonlinear charge injection in organic field-effect transistors », *Journal of Applied Physics*, 97, 064508, 2005.
- [HOF\_R13] R. Hofmockel, U. Zschieschang, U. Kraft, R. Rödel, N. Hauke Hansen, M. Stolte, F. Würthner, K. Takimiya, K. Kern, J. Pflaum, H. Klauk, “High-mobility organic thin-film transistors based on a small-molecule semiconductor deposited in vacuum and by solution shearing”, *Organic Electronics* 14, 3213, 2013.
- [HOL\_J\_J\_M10] Jeroen J. M. van der Holst, “Three-dimensional modeling of charge transport, injection and recombination in organic light-emitting diodes”, PhD Thesis Universiteitsdrukkerij Technische Universiteit Eindhoven, 2010.



- [HOR\_G04] G. Horowitz, « Organic thin film transistors: From theory to real devices », *Journal of Materials Research*, 19, 1946-1962, 2004.
- [HOR\_G15] G. Horowitz, “Validity of the concept of band edge in organic semiconductors”, *Journal of Applied Physics*, 118, 115502, 2015.
- [ISH\_H99] Hisao Ishii, Kiyoshi Sugiyama, Eisuke Ito, Kazuhiko Seki, “Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces”, *Adv. Mater.*, 11, 1999.
- [JEO\_S\_H14] S.-H. Jeong, C. Kun Song, *Organic Electronics*, 15, 2599, 2014.
- [KAL\_W\_L10] W. L. Kalb and B. Batlogg, *PRB*, 81, 035327, 2010.
- [KAR\_N03] N. Karl, « Charge carrier transport in organic semiconductors », *Synthetic Metals*, 133-134, 649-657, 2003.
- [KLA\_H10] H. Klauk, “Organic thin-film transistors”, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2643–2666, 2010.
- [KLA\_H12] H. Klauk, “Organic electronics II”, Wiley-VCH, 2012.
- [KOH\_A15] A. Köhler, H. Bässler, “Electronic processes in organic semiconductors: An introduction”, Wiley-VCH, 2015.
- [LEE\_K10] K. Lee, M. Suk Oh, S.-jin Mun, K. H. Lee, T. Woo Ha, J. Hoon Kim, S.-H. Ko Park, C.-S. Hwang, B. H. Lee, M. M. Sung, and S. Im, *Adv. Mater.*, 22, 3260, 2010.
- [LIG\_R16] R. Liguori, W.C. Sheets, A. Facchetti, A. Rubino, *Organic Electronics*, 28, 147, 2016.
- [LUS\_B16] Björn Lüssem, Chang-Min Keum, Daniel Kasemann, Ben Naab, Zhenan Bao, Karl Leo, “Doped Organic Transistors”, *Chem. Rev.* 2016, 116, 13714–13751.
- [MAD\_F15] F. Maddalena, C. de Falco, M. Caironi, D. Natali, *Organic Electronics*, 17, 304, 2015.
- [MAT\_S\_G\_J10] Simon G. J. Mathijssen, Mark-Jan Spijkman, Anne-Marije Andringa, Paul A. van Hal, “Revealing Buried Interfaces to Understand the Origins of Threshold Voltage Shifts in Organic Field-Effect Transistors”, *Adv. Mater.*, 22, 5105, 2010.
- [MIL\_A60] A. Miller, E. Abrahams, “Impurity conduction at low concentrations”, *Phys. Rev.*, 120 (3), 1960.
- [NAT\_D12] D. Natali, M. Caironi, “Charge Injection in Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors: Physics, Models and Characterization Methods”, *Adv. Mater.*, 24, 1357–1387, 2012.
- [NEN\_A\_V13] A. V. Nenashev, F. Jansson, J. O. Oelerich, D. Huemmer, A. V. Dvurechenskii, F. Gebhard, S. D. Baranovskii, “Advanced percolation solution for hopping conductivity”, *PHYSICAL REVIEW B* 87, 235204, 2013.
- [NEN\_A\_V15] A. V. Nenashev, J. O. Oelerich, S. D. Baranovskii, “Theoretical tools for the description of charge transport in disordered organic semiconductors”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27, 093201, 2015.

