

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques de Limoges

XLIM – Département MINACOM

Thèse N° 59-2008

**Thèse**

**pour obtenir le grade de**

**Docteur de l'Université de Limoges**

**Discipline : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique**

**Présentée et soutenue par**

**Auteur EL AMRANI**

**Etude des comportements statique et dynamique de  
dispositifs photo-transistor et photocoupleur organiques**

**Thèse dirigée par MM. Bruno LUCAS et André MOLITON**

Le 30 Octobre 2008

**JURY :**

**Rapporteurs :**

**M. Louis GIRAUDET**

**Professeur - LMEN Reims**

**M. Jean-Paul PARNEIX**

**Professeur - IMS Bordeaux I**

**Examineurs :**

**M. Christophe DEFRANOUX**

**Ingénieur - SOPRA –SA Bois Colombes**

**M. Bernard GEFFROY**

**Ingénieur - LPICM Palaiseau**

**M. Bruno LUCAS**

**Maître de conférence HDR – XLIM Limoges**

**M. André MOLITON**

**Professeur – XLIM Limoges**

**M. Bernard RATIER**

**Professeur – XLIM Limoges**



## Remerciements

Le travail présenté dans cette **thèse** a été effectué au sein du laboratoire **XLIM-MINACOM** de l'**Université de Limoges**.

J'exprime mes sincères remerciements au professeur **M. André MOLITON** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour m'avoir confié ce travail.

Ce travail a été effectué sous la direction de **M. Bruno LUCAS**, Maître de Conférence à l'Université de Limoges, auquel je tiens à exprimer tout mes remerciements pour son aide, son expérience et ses connaissances et je lui exprime ma sincère reconnaissance pour sa disponibilité et pour ses qualités scientifiques et humaines.

Je remercie aussi **M. Louis GIRAUDET**, Professeur à l'Université de Reims et **M. Jean-Paul PARNEIX**, Professeur à l'Université de Bordeaux d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

J'exprime mes remerciements aussi à **M. Bernard GEFROY**, **M. Christophe DEFRANOUX** et **M. Bernard RATIER** d'avoir accepté d'être les examinateurs de ma thèse.

Je tiens également à remercier **M. Jean Pierre MOLITON**, **M. Rémi ANTONY** et **M. Thierry TRIGAUD**, pour leurs soutiens.

Je tiens aussi à remercier **M. Michel CLAMADIEU** pour son aide précieuse et ses nombreuses qualités ainsi que **Mme. Anne-Marie ROCHETTE** pour sa gentillesse et son dévouement.

Ensuite, je remercie Mme. Valérie COUDERT de l'**ENSCI** de Limoges pour les études réalisées par analyse AFM.

**Enfin, mes remerciements vont aussi aux Thésards du laboratoire, à Virginie BERNICAL, Mahmoud CHAKAROUN et Roshanak RADBEH et à tous ceux et celles qui m'ont soutenu et encouragé pendant mes années de thèse.**



# *Sommaire*

## **Chapitre I : Généralités et mise au point bibliographique sur la photoconductivité et sur les phototransistors organiques**

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>I QUELQUES DONNEES SUR LA LUMIERE : .....</b>	<b>7</b>
<b>II LES MATERIAUX ORGANIQUES CONJUGUES ET LES PHENOMENES PHYSIQUES A L'ECHELLE DE LA MOLECULE :<sup>[1]</sup> .....</b>	<b>8</b>
II.1 Les polymères et les petites molécules conjugués : .....	8
II.2 Origine du caractère semiconducteur dans les organiques : .....	12
II.3 Structure électronique et de bandes des solides moléculaires: .....	14
II.4 Processus optiques à l'échelle moléculaire : notion d'excitons <sup>[2]</sup> .....	16
<b>III TRANSPORT DES CHARGES DANS LES SEMICONDUCTEUR ORGANIQUES : .....</b>	<b>18</b>
<b>IV COMPOSANTS POUR L'OPTOELECTRONIQUE ORGANIQUE : DE LA CELLULE PHOTOCONDUCTRICE AU PHOTOTRANSISTOR .....</b>	<b>20</b>
IV.1 Généralités sur la photodétection : .....	20
IV.2 Principe d'une cellule photoconductrice et définition de la photoconductivité : .	21
IV.3 Taux de génération G, taux de recombinaison R et durée de vie des porteurs : <sup>[1]</sup> .....	25
IV.3.1 Définition de G et de R : .....	25
IV.3.2 Etude de la variation de la concentration des porteurs : .....	26
IV.4 Gain en photocourant : .....	28
IV.5 Les phototransistors organiques : .....	29
IV.5.1 Résultats sur les phototransistors issus de recherches bibliographiques : .....	29
IV.5.2 Présentation et caractéristiques du transistor organique : .....	33
a. Présentation du transistor organique film mince (OTFT) : .....	33
b. Tension de seuil (en V) et mobilité (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) des porteurs de charges : .....	35
c. Gain en courant ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ) et inverse de la pente sous le seuil (S) : .....	37
IV.5.3 Modes de fonctionnement des phototransistors organiques : .....	38

# Chapitre II : Réalisation d'oxydes conducteurs et transparents (ITO et ZnO) par IBS pour composants optoélectroniques organiques

<b>I</b>	<b>QUELQUES GENERALITES SUR LES OTCS ETUDIES :</b>	<b>43</b>
I.1	Oxyde d'indium et d'étain : ITO	43
I.2	Oxyde de Zinc : ZnO	44
<b>II</b>	<b>PRINCIPE ET DESCRIPTION DE LA TECHNOLOGIE IBS POUR LE DEPOT D'OTCS :</b>	<b>45</b>
II.1	Principe de la technologie IBS :	45
II.2	La Source ECR (Electron Cyclotron Resonance) :	47
II.3	L'enceinte à vide :	49
<b>III</b>	<b>DESCRIPTION DES METHODES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES :</b>	<b>49</b>
III.1	Caractérisations électriques : Mesure de la conductivité et de la résistance carrée	49
III.2	Caractérisations optiques :	50
III.2.1	Mesure du coefficient d'absorption et du gap optique :	50
III.2.2	Mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie :	51
III.3	Caractérisations morphologique et structurale :	52
III.3.1	Mesure de la rugosité de surface par AFM :	52
III.3.2	Analyse par diffraction de rayon X (DRX) :	53
<b>IV</b>	<b>CARACTERISATIONS ELECTRIQUE, OPTIQUE, MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURALE DES COUCHES MINCES D'ITO :<sup>[1]</sup></b>	<b>53</b>
IV.1	Effet du flux d'oxygène sans chauffage du substrat :	55
IV.2	Effet de la température de substrat pendant la croissance du film assisté par un flux d'oxygène (1cm <sup>3</sup> /min) :	57
IV.3	Effet de l'épaisseur de films d'ITO thermiquement activés (130°C) et assistés par un flux d'oxygène (1cm <sup>3</sup> /min) :	61
IV.4	Effet d'une sous-couche de ZnO :	64
IV.4.1	Caractérisations électrique, optique et structurale de couches de ZnO :	65
IV.4.2	Propriétés électrique, optique et cristalline de bicouches ITO/ZnO :	68
<b>V</b>	<b>PERFORMANCES DES OLEDS AVEC UNE ANODE ITO/ZNO :</b>	<b>71</b>

<b>V.1</b>	<b>Principe de l'électroluminescence :</b> .....	<b>71</b>
<b>V.2</b>	<b>Procédés de réalisation et de caractérisation des diodes électroluminescentes :..</b>	<b>72</b>
V.2.1	Nettoyage de l'anode : .....	72
V.2.2	Techniques de dépôt des couches organiques et dispositifs expérimentaux : .....	72
a.	Dépôt à la tournette ou « spin-coating »: .....	73
b.	Dépôt en phase vapeur : .....	73
c.	Support d'échantillons pour le dépôt en phase vapeur : .....	74
d.	Masque de dépôt de la cathode : .....	75
V.2.3	Cellule de mesure : .....	76
<b>V.3</b>	<b>Caractéristiques I(V) et L(V) d'OLEDs obtenues avec une anode ITO (150nm)/ZnO(Xnm) :</b> .....	<b>77</b>

<b>VI</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES :</b> .....	<b>80</b>
-----------	---	-----------

## **Chapitre III : Elaboration et caractérisation de composants phototransistors à base de pentacène**

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION :</b> .....	<b>85</b>
----------	-----------------------------	-----------

<b>II</b>	<b>MATERIAUX UTILISES ET DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE POUR LA CARACTERISATION DE CELLULES PHOTOCONDUCTRICES ET DE PHOTOTRANSISTORS :</b> .....	<b>86</b>
-----------	---	-----------

<b>II.1</b>	<b>Matériaux organiques utilisés :</b> .....	<b>86</b>
-------------	--	-----------

<b>II.2</b>	<b>Description du banc expérimental de caractérisations :</b> .....	<b>87</b>
-------------	---	-----------

<b>II.3</b>	<b>Paramètres caractéristiques des phototransistors :<sup>II</sup></b> .....	<b>88</b>
-------------	--	-----------

II.3.1	Gain en photocourant (ou photosensibilité) : .....	89
--------	--	----

II.3.2	Sensibilité et efficacité quantique : .....	89
--------	---	----

II.3.3	Temps de réponses : .....	89
--------	---------------------------	----

<b>III</b>	<b>ETUDE PRELIMINAIRE : OPTIMISATION ET CARACTERISATION D'UN MATERIAU PHOTOCONDUCTEUR, LE PENTACENE</b> .....	<b>90</b>
------------	---	-----------

<b>III.1</b>	<b>Propriétés morphologique, cristalline et optique du pentacène :</b> .....	<b>90</b>
--------------	--	-----------

III.1.1	Analyses AFM et diffraction par rayon X : .....	90
---------	---	----

III.1.2	Détermination de l'énergie du gap du pentacène ( $E_g$ ) à partir de la mesure du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) : .....	92
---------	---	----

<b>III.2</b>	<b>Caractérisations de dispositifs photoconducteurs organiques en configuration « bottom contact » ou « top contact » :</b> .....	<b>93</b>
--------------	---	-----------

III.2.1	Caractérisations photoélectriques en géométrie « bottom contact » : .....	95
---------	---	----

III.2.1.1	Cas où l'énergie des photons est légèrement supérieure à celle du gap du pentacène (1,8eV) : éclairage dans le rouge à 632nm (1,96eV) .....	95
-----------	---	----

III.2.1.2 Cas où l'énergie des photons est très supérieure à celle du gap du pentacène (1,8eV) : éclairage sous UV à 365nm (3,4eV).....	96
III.2.2 Caractérisations photoélectriques en géométrie « top contact » : .....	97
III.2.2.1 Cas où l'énergie des photons est légèrement supérieure à celle du gap du pentacène (1,8eV) : éclairage dans le rouge à 632nm (1,96eV) .....	97
III.2.2.2 Cas où l'énergie des photons est très supérieure à celle du gap du pentacène (1,8eV) : éclairage sous UV à 365nm (3,4eV).....	98
III.2.3 Caractéristiques dynamiques en géométrie «top contact» : .....	99
<b>IV ELABORATION ET CARACTERISATION DE PHOTOTRANSISTORS ORGANIQUES :.....</b>	<b>101</b>
<b>IV.1 Réalisation et optimisation des performances des transistors organiques à base de pentacène avec du PMMA comme isolant : .....</b>	<b>101</b>
IV.1.1 Effet de l'épaisseur du pentacène sur les performances de transistor : .....	102
IV.1.1.1 Propriétés morphologique et structurale de films de pentacène déposés sur du PMMA :.....	102
IV.1.1.2 Caractérisations électriques de transistors pour différentes épaisseurs de pentacène :.....	104
IV.1.2 Effet de la longueur du canal sur les performances du transistor : .....	106
IV.1.3 Détermination de la mobilité en fonction de la tension de grille : .....	108
IV.1.4 Etude de la stabilité du transistor à l'air ambiant :.....	110
<b>IV.2 Caractérisations de phototransistors organiques éclairés à 632nm et à 365nm :.....</b>	<b>112</b>
IV.2.1 Caractérisations électriques de transistors à films minces éclairé par un laser He-Ne à 632nm : .....	113
IV.2.2 Caractérisations électriques de transistors à films minces éclairés sous UV à 365nm : .....	116
<b>IV.3 Caractérisation d'un phototransistor à base de pentacène sur substrat plastique : .....</b>	<b>120</b>
<b>IV.4 Effet de l'éclairage UV de façon continue sur les caractéristiques d'un OTFT : .....</b>	<b>123</b>
<b>V EFFET DE L'INTENSITE LUMINEUSE SUR LES CARACTERISTIQUES D'UN TRANSISTOR ORGANIQUE :.....</b>	<b>128</b>
<b>VI CONCLUSION :.....</b>	<b>132</b>
<b>Chapitre IV : Premiers résultats sur les Photocoupleurs « tout organiques »</b>	
<b>I INTRODUCTION.....</b>	<b>137</b>
<b>II DESCRIPTION DES COMPOSANTS UTILISES ET DE L'APPAREILLAGE POUR LA CARACTERISATION DU DISPOSITIF PHOTOCOUPLEUR :.....</b>	<b>138</b>

<b>II.1</b>	<b>Organigramme de la mise en oeuvre des photocoupleurs :</b>	<b>138</b>
<b>II.2</b>	<b>Description du banc expérimental de caractérisations :</b>	<b>140</b>
<b>III</b>	<b>OPTIMISATION DU COUPLAGE D'OLEDs AVEC UN PHOTOCONDUCTEUR A BASE DE PENTACENE :</b>	<b>142</b>
<b>III.1</b>	<b>Couplage du photoconducteur avec une OLED à émission dans le vert :</b>	<b>144</b>
III.1.1	Etude en statique du couplage:	145
III.1.2	Etude en dynamique du couplage:	146
<b>III.2</b>	<b>Couplage du photoconducteur avec une OLED à émission dans le bleu :</b>	<b>147</b>
III.2.1	Réalisation de l'OLED à émission dans le bleu :	148
III.2.2	Optimisation et caractérisation de l'OLED à émission dans le bleu :	149
II.2.2.1	Effet de l'épaisseur de la couche émettrice ( $\alpha$ -NPB) sur les performances des OLEDs :	149
II.2.2.2	Effet de la couche de blocage (BCP) sur les performances de l'OLED :	151
III.2.3	Etude en statique du couplage :	153
III.2.4	Etude en dynamique du couplage :	154
<b>IV</b>	<b>CARACTERISATION D'UN PHOTOCOUPLEUR [OLED (550 NM) – OTFT] :</b>	<b>156</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSION :</b>	<b>159</b>
	Conclusion générale :	161
	<b>Bibliographie :</b>	<b>165</b>
	Chapitre I :	165
	Chapitre II :	168
	Chapitre III :	172
	Chapitre IV :	175



## LISTES DES FIGURES

---

### Chapitre I : Généralités et mise au point bibliographique sur la photoconductivité et sur les phototransistors organiques