- [NOR\_R13] R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F. P. V. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M. F. Toney and A. Salleo, "A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers", *Nature Materials*, 12, 1038, 2013.
- [OEH\_M14] Martin Oehzelt, Norbert Koch, Georg Heimel, "Organic semiconductor density of states controls the energy level alignment at electrode interfaces", *Nature Com.* | 5:4174 | DOI: 10.1038, 2014.
- [PAO\_B14] B. Pagoaga, L. Giraudet, N. Hoffmann, "Synthesis and Characterisation of 1,7-Di- and Inherently Chiral 1,12-Di- and 1,6,7,12-Tetraarylperylene-tetracarboxy-3,4:9,10-diimides", *Eur. J. Org. Chem.*, 5178–5195, 2014.
- [QUE\_M10] M. Queste, C. Cadiou, B. Pagoaga, L. Giraudet, N. Hoffmann, "Synthesis and characterization of 1,7-disubstituted and 1,6,7,12-tetrasubstituted perylene-tetracarboxy-3,4:9,10-diimide derivatives", *New Journal of Chemistry*, 34, 2537-2545, 2010.
- [ROE\_W\_S\_C12] W. S. C. Roelofs, S. G. J. Mathijssen, R. A. J. Janssen, D. M. de Leeuw, and M. Kemerink, *PRB*, 85, 085202, 2012.
- [ROI\_Y02] Y. Roichman, N. Tessler, « Generalized Einstein relation for disordered semiconductors – implications for device performance », *Applied Physics Letters*, 80, 1948-1950, 2002.
- [SCH\_D06] D. K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization" (Wiley) 2006.
- [SCO\_J\_C99] J. Campbell Scott, George G. Malliaras, *Chemical Physics Letters*, 299, 115, 1999.
- [SHU\_M84] M. Shur, M. Hack, "Physics of amorphous silicon based alloy field-effect transistors", *J. Appl. Phys.*, 55 (10), 3831, 1984.
- [STA\_P09] P. Stallinga, "Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices", WILEY-VCH, 2009.
- [STR\_R\_A05] R. A. Street, J. E. Northrup, A. Salleo, "Transport in polycrystalline polymer thin-film transistors", *Phys. Rev. B.*, 71, 165202, 2005.
- [TAN\_C03b] C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, « Unification of the hole transport in polymeric field-effect transistors and light-emitting diodes, *Physical Review Letters*, 91, 216601-1, 2003.
- [TAN\_C\_G16] Cindy G. Tang, Mervin C. Y. Ang, Kim-Kian Choo, Venu Keerthi, Jun-Kai Tan, Mazlan Nur Syafiqah, "Doped polymer semiconductors with ultrahigh and ultralow work functions for ohmic contacts", doi:10.1038/nature20133, 2016.
- [TES\_N09] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport, Y. Roichman, "Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review", *Advanced Material*, 21, 2741, 2009.
- [UEM\_T15] T. Uemura, C. Rolin, T.-Huei Ke, P. Fesenko, J. Genoe, P. Heremans, J. Takeya, "On the Extraction of Charge Carrier Mobility in High-Mobility Organic Transistors", *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201503133, 2015.
- [WET\_G\_A\_H11] G. A. H. Wetzelaer, L. J. A. Koster, P.W. M. Blom, "Validity of the Einstein Relation in Disordered Organic Semiconductors", *PRL*, 107, 066605, 2011.

[ZHA\_F13] F. Zhang, C.-an Di, N. Berdunov, Y. Hu, Y. Hu, X. Gao, Q. Meng , H. Sirringhaus, D. Zhu, "Ultrathin Film Organic Transistors: Precise Control of Semiconductor Thickness via Spin-Coating", *Adv. Mater.*, 25, 1401–1407, 2013.

## E. RESPONSABILITES SCIENTIFIQUES

### 1. Responsabilités scientifiques principales

- **Expert à l'OMNT** ([www.omnt.fr](http://www.omnt.fr)) dans la thématique « Electronique Organique » depuis 2010.

Quatre ou cinq réunions par ans. Echange entre experts d'informations de veilles autour de l'électronique organique, présentation de sujet thématique, édition de synthèses de veille [55] [56] [57] [58] [59] [60] [61] [62] [63] [64][65][66][67][68][69][70]. J'apporte principalement à l'OMNT une expertise sur les OTFT.

- **Co-initiateur et co-porteur** (avec Louis Giraudet) du projet CPER « PEPIT », (650k€, 2004-2007).

Participation à la définition et à la mise en place de notre projet de recherche autour du transistor organique. Projet qui a permis à définir les orientations de nos activités de recherche et à mettre en place les moyens de fabrication et de caractérisation des OTFT.

- **Co-initiateur et co-porteur** (avec Louis Giraudet) du projet CPER « PEPITA » (400k€, 2007-2013).

Participation à la définition et à la mise en place de notre projet de recherche autour du transistor organique. Suite du projet CPER précédent pour compléter nos moyens de caractérisation (financement notamment de l'AFM/KPFM).

- **Participation** au projet Nanogain (en cours), (Porteur : Christophe Couteau), avec l'UTT de Troyes sur la caractérisation électrique de nanofil (Début : janvier 2013).

Caractérisation I(V) et KPFM des nanofils, participation à l'analyse des résultats.

- **Participation** au projet SATT Simulorg (70k€) : Simulation de transistor en couche mince (Porteur : Louis Giraudet) (Début : 10/2012 / Fin : 05/2015).

Participation à la définition du projet en vue de la commercialisation du logiciel de simulation d'OTFT. Interface avec la SATT. Co-encadrement de l'ingénieur SATT recruté.

- **Porteur** du projet SATT Nanopotelect (100k€) : Dispositif de mesures de potentiel électrique de composants de la micro et nanoélectronique (Début : 01/2013 / Fin : 07/2015).

Participation à la définition du projet en vue de développée la technique KPFM pour une éventuelle intégration commerciale. Interface avec la SATT. Co-encadrement de l'ingénieur SATT recruté.

- **Porteur** du projet POLCA : demande d'un financement de thèse pour septembre 2016 (accepté).

Participation à la définition du sujet de thèse pour la poursuite de nos études. Sélection des candidats.

## 2. Autres activités scientifiques

- Expertise de projet ANR 2015 et 2016.

Expertise de projet autour de l'électronique organique et des composants.

- Reviewer pour les journaux scientifiques suivants :
  - "IEEE Transactions on Electron Devices"
  - "Organic Electronics"
  - "Materials Science in Semiconductor Processing"
  - "The Journal of Physical Chemistry C"
  - "Vacuum"
- Co-organisateur de la fête de la science et de diverses manifestations orientées grand public.

Mise en place d'ateliers découverte autour de nos activités de recherche. Séminaires de vulgarisation de l'électronique organique pour différents type de public (collège, lycée, tout public).

Ici la liste des projets que j'ai soumis en tant que porteur mais qui n'ont malheureusement pas été retenus.

- Soumission en 2007 d'un projet ANR jeune chercheur, en tant que porteur.
- Soumission en 2009 d'un projet ANR blanc, en tant que porteur.
- Soumission en 2012 d'un projet « Essaimage » de l'URCA.
- Soumission en 2015 d'un projet Franco-Indien CEFIPRA, en tant que porteur côté France.

## 3. Collaborations

Des collaborations avec un certain nombre de laboratoires ont été mises en place tout le long de mon activité de recherche. Ces collaborations, souvent informelles (c'est-à-dire non forcément inscrites dans des projets labélisés), ont pu aboutir à des publications ou sont encore en cours.

Liste des laboratoires avec lesquels nous collaborons, le contexte, la tâche dans laquelle nous sommes impliqués et le nom du collaborateur principal :

- **CEA Leti** de Grenoble (France) : dans le cadre du projet ULTIMOX, durant ma thèse, où le CEA Leti a fourni les échantillons (structure MOS à oxyde ultra-mince) et nous les avons modélisé et caractérisé. Principal collaborateur : Gérard Ghibaudo.
- **IEMN** de Lille (France) : dans le cadre du projet ULTIMOX, durant ma thèse, où l'IEMN a participé à la caractérisation des échantillons. Principal collaborateur : Dominique Vuillaume.

- **ICMR** de Reims (France) : dans le cadre des projets CPER PEPIT et PEPITA (porteur : notre équipe), où l'ICMR avait pour tâche la synthèse de dérivée de pérylène pour notre application OTFT. A abouti à un certain nombre de publications et deux thèses soutenues en chimie organique. Principal collaborateur : Norbert Hoffmann.
- **CEA Liten** de Grenoble (France) : caractérisation I(V) en température (80K-300K) et modélisation des OTFT imprimés souples fabriqués par le CEA Liten. Principal collaborateur : Vincent Fischer.
- **ICUBE** Université de Strasbourg (France) : caractérisation I(V) en température (80K-300K) pour étude du désordre du polymère sur les performances des transistors. A abouti à une publication : [17]. Principal collaborateur : Thomas Heiser.
- **LNIO** UT de Troyes (France) : dans le cadre du projet régional Nanogain qui s'intéresse au développement de capteur à photon unique utilisant un nanofils comme récepteur. Nous avons la charge de la caractérisation électrique des nanofils. A abouti à un certain nombre de publications : [14] [15]. Principal collaborateur et porteur du projet : Christophe Couteau.
- **IMS Bordeaux** (France) : modélisation d'OTFT avec différents types de contact et d'interface. (en cours) Principal collaborateur : Mamatimin Abbas.
- **IASST**: Institute of Advanced Study in Science and Technology de Guwahati (Inde) : caractérisation et modélisation d'OTFT fabriqués à partir d'une technique de dépôt de polymère par plasma (PECVD). Dépôt d'un projet CEFIPRA en 2015 non retenu. (en cours, la collaboration se poursuit de manière informelle en attente de redéposer un nouveau projet.) Principal collaborateur : Arup Ratan Pal.
- **Max Planck Institute** de Stuttgart (Allemagne) : mesure de résistance de contact par KPFM d'OTFT à base de DNTT fabriqué par l'équipe d'Hagen Klauk. (en cours). A abouti à une publication [18] et un projet de thèse en cotutelle est en cours d'expertise. Principal collaborateur : Hagen Klauk (référence mondiale dans le domaine des OTFT).
- **IMEC** de Louvain (Belgique) : caractérisation des contacts source et drain d'OTFT à base de C8-BTBT fabriquée par une technique d'impression (blade coating) développée par l'IMEC. Mesures I(V) et KPFM. (en cours) Principal collaborateur : Cédric Rollin (équipe de Paul Heremans, référence mondiale dans le domaine de l'électronique organique et des TFT).

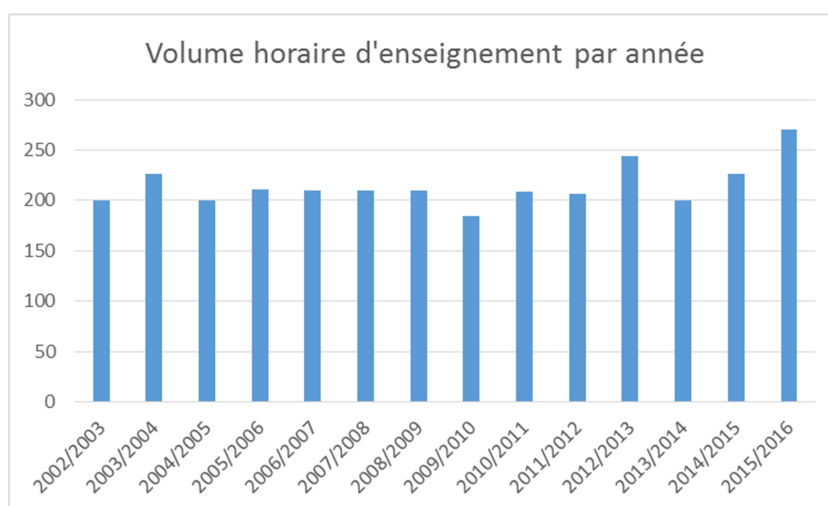


## ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Mes enseignements sont effectués à l'URCA, principalement dans le département « Electronique, Electrotechnique et Automatique » (EEA) mais j'interviens aussi au département de physique et occasionnellement dans d'autres formations (CNAM, IUP, département de Chimie). Les domaines couverts par mes enseignements sont : l'électronique (analogique et numérique), la physique des semi-conducteurs et des composants, les capteurs et l'instrumentation.