---

- Figure 1 : Gammes de longueurs d'ondes d'un rayonnement électromagnétique.
- Figure 2 : Exemple de polymère conducteur, le PPV (poly-phényl vinylène).
- Figure 3a : Figure 3a: Unité moléculaire du Pentacène (la molécule est constituée de cinq petites cycles benzéniques :  $C_{22}H_{14}$ ).
- Figure 3b : Figure 3b : Localisation sur une molécule d'Alq<sub>3</sub> selon Burrows et al. :
- 1) des orbitales liantes sur le groupement phénoxyde (états HOMO)
  - 2) des orbitales antiliantes sur le groupement pyridyl (états LUMO)
- Figure 4 : Schéma représentant les différentes couches d'injection et de transport des porteurs de charge dans une OLED.
- Figure 5 : Exemple de représentation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  de la molécule d'éthylène ( $C_2H_4$ ).
- Figure 6a : Liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  dans un groupement benzénique.
- Figure 6b : Structure moléculaire des cinq premiers acènes.
- Figure 7 : Structure électronique d'un solide organique représenté par des puits de potentiel (selon Ishii et al. 1999).
- Figure 8 : (a) exciton de Frenkel (b) exciton de Wannier (c) exciton de transfert de charges.
- Figure 9 : Perturbation du transport des charges dans des bandes d'états délocalisés.
- Figure 10a: Variation de la mobilité du pentacène, tétracène,  $\alpha$ -quaterthiophène(4T) et  $\alpha$ -sexithiophène(6T) en fonction de la température.
- Figure 10b : Variation de la mobilité du pentacène en fonction de l'inverse de la température.
- Figure 11: a) Schéma d'un photoconducteur de longueur L, de largeur W et d'épaisseur d ;  
b) Processus de photoexcitation intrinsèque et extrinsèque.
- Figure 12 : Variations de la photoconductivité en fonction du taux de photogénération.
- Figure 13 : Variation de la densité des porteurs libres et de la hauteur de la barrière de potentiel en fonction du taux de photogénération (pour différentes tailles de grains).
- Figure 14 : Diagramme de bandes au voisinage des joints de grains dans un semiconducteur polycristallin de type n dans l'obscurité (lignes continues) et sous illumination (lignes en pointillé), avec  $2W_d$  la largeur de déplétion.
- Figure 15 : Variation de la concentration excédentaire ( $n-n_0$ ) sous l'effet d'un taux de génération G.
- Figure 16 : Variation de la concentration excédentaire ( $n-n_0$ ) sous l'effet de la suppression du taux de génération G.
- Figure 17 : Exemple d'applications potentielles des phototransistors organiques :  
A) optoisolateurs ; B) commutateurs optiques ; C) détecteurs à réflexion ;  
D-E) circuits basiques et F) circuits en charge.
- Figure 18a : Schéma d'un transistor en géométrie « bottom contact » avec localisation du canal.
- Figure 18b : Schéma d'un transistor en géométrie « top contact » avec localisation du canal.
- Figure 18c : Schéma d'un transistor en géométrie « top contact » avec les paramètres

géométriques du canal :  $L$  la longueur du canal entre le drain et la source,  $W$  la largeur du canal,  $d$  l'épaisseur du semiconducteur et  $t$  l'épaisseur de l'isolant.

Figure 19a : Caractéristiques du transfert d'un transistor organique à effet de champ de type p montrant les différents paramètres en courant et en tension. La tension  $V_{on}$  est la tension d'allumage du transistor ; tension nécessaire pour que le composant puisse passer de l'état off à l'état on. Les paramètres  $\delta$  et  $S$  de la figure correspondent respectivement à la pente (qui permet le calcul de mobilité) et à l'inversion de la pente sous le seuil.

Figure 19b : Exemple de caractéristiques de sortie d'un transistor organique de type p.

---

## *Chapitre II : Réalisation d'oxydes conducteurs et transparents par IBS pour composants optoélectroniques organiques*

---

Figure 1 : Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite.

Figure 2 : Structure d'un mono-cristal de ZnO.

Figure 3 : Photo de notre appareillage de pulvérisation par faisceau d'ions (IBS).

Figure 4 : Géométrie de différents éléments de l'enceinte.

Figure 5 : Principe du couplage micro-onde pour générer le plasma.

Figure 6 : a)- Echantillon dans le sas ; b)- Echantillon dans l'enceinte pendant le dépôt.

Figure 7 : Méthode des quatre pointes de Valdès.

Figure 8 : Changement de la polarisation de la lumière.

Figure 9 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

Figure 10 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction du flux d'oxygène.

Figure 11 : Images DRX de films d'ITO obtenus à température ambiante avec différents flux d'oxygène.

Figure 12 : Images DRX de films d'ITO déposés pour différentes températures de substrat avec un flux d'oxygène de  $1\text{cm}^3/\text{min}$ .

Figure 13 : Images DRX de films d'ITO déposés pour différents flux d'oxygène avec une température du substrat de  $200^\circ\text{C}$ .

Figure 14 : Images AFM 3D de la surface de l'ITO obtenue :

- a) avec un flux d'oxygène de  $1\text{cm}^3/\text{min}$  et une température de substrat de  $200^\circ\text{C}$ ,
- b) sans flux d'oxygène et pour une température de substrat de  $200^\circ\text{C}$ .

Figure 15 : Variation de la résistance carrée  $R_c$  en fonction de l'épaisseur du film.

Figure 16 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs d'ITO sur verre.

Figure 17 : Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes épaisseurs d'ITO sur verre.

Figure 18 : a) Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs d'ITO sur verre

- b) coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs d'ITO sur verre.

Figure 19 : Variation de la résistance carrée  $R_c$  en fonction de l'épaisseur du film.

- Figure 20 : Spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de ZnO sur verre.
- Figure 21 : Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes épaisseurs de ZnO sur verre.
- Figure 22 : Images DRX de films de ZnO de 120nm déposés sur verre pour différentes températures de substrat.
- Figure 23 : Images DRX de films d'ITO (150nm) obtenus à 20°C et déposés sur:  
a) un substrat de verre, b) un film de ZnO (120nm) obtenu à 20°C,  
c) un film de ZnO (120nm) obtenu à 130°C et d) un film de ZnO (120nm) obtenu à 200°C.
- Figure 24 : Transmission de ITO/ZnO en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de ZnO.
- Figure 25 : Décomposition simplifiée du phénomène d'électroluminescence.
- Figure 26 : Procédé de dépôt à la tournette.
- Figure 27 : Procédé de dépôt par évaporation.
- Figure 28 : Schéma du support d'échantillons.
- Figure 29 : Masques pour le dépôt de la cathode.
- Figure 30 : La cellule de mesure et son étui étanche.
- Figure 31 : Banc de caractérisations optoélectroniques.
- Figure 32 : OLED à base de TPD et d'Alq3.
- Figure 33 : Schéma de bandes de la structure ITO/TPD/Alq3/Al.
- Figure 34a : Densité de courant en fonction de la tension pour la structure TPD(40nm)/Alq3(60nm)/Al avec différentes anodes (ITO(150 nm)/ ZnO(X nm)).
- Figure 34b : Luminance en fonction de la tension pour la structure TPD(40nm)/Alq3(60nm)/Al avec différentes anodes (ITO(150 nm)/ ZnO(X nm)).

---

### ***Chapitre III : Elaboration et caractérisation de composants phototransistors à base de pentacène***

---

- Figure 1 : Variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de la tournette pour un PMMA de concentration 7% en chlorobenzène.
- Figure 2a : Banc de caractérisations.
- Figure 2b : Dispositif sous éclairage avec un laser He-Ne.
- Figure 3 : Images AFM 2D (2 $\mu$ m x 2 $\mu$ m) pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) déposées sur verre.
- Figure 4 : Spectres de diffraction X pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) déposées sur verre ; a) en fonction de l'angle de diffraction, b) en fonction de la distance interplan.
- Figure 5 : a) Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 350nm–850nm.  
b) tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm).
- Figure 6 : Photoconducteur sous excitation lumineuse (illumination en top et en bottom) en géométrie « bottom contact ».
- Figure 7 : Photoconducteur sous excitation lumineuse (illumination en top et en bottom) en géométrie « top contact ».
- Figure 8 : Courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  pour un photoconducteur éclairé à 632nm en géométrie « bottom contact ».