Je présente succinctement dans cette partie mes activités d'enseignements. Je donne en particulier la liste des cours que j'ai donnés, ou que je donne encore actuellement.

Le volume horaire annuel moyen de mes enseignements est de 216 heures équivalent TD. Le détail du nombre d'heures effectuées par année est donné sur le graphique suivant (noter que l'augmentation du nombre d'heures en 2015-2016 est due à un afflux inhabituel d'étudiant pour cette année-là) :



Les deux tableaux suivants donnent la répartition approximative de mes enseignements sur les quatre dernières années.

Composition des enseignements		
CM	TD	TP
30%	40%	30%

Répartition des enseignements		
L1, L2, L3	M1	M2
55%	40%	5%

En particulier, j'ai créé plusieurs modules d'enseignement dont j'ai la responsabilité et mis en place plusieurs manips de TP. Les fascicules de cours que j'ai réalisés sont diffusés aux étudiants des filières concernées. Ci-dessous la liste de mes activités liées à l'enseignement. Certains des cours listés ci-dessous ne sont plus enseignés.

### Activités administratives

- **Elu au département EEA** en 2010, 2011, 2012, 2013.



- **Porteur d'un projet enseignement** pour la mise en place de TP capteurs (retenu, environ 25k€).

### Cours enseignés

Pour le lecteur intéressé, les fascicules de cours peuvent être envoyés par courrier électronique sur demande.

- **Physique des capteurs** en Licence EEA 2<sup>ème</sup> année, CM, TD et TP (volume horaire : 30h). Edition d'un fascicule de cours (90 pages).
- **Electronique**, filtre du 2<sup>ème</sup> ordre en Prépa Universitaire (CUPGE) 2<sup>ème</sup> année (volume horaire : 12h).
- **Capteurs et instrumentation** en Master EEA 1<sup>ère</sup> année, CM, TD et TP (volume horaire : 50h). Edition d'un fascicule de cours (320 pages).
- **Capteurs** en Master Physique 2<sup>ème</sup> année, CM, TD et TP (volume horaire : 20h). Edition d'un fascicule de cours (150 pages).
- **Semi-conducteurs, Technologie et Caractérisation de l'interface Si/SiO<sub>2</sub>** en DESS « Analyse et Traitement de Surface » (volume horaire : 14h). Edition d'un fascicule de cours (60 pages).
- **Composants semi-conducteur** en Master EEA 1<sup>ère</sup> année, CM et TD (volume horaire : 20h). Edition d'un fascicule de cours (65 pages).
- **Technologie CMOS** en IUP (volume horaire : 10h). Edition d'un fascicule de cours (40 pages).
- **Energie Solaire Photovoltaïque** en Licence 2<sup>ème</sup> année (volume horaire : 6h). Edition d'un fascicule de cours (70 pages).

## PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

---

Sont listés dans cette partie l'ensemble des travaux liés à la communication scientifique de nos recherches. Il s'agit des articles publiés dans les revues spécialisées, les communications dans les congrès, les séminaires, les travaux de veilles effectués au sein de l'OMNT et aussi une liste des actions orientées grand public et enseignement secondaire.

### Publications dans des revues

- [1] **O. Simonetti**, T. Maurel, M. Jourdain, « Extraction of the oxide thickness using a MOS structure quantum model for SiO<sub>2</sub> oxide < 5nm thick films », *Journal of Non-Crystalline Solids*, **280**, 110-115, 2001.
- [2] **O. Simonetti**, T. Maurel, M. Jourdain, « Effect of the substrate doping profile on C-V curves for thin MOS capacitors », *The European Physical Journal Applied Physics*, **14**, 127-130, 2001.
- [3] **O. Simonetti**, T. Maurel, M. Jourdain, « Characterization of ultra-thin metal-oxide-semiconductor structures using coupled current and capacitance voltage models based on quantum calculation », *Journal of Applied Physics*, **92**, 4449-4458, 2002.
- [4] A. Hadjadj, **O. Simonetti**, T. Maurel, G. Salace, C. Petit, « Si-SiO<sub>2</sub> barrier height and its temperature dependence in metal-oxide-semiconductor structures with ultrathin gate oxide », *Applied Physics Letters*, **80**, 3334-3336, 2002.
- [5] A. Meinertzhagen, C. Petit, D. Zander, **O. Simonetti**, T. Maurel, M. Jourdain, « Low voltage stress induced leakage currents and surface states in ultrathin (1.2-2.5 nm) oxides », *Journal of Applied Physics*, **91**, 2123-2132, 2002.
- [6] D. Zander, J. Boch, F. Saigné, A. Meinertzhagen, **O. Simonetti**, « Effect of boron neutralization on interface state creation after direct tunneling injections at 100°C in 2.3nm ultra-thin gate oxide », *Applied Physics Letters*, **83**, 926-927, 2003.
- [7] M. Fadlallah, C. Petit, A. Meinertzhagen, G. Ghibaudo, M. Bidaud, **O. Simonetti**, F. Guyader, « Influence of nitridation in ultra-thin oxide on the gate current degradation of N and PMOS devices », *Microelectronics Reliability*, **43**, 1433-1438, 2003.
- [8] M. Fadlallah, G. Ghibaudo, M. Bidaud, **O. Simonetti**, F. Guyader, « Stress induced leakage current at low field in N and PMOS devices with ultra-thin nitrided gate oxide », *Microelectronics Engineering*, **72**, 241-246, 2004.
- [9] C. Petit, A. Meinertzhagen, D. Zander, **O. Simonetti**, M. Fadlallah, T. Maurel, « Low voltage SILC and P- and N-MOSFET gate oxide reliability », *Microelectronics Reliability*, **45**, 479-485, 2005.
- [10] L. Giraudet, S. Fauveaux, **O. Simonetti**, C. Petit, K. Blary, T. Maurel, A. Belkhir, « Spin-coated Conductive Polymer Film Resistivity Measurement using the TLM Method », *Synthetic Metals*, **156**, 838-842, 2006.