- Figure 9 : Courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  pour un photoconducteur éclairé à 365nm en géométrie « bottom contact ».
- Figure 10 : Courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  pour un photoconducteur éclairé à 632nm en géométrie « top contact ».
- Figure 11 : Courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  pour un photoconducteur éclairé à 365nm en géométrie « top contact ».
- Figure 12 : Images AFM 2D ( $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ) pour un film de pentacène de 50nm déposé (a) sur verre et (b) sur ITO.
- Figure 13a : Réponses temporelles du photoconducteur sous illumination à 632nm pendant environ 60s pour différentes tensions de polarisation  $V_{ds}$  (-50V, -100V et -200V).
- Figure 13b : Réponses temporelles du photoconducteur sous illumination UV à 365nm pendant environ 60s pour différentes tensions de polarisation  $V_{ds}$  (-50V, -100V et -200V).
- Figure 14a : Transistor organique en géométrie « top contact » ( L : longueur du canal, W : largeur du canal, d : épaisseur du semiconducteur et t : épaisseur du polymère).
- Figure 14b : Représentation du  $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30\text{V}$  (ITO : 150nm, PMMA :  $1\mu\text{m}$  et pentacène : 50nm).
- Figure 15a : Images AFM 2D ( $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ) pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) déposées sur un substrat de PMMA ( $1\mu\text{m}$ )/ITO(150nm)/Verre.
- Figure 15b : Spectres XRD pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) déposées sur un substrat de PMMA ( $1\mu\text{m}$ )/ITO(150nm)/Verre.
- Figure 16a : Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  pour trois épaisseurs de film de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) à  $V_{ds} = -30\text{V}$ .
- Figure 16b : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  pour trois épaisseurs de film de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) à  $V_{ds} = -30\text{V}$ .
- Figure 17 : a) Masques utilisés pour réaliser le canal du semiconducteur ( $50\mu\text{m}$ ,  $100\mu\text{m}$  et  $250\mu\text{m}$ ), b) Image au microscope électronique à balayage d'un canal de  $250\mu\text{m}$ .
- Figure 18a : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  pour trois longueurs de canal ( $250\mu\text{m}$ ,  $100\mu\text{m}$  et  $50\mu\text{m}$ ) à  $V_{ds} = -30\text{V}$ .
- Figure 18b : Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  pour trois longueurs de canal ( $250\mu\text{m}$ ,  $100\mu\text{m}$  et  $50\mu\text{m}$ ) à  $V_{ds} = -30\text{V}$ .
- Figure 19 : a) Représentation de  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour différentes tensions de grille  $V_{gs}$  d'un transistor à base pentacène (50nm) avec  $1\mu\text{m}$  de PMMA et une longueur de canal de  $50\mu\text{m}$ .  
b) Représentation du  $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  pour différentes tensions de drain  $V_{ds}$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) avec  $1\mu\text{m}$  de PMMA et une longueur de canal de  $50\mu\text{m}$ .
- Figure 20a : Représentation de  $I_{ds} = f(V_{gs})$  pour  $V_{ds} = -5\text{V}$  et de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  pour  $V_{ds} = -30\text{V}$ .
- Figure 20b : Variation de la mobilité dans le régime linéaire et de saturation en fonction de la tension de grille  $V_{gs-max}$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) avec  $1\mu\text{m}$  de PMMA et une longueur de canal  $L = 50\mu\text{m}$ .
- Figure 21a : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant à  $V_{ds} = -30\text{V}$ .
- Figure 21b : Caractéristiques de transferts aller-retour  $V_{ds} = -30\text{V}$ .
- Figure 22 : Structure d'un transistor organique en « top contact » sous excitation lumineuse avec un laser He-Ne (632nm) ; la longueur et la largeur de canal sont respectivement de  $50\mu\text{m}$  et  $4\text{mm}$ .

- Figure 23a : Représentation de  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour  $V_{gs}=0V$  et  $V_{gs}=-10V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (632nm).
- Figure 23b : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (632nm).
- Figure 24 : Diagramme d'énergie de bandes illustrant la photoconductivité négative : modèle de centre de recombinaisons à deux pièges.
- Figure 25 : a) Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (632nm).  
b) Gain en photocourant du transistor à base de pentacène (50nm) en fonction de la tension de grille  $V_{gs}$  ( $V_{ds}=-30V$ ).
- Figure 26 : Structure d'un transistor organique en « top contact » sous excitation lumineuse UV (365nm) ; la longueur et la largeur de canal sont respectivement de 50 $\mu$ m et 4mm.
- Figure 27a : Représentation de  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour  $V_{gs}=0V$  et  $V_{gs}=-10V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (365nm).
- Figure 27b : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (365nm).
- Figure 27 : c) Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (365nm).  
d) Gain en photocourant du transistor à base de pentacène (50nm) en fonction de la tension de grille  $V_{gs}$  ( $V_{ds}=-30V$ ).
- Figure 28 : Sensibilité du transistor à base de pentacène (50nm) en fonction de la tension de grille  $V_{gs}$  ( $V_{ds}=-30V$ ).
- Figure 29 : Caractéristiques de transfert aller-retour d'un transistor sous illumination UV(365nm).
- Figure 30 : Structure d'un transistor organique sur PET en géométrie «top contact» sous excitation lumineuse UV (365nm) ; la longueur et la largeur de canal sont respectivement de 50 $\mu$ m et 4mm.
- Figure 31 : a) Représentation de  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour différentes tensions de grille d'un transistor à base de pentacène (50nm) réalisé sur substrat de PET (50 $\mu$ m).  
b) Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  pour  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) réalisé sur substrat de PET (50 $\mu$ m).
- Figure 31c : Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) réalisé sur un substrat de PET (50 $\mu$ m).
- Figure 32 : Différentes géométries de courbure du transistor :  $R_N$  correspond au transistor n'ayant pas subi de déformation,  $R_{//}$  et  $R_{\perp}$  correspondent respectivement au transistor ayant subi une déformation suivant la direction parallèle au flux de courant et suivant la direction perpendiculaire à la longueur du canal.
- Figure 33 : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  pour  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène réalisé sur substrat de PET (50 $\mu$ m), soumis à des déformations suivant la direction parallèle au flux de courant( $R_{//}$ ) et suivant la direction perpendiculaire à la longueur du canal ( $R_{\perp}$ ),  $R_N$  correspond à la caractéristique du transistor sans déformation. Une photo du transistor flexible réalisé sur substrat de PET (50 $\mu$ m) a été insérée.
- Figure 34 : a) Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité (avant et après irradiation UV) et sous excitation lumineuse (365nm) en continu pendant 24 heures.  
b) Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité (avant et après irradiation UV) et sous excitation lumineuse (365nm) en continu pendant 24 heures.

- Figure 35 : Images AFM 2D ( $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ ) pour des films de pentacène de 50nm déposés sur un substrat de PMMA( $1\mu\text{m}$ )/ITO( $150\text{nm}$ )/ verre a) avant irradiation, b) après 24 heures d'exposition aux UV et à l'air ambiant.
- Figure 36 : Diffractions par rayons X pour de films de pentacène de 50nm déposés sur un substrat de PMMA( $1\mu\text{m}$ )/ITO( $150\text{nm}$ )/ verre a) sans exposition aux UV et avec exposition aux UV pendant 24 heures. b) Image zoomée du pic correspondant u plan diffractant (001).
- Figure 37 : Spectres d'absorption de films de pentacène de 50nm déposés sur un substrat de PMMA( $1\mu\text{m}$ )/ITO( $150\text{nm}$ )/ verre sans exposition aux UV et avec exposition aux UV pendant 24 heures.
- Figure 38 : Réponse spectrale du simulateur AM1,5.
- Figure 39 : Structure d'un transistor organique en « top contact » sous illumination AM1.5 du côté du substrat.
- Figure 40a : Représentation de  $(-I_{\text{ds}})^{1/2} = f(V_{\text{gs}})$  à  $V_{\text{ds}} = -30\text{V}$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et pour différentes puissance lumineuses (de  $17\text{mW}/\text{cm}^2$  à  $96\text{mW}/\text{cm}^2$ ).
- Figure 40b : Représentation de  $\log(-I_{\text{ds}}) = f(V_{\text{gs}})$  à  $V_{\text{ds}} = -30\text{V}$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et pour différentes puissance lumineuses (de  $17\text{mW}/\text{cm}^2$  à  $96\text{mW}/\text{cm}^2$ ).
- Figure 40c : Gain en photocourant en fonction de  $V_{\text{gs}}$  pour différentes puissances lumineuses (de  $17\text{mW}/\text{cm}^2$  à  $96\text{mW}/\text{cm}^2$ ).
- Figure 40d : Photocourant en fonction de la puissance lumineuse (de  $17\text{mW}/\text{cm}^2$  à  $96\text{mW}/\text{cm}^2$ ) pour différentes tensions de grille (de  $V_{\text{gs}} = 10\text{V}$  à  $V_{\text{gs}} = -30\text{V}$ ).

#### **Chapitre IV : Premiers résultats sur les photocoupleurs « tout organiques »**

- Figure 1a : Structure du photocoupleur et circuit électrique équivalent.
- Figure 1b : Schéma du composant, vue de dessus du côté diode.
- Figure 2 : Banc de caractérisations.
- Figure 3 : Image du montage de la cellule de mesure reliée au Keithley 4200 SMU et à la source de tension TTI.
- Figure 4 : a) Structure du photocoupleur, b) Circuit électrique équivalent.
- Figure 5 : a) Spectre d'IPCE du pentacène (50nm) en fonction de la longueur d'onde (350-750nm).  
b) Spectre d'absorption du pentacène (50nm) en fonction de la longueur d'onde (350-750nm).
- Figure 6 : Spectre d'électroluminescence de l'Alq3.
- Figure 7 : Caractéristiques du courant total en fonction de la tension dans l'obscurité et sous différentes intensités lumineuses à 550nm (de  $50\text{cd}/\text{m}^2$  à  $5000\text{cd}/\text{m}^2$ ).
- Figure 8 : Réponses temporelles de la cellule photoconductrice avec une OLED verte ( $2500\text{cd}/\text{m}^2$ ) pour différentes tensions de polarisation (-25V, -50V, -100V et -200V).
- Figure 9a : Une unité de  $\alpha$ -NPB.
- Figure 9b : Une unité de BCP.
- Figure 9c: Structure de bandes de la structure ITO/ $\alpha$ -NPB/BCP/Alq3/Al.
- Figure 10a : Luminance en fonction de la tension appliquée à la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (Xnm)/BCP (20nm)/Alq3 (20nm)/Al.

- Figure 10b : Densité de courant en fonction de la tension appliquée à la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (Xnm)/BCP (20nm)/Alq3 (20nm)/Al.
- Figure 11a : Luminance en fonction de la tension appliquée à la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (Xnm)/Alq3 (20nm)/Al.
- Figure 11b : Densité de courant en fonction de la tension appliquée à la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (Xnm)/Alq3 (20nm)/Al.
- Figure 11c : Spectre d'électroluminescence à la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (Xnm)/Alq3 (20nm)/Al.
- Figure 11d : Caractéristiques J(V) et L(V) dans le cas de la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (15nm)/Alq3 (20nm)/Al.
- Figure 12 : Caractéristiques du courant total en fonction de la tension dans l'obscurité et sous différentes intensités lumineuses (de 50cd/m<sup>2</sup> à 450cd/m<sup>2</sup>) à 450nm.
- Figure 13 : Réponses temporelles de la cellule photoconductrice avec une OLED bleue (200cd/m<sup>2</sup>) pour différentes tensions de polarisation (-25V, -50V, -100V et -200V).
- Figure 14 : Réponses temporelles du photocoupleur sous éclairage à 550nm (avec une luminance de 2500cd/m<sup>2</sup>) et à 450nm (avec une luminance de 200cd/m<sup>2</sup>).
- Figure 15a : Caractéristiques de sortie  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour  $V_{gs} = -10V$ ,  $V_{gs} = -20V$  et  $V_{gs} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous illumination à 550nm.
- Figure 15b : Caractéristiques de transfert  $I_{ds} = f(V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous différentes luminances (de 50cd/m<sup>2</sup> à 5000cd/m<sup>2</sup>) à 550nm.
- Figure 15c : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous différentes luminances à 550nm (de 50cd/m<sup>2</sup> à 5000cd/m<sup>2</sup>).
- Figure 15d : Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  du photocoupleur testé dans l'obscurité et à 5000cd/m<sup>2</sup>.



## GLOSSAIRE

### Notations :

PET : PolyEthylène Téréphtalate

OLED : Organic Light Emitting Diode – Diode électroluminescence organique flexible

ITO : Indium Tin Oxide – Oxyde d'indium d'étain

ZnO : Zinc Oxide-Oxyde de Zinc

IBS : Ion Beam Sputtering – Pulvérisation par faisceau d'ions

CVD : Chemical Vapor Deposition – Dépôt chimique en phase vapeur

PLD : Pulse Laser Deposition – Dépôt par ablation laser

AFM : Atomic Force Microscope - Microscope à force atomique

ECR : Electron Cyclotron Resonance –source à résonance cyclotronique électronique

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital –Plus haute orbitale moléculaire occupée

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital -Plus basse orbitale moléculaire inoccupée

GB : Grain Boundary-Joint de grain

SCR : Space-Charge Region -Région de charges d'espaces

$R_c$  : Résistance Carrée

T : Transmission optique

$\rho$  : Résistivité

$\sigma$  : Conductivité

$\Delta\sigma$  : Photoconductivité

$\alpha$  : Coefficient d'absorption

$Ar^+$  : Ion Argon

$O^+$  : Ion Oxygène

$\eta$  : Rendement quantique

$P_{opt}$  : Puissance optique

$\phi$  : Densité de flux de photons

$E_G$  : Gap d'énergie (bande interdite)

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\tau$  : Durée de vie

g : Gain en photocourant

$L_m$  : Luminance de la diode

OTFT : Organic Thin Film Transistor – Transistor organique à films mince

L : Longueur du canal

W : Largeur du canal

S : La pente sous le seuil

$C_i$  : Capacité diélectrique

$\epsilon$  : Constante diélectrique

$E_F$  : Energie du niveau de Fermi

$E_B$  : Barrière de potentiel

$V_{FB}$  : Tension de bande plate

$N_A$  : Concentration des dopants accepteurs

n et p : Concentration des électrons et des trous

$\mu_n$  et  $\mu_p$  : Mobilité des électrons et des trous

$\Delta\mu$  : Accroissement de la mobilité

$V_{ds}$  : Tension drain-source

$V_{gs}$  : Tension grille-source

$V_{Th}$  : Tension de seuil

$I_{ds}$  : Courant de drain

$G_m$  : Transconductance

$I_{off}$  : Courant à l'état off du transistor

$I_{on}$  : Courant à l'état on du transistor

$I_{ph}$  : Photocourant

$I_{ds-obs}$  : Courant de drain dans l'obscurité

$I_{ds-illum}$  : Courant de drain sous illumination

G : Taux de photogénération

R : Taux de recombinaison

### Constantes et unités :

Å : Angström

$$\text{Å} = 1.10^{-10} \text{ m}$$

q : charge élémentaire

$$q = 1,6.10^{-19} \text{ C}$$

k : constante de Boltzmann

$$k = 1,38.10^{-23} \text{ J.}^\circ\text{K}^{-1} = 8,61.10^{-5} \text{ eV.}^\circ\text{K}^{-1}$$

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$$\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$$

h=constante de Planck

$$h \approx 6,626 \ 068 \ 96 \times 10^{-34} \text{ J.s.}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ eV}$$

$$1 \text{ Bar} = 10^5 \text{ Pascal}$$

$$1 \text{ Torr} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ Pascal}$$



## Introduction générale

Les récents développements en microélectronique et optoélectronique organiques, dont les débouchés et les nombreuses perspectives d'applications pratiques laissent envisager une véritable révolution, sont le fruit d'intenses travaux ; ces derniers stimulent de nouvelles recherches dans ce domaine de l'électronique organique maintenant reconnu comme une thématique majeure. Les perspectives de développement des composants organiques sont immenses dans des domaines aussi variés que l'agroalimentaire, l'environnement, l'automobile, la santé et la sécurité. Ces dernières années ce nouveau champ de recherche communément appelé « électronique plastique » a connu un progrès considérable, et les composants optoélectroniques organiques sur supports souples sont désormais au cœur des préoccupations des industriels. Cette nouvelle technologie incite à l'interdisciplinarité et réunit différentes disciplines (électronique, physique, chimie, biologie...). Ainsi, les semiconducteurs organiques sont en passe de s'imposer comme les matériaux clefs de l'électronique à faible coût et présentent des propriétés spécifiques qui sont inaccessibles aux semiconducteurs inorganiques : une grande souplesse mécanique pour permettre diverses ergonomies, leur réalisation sur des surfaces importantes avec des coûts réduits du fait d'une technologie simple à mettre en œuvre, qui peut avoir un caractère plus écologique. Au cours des dernières années, les travaux en laboratoire ont été orientés vers les principaux composants du domaine : diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), cellules photovoltaïques organiques (OPVs) et transistors organiques (OTFTs).

La commercialisation d'afficheurs et d'écrans couleurs de petites tailles et de faible consommation à base de diodes organiques électroluminescentes (intégrés dans les téléphones portables, les agendas électroniques, les appareils photos numériques et les autoradios) a démontré l'intérêt de la filière plastique. Outre le marché de l'affichage, les dispositifs électroluminescents organiques pour l'éclairage devraient aussi faire leur apparition. Un autre secteur d'intérêt est celui de la conversion de l'énergie solaire en électricité, par le biais de cellules solaires organiques. Les enjeux sont de tout premier ordre, sachant que la plupart de l'énergie que nous consommons aujourd'hui provient de ressources fossiles en voie d'épuisement. En ce qui concerne les transistors organiques, leurs applications sont nombreuses : les circuits logique/mémoire pour la réalisation d'étiquettes électroniques intelligentes de type RFID (Radio Frequency Identification), les circuits de commande pour

les écrans à matrice active, les capteurs de gaz et biologiques, les détecteurs optiques (phototransistors)... L'ensemble de ces applications nécessite que ces composants soient performants, tout en présentant une bonne stabilité et une durée de vie acceptable. Le challenge technologique qui doit être résolu au cours des prochaines années est la durée de vie de ces dispositifs car les matériaux organiques semiconducteurs sont sensibles à l'oxygène et à l'humidité.