- [11] **O. Simonetti**, L. Giraudet, T. Maurel, J.-L. Nicolas, A. Belkhir, "Organic transistor model with nonlinear injection: effects of uneven source contact on apparent mobility and threshold voltage", *Organic Electronics*, 11, 1381-1393, 2010.
- [12] L. Giraudet, **O. Simonetti**, "Threshold voltage and turn-on voltage in organic transistors: sensitivity to contact parasitics", *Organic Electronics*, 12, 219-225, 2011.
- [13] **O. Simonetti**, L. Giraudet, "Sub-threshold current in organic thin film transistors: influence of the transistor layout", *Organic Electronics*, 14, 909-914, 2013.
- [14] W. Geng, S. Kostcheev, C. Sartel, V. Sallet, M. Molinari, **O. Simonetti**, G. Léronnel, L. Giraudet, C. Couteau, "Ohmic contact on single ZnO nanowires grown by MOCVD", *Phys. Status Solidi C*, 10, 1292-1296, 2013.
- [15] B. Bercu, W. Geng, **O. Simonetti**, S. Kostcheev, C. Sartel, V. Sallet, G. Léronnel, M. Molinari, L. Giraudet, and C. Couteau, "Characterizations of ohmic and Schottky contacts of a single ZnO nanowire", *Nanotechnology*, 24, 415202, 2013.
- [16] **O. Simonetti**, L. Giraudet, D. Bugnot, "Effective mobility in amorphous organic transistors: Influence of the width of the density of states", *Organic Electronics*, 15, 35-39, 2014.
- [17] S. Fall, L. Biniek, Y. Odarchenko, D. V. Anokhin, G. de Tournadre, P. Lévêque, N. Leclerc, D. A. Ivanov, **O. Simonetti**, L. Giraudet, T. Heiser, "Tailoring the microstructure and charge transport in conjugated polymers by alkyl side-chain engineering", *J. Mater. Chem. C*, 4, 286-294, 2016.
- [18] G. de Tournadre, F. Reisdorffer, R. Rödel, **O. Simonetti**, H. Klauk, L. Giraudet, "High voltage surface potential measurements in ambient conditions: Application to organic thin-film transistor injection and transport characterization", *J. Appl. Phys.*, 119, 125501, 2016.
- [19] B. Bercu, L. Giraudet, **O. Simonetti**, M. Molinari, "Development of an improved Kelvin Probe Force Microscope for accurate local potential measurements on biased electronic devices", *Journal of Microscopy*, 2017. (en cours d'édition)

#### Conférences avec actes et comité de lecture

- [20] **O. Simonetti**, T. Maurel, M. Jourdain, « Extraction of physical oxide thickness in accumulation regime using a MOS structure quantum model for ultra-thin SiO<sub>2</sub> oxide films », 3<sup>rd</sup> Symposium SiO<sub>2</sub> and Advanced Dielectrics, ST University, Aix-Marseille, 19-21 juin 2000.
- [21] **O. Simonetti**, T. Maurel, M. Jourdain, « Influence of the substrate doping profile on the C-V behavior of ultra-thin MOS capacitor », 3<sup>èmes</sup> Journées Nationales « Hétérostructures à semiconducteurs IV-IV », 1<sup>ère</sup> Journée Nationale « Impuretés et Défauts dans les composants ultimes », Université d'Orsay, 5, 6 et 7 juillet 2000.
- [22] **O. Simonetti**, T. Maurel, M. Jourdain, « Protocol of parameters extraction of ultra-thin MOS structures using coupled C-V and I-V quantum models », WoDiM, November 18-20, 2002.
- [23] M. Fadlallah, **O. Simonetti**, T. Maurel, G. Ghibaudo, « Quantum modelling of drain current in submicronic MOS transistor », 1<sup>ères</sup> Journées Nationales « Composants Micro et Nano-électroniques », 28-31 janvier, 2003.

- [24] M. Fadlallah, G. Ghibaudo, M. Bidaud, **O. Simonetti**, «Stress induced leakage current at low field with ultra-thin nitrided gate oxide N and PMOS devices», «13<sup>th</sup> Bi-annual Conference june 18-20, BARCELONA (Spain) », 2003.
- [25] M. Fadlallah, C. Petit; A. Meinertzhagen, G. Ghibaudo, M. Bidaud, **O. Simonetti**, F. Guyader, «Influence of nitradation in ultra-thin oxide on the gate current degradation of N and PMOS devices », «14<sup>th</sup> European symposium reliability of electron devices, failure physics and analysis-october 6<sup>th</sup> – 10<sup>th</sup> ARCACHON-(France)», 2003.
- [26] C. Petit, A. Meinertzhagen, D. Zander, **O. Simonetti**, M. Fadlallah, T. Maurel, « Comparison of ultra-thin gate oxide degradation in P and N-MOSFETs», «24th International Conference on Microelectronics, Nis, Serbia and Montenegro-Yugoslavia 16-19 May-MIEL 2004», 2004.
- [27] **O. Simonetti**, D. Zander, L. Giraudet, A. Belkhir, S. Fauveaux, N. Hoffmann, K. Lmimouni, S. Lenfant, D. Vuillaume, « Caractérisation et modélisation de transistors organiques à base de pentacène soluble », XIème Journée Polymère Conducteur, Batz-sur-Mer, septembre 2005.
- [28] A. Belkhir, **O. Simonetti**, S. Fauveaux, T. Maurel, C. Petit, D. Zander, L. Giraudet, « Résistances de contact et contact Schottky dans les transistors organiques », CISE, Batna, décembre 2005.
- [29] **O. Simonetti**, L. Giraudet, S. Fauveaux, A. Belkhir, C. Petit, T. Maurel, « Implémentation des phénomènes d'injection au niveau du contact source / canal dans un modèle de transistor organique », Dispositifs Electroniques ORganiques, Paris, juin 2006.
- [30] **O. Simonetti**, L. Giraudet, S. Fauveaux, D. Zander, C. Petit, A. Belkhir, T. Maurel, « Self consistent organic transistor model including physical injection phenomena », International Conference on Organic Electronics, Eindhoven, juin 2006.
- [31] **O. Simonetti**, L. Giraudet, A. Belkhir, C. Petit, T. Maurel, « Influence of the channel carrier distribution on injection in bottom contact OFET characteristics », International Conference on Organic Electronics, Eindhoven, juin 2007.
- [32] **O. Simonetti**, L. Giraudet, A. Belkhir, T. Maurel, « Modélisation de l'injection dans les OFETs bottom-contact », Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjugués, septembre 2007.
- [33] M. Queste, N. Hoffmann, P. Taillepierre, L. Giraudet, **O. Simonetti**, « Fonctionnalisation de fluide semi-conducteurs organiques à base de perylène compatibles jet d'encre », Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjugués, septembre 2007.
- [34] **O. Simonetti**, L. Giraudet, T. Maurel, « Influence sur la tension de seuil des phénomènes parasites à la source des OFETs », Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjugués, MNPC09, octobre 2009.
- [35] L. Giraudet, **O. Simonetti**, O. Ramirez, "Threshold voltage and turn-on voltage extraction in OFETs : sensitivity to contact parasitics", International Conference on Organic Electronics, Paris, juin 2010.
- [36] J. Goffard, **O. Simonetti**, L. Giraudet, O. Ramirez, "Etude des phénomènes d'injection non linéaires dans les transistors organiques par microscopie à sonde de Kelvin", Dispositifs Electroniques ORganiques, Giens, octobre 2010.

- [37] O. Ramirez, **O. Simonetti**, V. Murugesan, J.L. Nicolas, N. Hoffmann, L. Giraudet, "Formation and ink-jet printing of P3HT/PS blend ink for Organic Field-Effect Transistor fabrication", International Conference on Organic Electronics, Rome, juin 2011.
- [38] L. Giraudet, **O. Simonetti**, "Understanding the influence of the OFET structure on sub-threshold current and on threshold voltage", International Conference on Organic Electronics, Rome, juin 2011.
- [39] **O. Simonetti**, L. Giraudet, N. Dumelié, "Etude théorique de l'impact de différentes architectures de transistor organique au voisinage de la tension de seuil", Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjugués, octobre 2011.
- [40] V. Murugesan, B. Pagoaga, **O. Simonetti**, B. Bercu, J-L. Nicolas, N. Hoffmann, L. Giraudet, "Elaboration de solutions de semi-conducteurs organiques / polystyrène et impression jet d'encre d'OFET", Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjugués, octobre 2011.
- [41] L. Giraudet, **O. Simonetti**, N. Dumelié, "Towards an integrated and self-consistent OTFT numerical model", International Conference on Organic Electronics, Tarragona, juin 2012.
- [42] **O. Simonetti**, L. Giraudet, N. Dumelié, "Effet des phénomènes spécifiques de transport et d'injection des charges dans les semi-conducteurs organiques sur le comportement électrique des transistors organiques », Dispositifs Electroniques ORganiques, Limoges, novembre 2012.
- [43] **O. Simonetti**, L. Giraudet, D. Bugnot, J.-L. Nicolas, N. Dumelié, "Analysis of the temperature behavior of P3HT / PS blend OFET: influence of the Gaussian density of states", International Conference on Organic Electronics, Grenoble, juin 2013.
- [44] G. de Tournadre, **O. Simonetti**, L. Giraudet, « Injection models in OTFTs: a comparison », International Conference on Organic Electronics, Grenoble, juin 2013.
- [45] L. Giraudet, **O. Simonetti**, G. de Tournadre, N. Dumelié, B. Clarenc, F. Reisdorffer, « Saturation misbehavior and field activation of the mobility in polymer based organic TFTs », 11th International Thin-Film Transistor Conference, ITC2015, Rennes, France, February 2015.
- [46] L. Giraudet, **O. Simonetti**, B. Clarenc, G. de Tournadre, N. Dumelié, « Mobility models in Gaussian and exponential DOS: what impact on the TFT characteristics? », International Conference on Organic Electronics, Erlangen, Allemagne, juin 2015.
- [47] F. Reisdorffer, G. de Tournadre, N. B. Bercu, **O. Simonetti**, L. Giraudet, « Quantitative surface potential measurement on operating organic electronic devices », International Conference on Organic Electronics, Erlangen, Allemagne, juin 2015.
- [48] G. de Tournadre, F. Reisdorffer, **O. Simonetti**, L. Giraudet, « Intrinsic OTFT channel and contact characterization based on high performance KPFM », International Conference on Organic Electronics, Erlangen, Allemagne, juin 2015.
- [49] G. de Tournadre, F. Reisdorffer, **O. Simonetti**, L. Giraudet, « Mobility decrease close to the contact of planar OTFTs evidenced using KPFM », The International Symposium Organic Electronics: Recent Developments and Challenges, Stuttgart, Allemagne, juin 2016.