Le laboratoire est impliqué dans la conception de composants optoélectroniques organiques depuis de nombreuses années. Un des points essentiels à améliorer concerne la qualité des interfaces qui conditionne, d'une part, l'injection/extraction des charges, et d'autre part, la diffusion/génération des impuretés (oxygène...) dans les couches actives. C'est pourquoi le laboratoire a développé des techniques de fabrication d'électrodes spécifiques : la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) de cibles d'oxydes métalliques pour la fabrication d'électrodes conductrices transparentes et la densification de couches métalliques par dépôt assisté par faisceau d'ions peuvent apporter de façon originale des solutions à ces problèmes.

L'objectif de ce travail consiste à réaliser des oxydes transparents et conducteurs fiables pour insertion dans des nouveaux composants optoélectroniques organiques et hybrides. Il s'agit d'évaluer de nouvelles structures électroniques dans le but d'améliorer les performances des composants actuels (OLED et OTFT). Ainsi, l'étude d'un photocoupleur « tout organique » associant une OLED avec un OTFT sera développée. Ce travail constitue les premières recherches autour des phototransistors organiques pour le laboratoire.

Le travail présenté ici est organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous nous proposons de faire des rappels sur les propriétés de semiconduction et les modes de transports dans les matériaux organiques. Puis, nous décrirons les principaux phénomènes mis en jeu lors de l'interaction lumière-matière. Pour terminer, nous présenterons les processus de photoconduction mis en jeu dans des dispositifs tels que les photoconducteurs étendus aux phototransistors.

Le deuxième chapitre vise à améliorer la cristallinité des oxydes transparents et conducteurs (ITO et ZnO) et par voie de conséquence leur conductivité. Pour obtenir cet état, deux traitements ont été envisagés : - Un traitement thermique du substrat pour activer le dépôt des adatoms, ce qui conduit à une densification de la couche déposée ; cependant, dans le cas où le dépôt doit être effectué sur une couche organique, la température du substrat doit être relativement basse, d'où la substitution d'une activation par faisceau d'ions à l'activation thermique, - Une modification de la couche d'ITO par un dépôt préliminaire d'une couche de

ZnO. Pour valider la qualité des électrodes ITO/ZnO et évaluer les modifications principalement électrique et structurale de la couche d'ITO, nous avons élaboré un composant OLED.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés photoélectriques de systèmes de type photoconducteurs/phototransistors organiques. Dans un premier temps, nous avons caractérisé et optimisé (par des mesures statiques et dynamiques en fonction de la tension appliquée aux électrodes) des cellules photoconductrices à base de pentacène pour deux longueurs d'ondes différentes (à 632nm et à 365nm). Dans un deuxième temps, nous avons élaboré et caractérisé des phototransistors organiques et étudié en particulier l'effet de la longueur d'onde et de la puissance lumineuse sur les propriétés électriques du transistor organique à base de pentacène.

Le dernier chapitre présente, d'une part, l'optimisation de différents couplages OLEDs (à 450nm et 550nm) avec une cellule photoconductrice à base de pentacène, et d'autre part, les premiers résultats obtenus avec un photocoupleur « tout organique » associant une OLED et un OTFT.



# **Chapitre I**

**Généralités et mise au point bibliographique sur la  
photoconductivité et sur les phototransistors organiques**



## I Quelques données sur la lumière :

C'est au Moyen-Age que des savants arabes ont mis en place la notion de lumière pour véhiculer l'information visuelle. De nombreux scientifiques ont marqué les siècles suivants par leurs découvertes relatives aux effets de la lumière :

1620 : René Descartes ; optique géométrique

1668-75 : Isaac Newton ; théorie corpusculaire de la lumière infrarouge et observation de franges d'interférences

1678 : Christian Huyghens ; concept ondulatoire de la lumière

1729 : Pierre Bouguer ; premières comparaisons d'intensité de sources de lumière

1801 : William Herschel ; découverte de l'infrarouge (IR)

1801 : Johann Wilhelm Ritten ; découverte de l'ultraviolet (UV)

1822 : Thomas Young et A. Fresnel ; théorie des ondes lumineuses périodiques

1839 : Antoine Becquerel ; première observation d'un effet photoélectrique

1864 : James Clerk Maxwell ; théorie électromagnétique des ondes lumineuses

1900 : Max Planck ; théorie de l'émission thermique du rayonnement, les quanta de la lumière

1905 : Albert Einstein ; théorie de l'émission photoélectrique, les photons.

Puis, l'avancée du XX<sup>e</sup> siècle et le développement de la dualité onde-corpuscule conduit De Broglie à associer à un corpuscule de masse  $m$ , une onde de longueur  $\lambda = h/mv$  où  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ). La lumière peut être considérée comme un phénomène ondulatoire et/ou corpusculaire (constitué de photons). Les ondes électromagnétiques sont en fait des phénomènes périodiques qui se propagent aussi bien dans un milieu matériel que dans le vide, elles sont constituées d'un champ magnétique et d'un champ électrique qui varient périodiquement dans le temps. Considérons un rayonnement dans le vide de longueur d'onde  $\lambda$ , la quantité spectrale est mesurée par la fréquence de l'onde  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide ( $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ). Dans tout autre milieu,

d'indice de réfraction  $n$  ( $n \geq 1$ ), la fréquence de la vibration est donnée par la relation :  $\nu = \frac{v}{\lambda}$

où  $v$  est la vitesse de l'onde électromagnétique dans le milieu (elle est toujours inférieure ou

égale à la vitesse de la lumière  $c$  et définie par la relation  $v = \frac{c}{n}$ ). Les travaux de Planck et d'Einstein ont conduit à admettre que l'énergie transportée par la lumière est quantifiée, ainsi chaque photon est porteur d'une énergie  $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$  ; lorsque la longueur d'onde augmente, l'énergie des photons diminue.

Par ailleurs, l'œil humain perçoit la lumière de longueurs d'ondes différentes en l'associant à des couleurs différentes, ceci est limité à une gamme de longueurs d'ondes dite visible (entre 400nm et 800nm). En dehors de cette gamme de longueurs, l'œil est insensible au rayonnement électromagnétique et ainsi il n'a pas la perception du rayonnement ultraviolet (UV) inférieur à 400 nm, ni du rayonnement infrarouge (IR) supérieur à 800nm (figure 1).

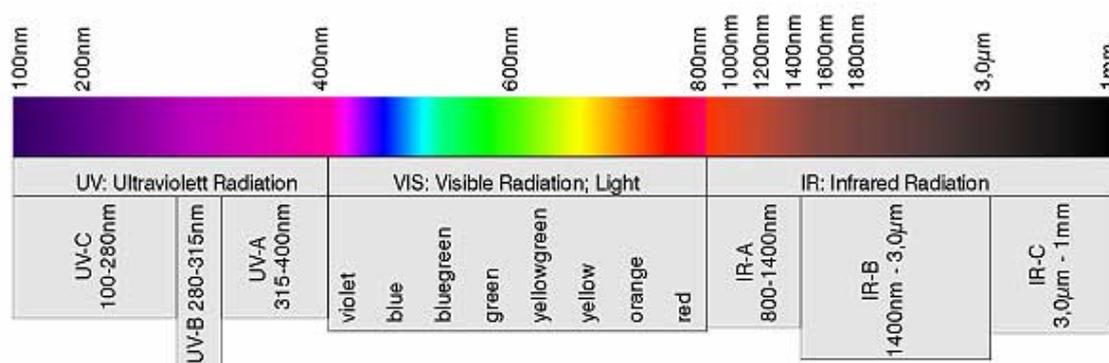


Figure 1 : Gammes de longueurs d'ondes d'un rayonnement électromagnétique<sup>[1]</sup>.

Dans ce chapitre, nous allons donner quelques généralités sur les polymères et rappeler le caractère semiconducteur et les modes de transports dans les matériaux organiques. Puis, nous décrirons les principaux phénomènes mis en jeu lors de l'interaction lumière-matière. Pour terminer, nous nous intéresserons aux processus de photoconduction mis en jeu dans des dispositifs tels que les photoconducteurs étendus aux phototransistors.

## II Les matériaux organiques conjugués et les phénomènes physiques à l'échelle de la molécule :<sup>[2]</sup>

### II.1 Les polymères et les petites molécules conjugués :

La propriété de conduction électronique des polymères conjugués a été découverte par Mc Diarmid, Shirakawa et Heeger dans les années 70 et ce n'est qu'en 2000 qu'ils ont obtenu le prix Nobel de chimie pour leurs travaux sur le polyacétylène. Les polymères sont des matériaux constitués essentiellement d'enchaînements macromoléculaires organiques ; ces

matériaux peuvent être obtenus par synthèse ou par transformation de produits naturels. Les macromolécules réunissent un grand nombre d'unités monomères, associées sous forme de chaînes (figure 2)<sup>[3]</sup>, leur particularité est l'alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone. De façon générale, les polymères présentent une conduction intrinsèque de type p, le fait d'ajouter ou d'enlever une unité monomère ne modifie pas de façon significative leurs propriétés.

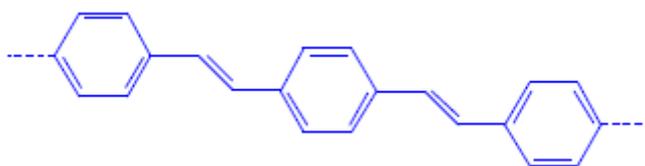


Figure 2 : Exemple de polymère conducteur, le PPV (poly-phényl vinylène).

Les polymères sont élaborés à partir d'un ou deux types de monomères (copolymères) ; lorsque les composés sont formés de quelques unités monomères, ils sont appelés oligomères. Ils ont souvent une bonne stabilité thermique et ils peuvent être conditionnés sous multiples formes, notamment en couches minces, sur tout type de substrat : verre, métal et même plastique. De ce fait, on peut obtenir des dispositifs souples à partir de procédés de dépôt conventionnel comme le dépôt à la tournette (ou « spin-coating ») ; le choix du solvant et de la concentration du polymère sont des critères importants pour garantir les bonnes propriétés mécaniques de la couche. Mais dans le cas où l'on veut des procédés d'élaboration grande surface, on utilise des technologies issues de l'industrie de l'imprimerie<sup>[4,5,6]</sup>, tels que l'impression par jet d'encre ou de motifs, par tamponnage, par sérigraphie, en continu, sur des substrats souples pouvant défiler sur des rouleaux : ainsi des centaines de mètres de circuit peuvent être produits en des temps très courts, de l'ordre de quelques minutes.

L'autre type de matériau organique considéré pour cette étude est ce que l'on appelle les petites molécules (de faible poids moléculaire), parfois plus ordonnées que les polymères, si bien que les mobilités des charges peuvent y être plus élevées. Cette deuxième classe de matériau est généralement déposée par évaporation sous vide (typiquement sous un vide de  $10^{-6}$  mbar) ; les températures d'évaporation sont relativement faibles et n'entraînent pas de dégradation des matériaux. Cette technique permet alors de déposer des films minces à basse température, ce qui est primordial dans le cas où l'on envisage de réaliser des composants sur substrats plastiques. Dans le cas de petites molécules, on distingue :

- d'une part, les molécules dites « tout organiques » (TPD, C<sub>60</sub>, pentacène...), ces molécules forment facilement des solides polycristallins pour lesquels la mobilité des charges peut être supérieure à 1cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, en particulier dans le cas de la molécule de pentacène (figure 3a),

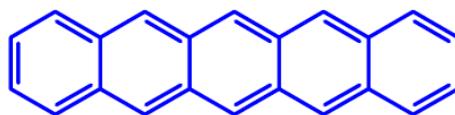


Figure 3a: Unité moléculaire du Pentacène (la molécule est constituée de cinq petits cycles benzéniques : C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>)<sup>[3]</sup>.

- et d'autre part, des molécules formant des complexes organo-métalliques (« ligands » associés à un atome de métal par liaison ionique le plus souvent) comme le Bebq2, le Mgmq2, l'Alq3 (tris(8-hydroxyquinolate) d'Aluminium),... Ces petites molécules ont des mobilités de porteurs de charges beaucoup plus faibles, de l'ordre de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> en raison de leur faible cristallinité. Toutefois, l'Alq3 (figure 3b) fait partie des matériaux organiques les plus utilisés dans la réalisation de composants OLEDs ; l'Alq3 peut être employé comme couche émettrice (émission dans le vert) ou comme couche de transport d'électrons.

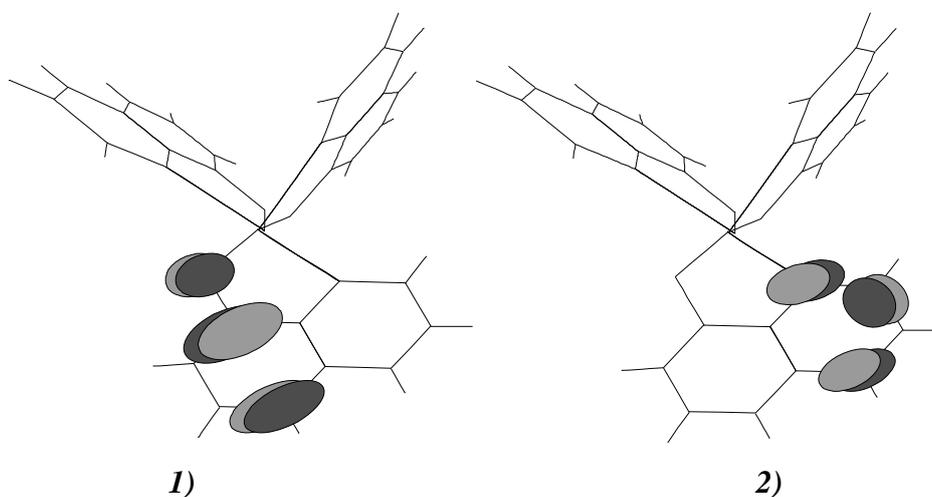


Figure 3b : Localisation sur une molécule d'Alq<sub>3</sub> selon Burrows et al.<sup>[7]</sup> :

- 1) des orbitales liantes sur le groupement phénoxyde (états HOMO)
- 2) des orbitales antiliantes sur le groupement pyridyl (états LUMO)

Le pentacène et l'Alq3 ont été respectivement choisis comme matériaux modèles dans la réalisations de transistors organiques et des OLEDs au cours des travaux menés pour cette thèse.

Les polymères conjugués aussi bien que les petites molécules ont des fonctions chimiques qui peuvent être associées à un type de transport électronique bien particulier. Comme par exemple dans le cas des composants OLEDs, les semi-conducteurs organiques se répartissent généralement en cinq catégories (figure 4) que l'on nomme :

- Couches d'injection de trous (Hole Injecting Layers - HIL)
- Couches transporteurs de trous (Hole Transport Layers - HTL)
- Couches émettrices (Emitting Layers - EML)
- Couches transporteurs d'électrons (Electron Transport Layers - ETL)
- Couches d'injection d'électrons (Electron Injecting Layers - EIL)

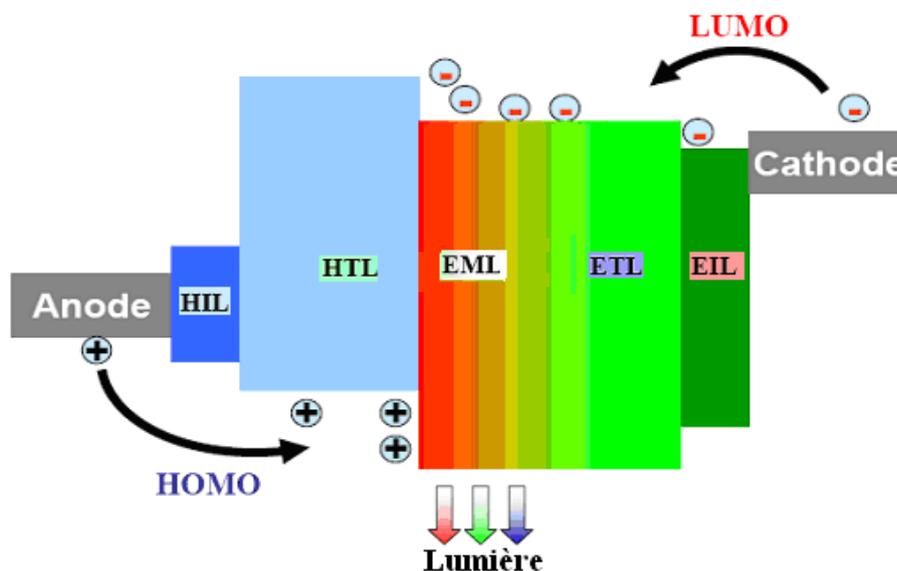


Figure 4 : Schéma représentant les différentes couches d'injection et de transport des porteurs de charge dans une OLED.