- [50] L. Giraudet, G. de Tournadre, R. Rödel, F. Reisdorffer, Hagen Klauk, N.-B. Bercu, **O. Simonetti**, « Some contributions of KPFM to the knowledge of organic thin film transistors », The International Symposium Organic Electronics: Recent Developments and Challenges, Stuttgart, Allemagne, juin 2016.

#### Conférences invitées et séminaires

- [51] **O. Simonetti**, « Le transistor organique imprimé : Fabrication, caractérisation et modélisation », Séminaire à l'Université de Technologie de Troyes (UTT), 11/10/2012.
- [52] **O. Simonetti**, « Modélisation du transistor organique : Prise en compte du transport et de l'injection des charges », Séminaire à l'Université de Strasbourg, 04/02/2013.
- [53] **O. Simonetti**, L. Giraudet « Transport and injection in organic transistor: Electrical modeling of organic transistor », Transport Properties in Low Dimensional Systems: Experiment and Simulation (TransLES-2014), Guwahati, Inde, 11-13 décembre 2014. (Conférence invitée)

#### Brevet

- [54] « Procédé pour la mesure de potentiels de surface sur des dispositifs polarisés » n°1258747.

#### Revue expert OMNT

- [55] **O. Simonetti**, "Philips Research Lab., Eindhoven Univ. of Technology & Imperial College London: Origins of threshold voltage shifts in OFET", OMNT, Thematique: Electronique organique, Mars 2011.
- [56] **O. Simonetti**, "Eindhoven Univ. of Technology, & Philips: A quantitative study of instabilities in organic field-effect transistors. Role of proton migration mechanisms", Thematique : Electronique organique - Observatoire européen, Décembre 2011.
- [57] **O. Simonetti**, "University of Groningen, Philips Research Laboratories, Eindhoven: Formation of inversion layers in organic field-effect transistors", OMNT, Thematique: Electronique organique, juillet 2012.
- [58] **O. Simonetti**, "Electric field dependence of charge carrier hopping transport within the random energy landscape in an organic field effect transistor", OMNT, Thematique: Electronique organique, septembre 2012.
- [59] **O. Simonetti**, "Eindhoven University of Technology, Philips Research Laboratories and University of Groningen: Extract the density of states in organic semiconductors: a challenge to understand the organic transistor electrical behavior", OMNT, Thematique: Electronique organique, juin 2013.
- [60] **O. Simonetti**, "An organic thin-film transistors able to drive flexible AMOLED", OMNT, Thematique: Electronique organique, septembre 2013.
- [61] **O. Simonetti**, "University of Groningen, the Max Planck Institute, Philips Research Laboratories and the University of Cambridge: A single device to test charge transport models in both OLED and OFET", OMNT, Thematique: Electronique organique, décembre 2013.
- [62] Synthèse annuelle OMNT 2013: **O. Simonetti**, "Modélisation physique du transistor organique".

- [63] **O. Simonetti**, "Stanford University: Understanding charge transport in conjugated polymers", OMNT, Thematique: Electronique organique, avril 2014.
- [64] **O. Simonetti**, "Understanding the energy level alignment at the electrode / organic semiconductor interfaces", OMNT, Thematique: Electronique organique, decembre 2014.
- [65] **O. Simonetti**, "Modeling charge carrier transport in organic disordered semiconductors", OMNT, Thematique: Electronique organique, juin 2015.
- [66] **O. Simonetti**, "Exploring practical routes to printed electronics", OMNT, Thematique: Electronique organique, juin 2015.
- [67] **O. Simonetti**, "A low cost, stable and reproducible OTFT technology", OMNT, Thematique: Electronique organique, decembre 2015.
- [68] G. Horowitz, **O. Simonetti**, "Mobility overestimation in organic field-effect transistors", OMNT, Thematique: Electronique organique, juin 2016.
- [69] **O. Simonetti**, " La mobilité dans les transistors à base de pérovskite bondit d'un ordre de grandeur ", OMNT, Thematique: Electronique organique, septembre 2016.
- [70] Synthèse annuelle OMNT 2016: **O. Simonetti**, "Chapitre : Transistor Organique".

#### Vulgarisation

- [71] « L'électronique organique appliquée à la traçabilité », CRCI Châlons en Champagne, janvier 2004.
- [72] « L'électronique organique », Forum Scientifique : Les Besoins de Recherche sur les Emballages Alimentaires, Reims, novembre 2005.
- [73] « L'électronique organique : Une recherche technologique pluridisciplinaire », Fête de la Science, Reims, octobre 2006.
- [74] « L'électronique organique », Fête de la Science, Reims, octobre 2007.
- [75] « L'électronique organique imprimée », Fête de la Science, Reims, octobre 2008.
- [76] « Electronique organique » au lycéen, Reims le 11/02/2009.
- [77] « Initiation à l'électronique organique », Semaine de la science, Lycée Arago Reims, 16/02 au 20/02 2009.
- [78] « L'électronique organique imprimée », Fête de la Science, Reims, octobre 2009.
- [79] « Raconte-moi la Fac » : « Electronique organique : une activité de recherche », Reims le 23/04/2010.
- [80] « L'électronique organique imprimée », Fête de la Science, Reims, octobre 2010.

#### Encadrements

Ici la liste des étudiants (stagiaires M1, M2 et doctorants) que j'ai encadrés.

- [81] Patrick Ndimurukundo, « Modélisation de transistor organique », Mémoire de DEA Traitement et Organisation des réseaux et des Systèmes d'Information – Optimisation et Sûreté des Systèmes de l'Université de Reims, juillet 2004. (**Encadrement 100%**)
- [82] Jérôme Raimbault, « Modélisation de l'injection non linéaire dans les transistors organiques », Rapport de stage de M2 Physique, septembre 2009. (**Encadrement 100%**)
- [83] Antonin Grandfond, « Contribution à la mise en œuvre de mesures KFM pour l'étude des phénomènes de transport et d'injection de charges dans les transistors organiques », Rapport de stage de M1 Physique, septembre 2009. (**Encadrement 100%**)
- [84] Amina Belkhir, « Contribution à la modélisation des transistors organiques », Thèse de doctorat de l'URCA soutenue le 09 octobre 2009. (**Co-encadrement 50%**)
- [85] Julie Goffard, « Caractérisation des phénomènes d'injection et de transport dans les transistors organiques par microscopie à sonde de Kelvin », Rapport de stage de M2 Physique, juin 2010. (**Encadrement 100%**)
- [86] Serigne Ndiaga Ndiaye, « Etude en température du comportement électrique des transistors organiques », Rapport de stage de M1 Physique, juin 2012. (**Encadrement 100%**)
- [87] Grégoire de Tournadre, « Développement d'une méthode de mesure du potentiel de surface par AFM pour composants électroniques en fonctionnement, application aux transistors organiques », Thèse de doctorat de l'URCA soutenue le 28 juin 2016. (**Co-encadrement 50%**)
- [88] Gilbert Emmanuel Lamothe Lourd, « Mesure des résistances de contact dans les transistors organiques : influence de la géométrie des électrodes » Rapport de stage de M1 Physique, juin 2016. (**Encadrement 100%**)
- [89] Saly Ndiaye, « Physique des transistors Organiques à effet de champ : apport de la Lumière dans les techniques de Caractérisation Avancées », Thèse en cours (début : octobre 2016) (**Co-encadrement 50%**)





## CV SYNTHETIQUE

---

### Olivier SIMONETTI

**44 ans** né le 03/03/1973

**Situation de famille** : marié / 2 enfants

**Adresse Professionnelle** : Université de Reims Champagne Ardenne (URCA)  
UFR Sciences Exactes et Naturelles  
Moulin de la Housse, BP 1039  
51687 REIMS Cedex 2 – France  
+33(0)326918222 – [olivier.simonetti@univ-reims.fr](mailto:olivier.simonetti@univ-reims.fr)



**Grade** : MCF / Section de CNU : **63** - ELECTRONIQUE, OPTRONIQUE ET SYSTEMES

**Laboratoire** : EA 4682 Laboratoire de Recherche en Nanosciences (LRN)

### Cursus Universitaire

- **1991-1996** : Deug Math-Physique, Licence et Maîtrise de Physique (URCA)
- **1996-1997** : DEA de Physique (URCA)
- **1998-2001** : Thèse de Doctorat de l'URCA (63<sup>ème</sup> section) (Félicitations du jury)
- **2001-2002** : ATER à mi-temps à l'URCA
- Depuis le 01/09/2002 : **Maître de conférences** (Titularisé en 01/09/2003)

### Recherche

- Modélisation des effets quantiques dans les structures MOS à oxyde de grille ultra-minces (<2nm)
- Modélisation des transistors organiques
- Caractérisation électrique des transistors (I(V), C(V), KPFM : Kelvin Probe Force Microscopy)
- Etudes du transport et de l'injection des charges dans les semi-conducteurs organiques
- Expert OMNT
- 19 articles dans des revues internationales / 31 communications / 1 brevet

### Encadrement

- 3 encadrements à 50% de doctorants dont un en cours
- 3 encadrements à 100% de M2
- Encadrement de post-doctorants

### Enseignement

- Electronique
- Physique des semi-conducteurs et des composants
- Capteurs et instrumentation