Les HILs, comme leurs noms l'indiquent, facilitent l'injection des trous de l'anode vers la couche HTL. Le niveau HOMO de ces matériaux doit être très proche du travail de sortie de l'anode, et leur conductivité doit être importante. Les molécules couramment employées sont le CuPc (Phtalocyanine de cuivre), les molécules en forme d'étoile et le PEDOT-PSS (Polyéthylène dioxythiophène dopé par le polystyrène sulfonate).

Les matériaux HTL existent sous différentes formes, comme les dérivés des biphenyl diaminés, les molécules amorphes starbust, les molécules Spiro-linked et les miscelles. Les plus connus de ces matériaux sont le  $\alpha$ -NPB (4,4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl), le TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine), le PVK (Polyvinyle carbazole) et le Pentacène (Pn). Certains HTLs peuvent servir de matériau émissif à condition qu'ils puissent générer des excitons. Parallèlement, les

ETLs offrent des propriétés similaires à leurs homologues pour les trous, comme par exemple le PPV (poly-phényl vinylène).

Le matériau d'école des ETLs est l'Alq3 (tris(8-hydroxyquinolate) d'Aluminium) émettant dans le vert et servant aux transports des électrons. Outre ces grandes classes de matériaux, il existe des matériaux dit bloqueurs d'électrons (niveau LUMO très peu énergétique) ou bloqueurs de trous (niveau HOMO très énergétique). Par exemple, le BCP (Bathocuproïne) permet de confiner les trous à son interface avec la couche émettrice ; le but est d'obtenir plus de recombinaisons, donc un meilleur rendement.

Les trois principaux types de matériaux cités précédemment, à savoir HIL, HTL et ETL peuvent être dopés. En effet, en dopant un matériau, il est possible d'accroître sa conductivité et ainsi, en choisissant judicieusement les couches dopées, on peut améliorer la balance de charge et donc l'efficacité des diodes<sup>[8,9]</sup>.

## II.2 Origine du caractère semiconducteur dans les organiques :

Le caractère semiconducteur d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire à l'alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone le long de la chaîne. Chaque carbone d'un système conjugué a trois voisins avec lesquels il forme trois liaisons  $\sigma$  correspondant à une hybridation  $sp^2$  de l'atome de carbone (par exemple les trois orbitales atomiques  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$  se mélangent pour former trois orbitales hybrides équivalentes). Les trois orbitales hybrides ont leur axe dans un même plan ; la quatrième orbitale de valence du carbone  $2p_z$  est perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$  et le recouvrement latéral de deux orbitales atomiques  $2p_z$  voisines, doublement liées, donne alors naissance à une liaison  $\pi$  (comme illustré sur la figure 5).

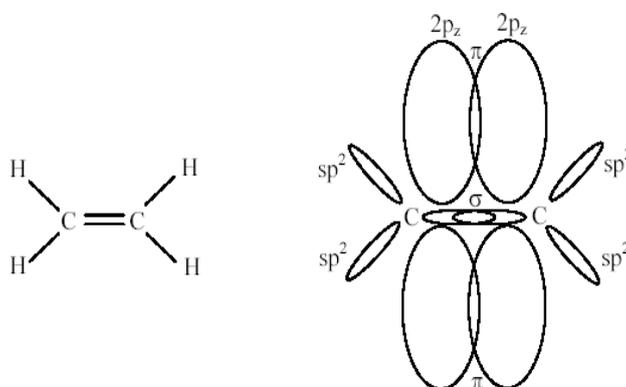


Figure 5 : Exemple de représentation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  de la molécule d'éthylène ( $C_2H_4$ ).

Un système conjugué est alors défini comme un ensemble d'atomes qui a des orbitales p qui se recouvrent latéralement. Ainsi, un électron (situé sur une orbitale atomique  $p_z$ ) peut passer librement d'un atome de carbone à un autre, il est donc délocalisé le long de la chaîne des atomes de carbone et par conséquent un système d'orbitales  $\pi$  délocalisées se crée le long de cette chaîne, à condition que les atomes voisins eux aussi possèdent une orbitale  $p_z$  (c'est le cas par exemple du benzène (figure 6a) et des polyacènes formés de 1, 2, 3, 4 ou 5 cycles de benzène (figure 6b) ) ; c'est le caractère non saturé de ces liaisons délocalisées qui génère une semiconduction dans les matériaux organiques.

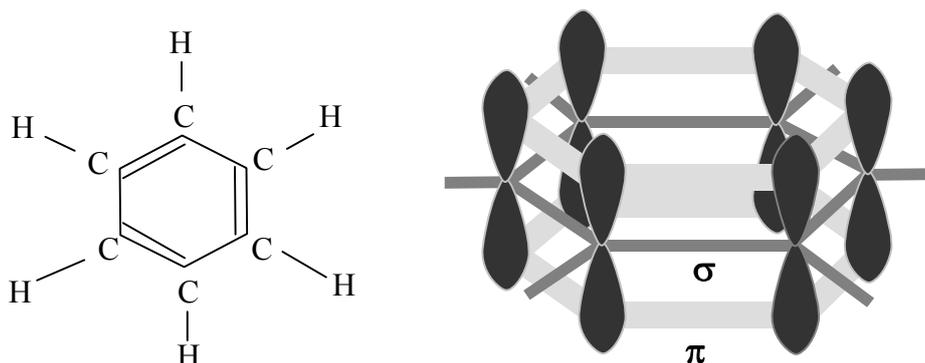


Figure 6a : Liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  dans un groupement benzénique.

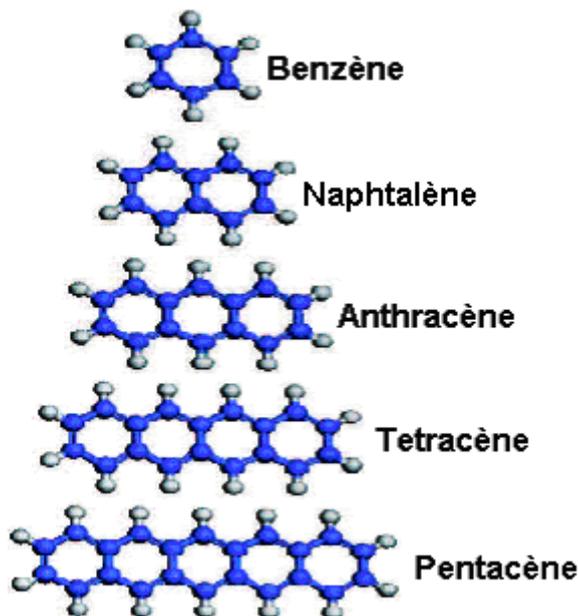


Figure 6b : Structure moléculaire des cinq premiers acènes<sup>[10]</sup>.

### **II.3 Structure électronique et de bandes des solides moléculaires:**

Lorsque les atomes se rapprochent suffisamment et que leurs orbitales interagissent, deux fonctions d'ondes entrent en interaction, l'une associée à une augmentation d'énergie (états antiliants) et l'autre correspondant à un abaissement d'énergie (états liants). Ainsi, l'interaction de  $n$  atomes produira  $n$  niveaux d'énergie très peu espacés, dont certains seront liants et d'autres antiliants (l'ensemble est appelé une bande). Dans un métal, la bande sera à moitié remplie, les niveaux d'énergie de la moitié la plus stable étant doublement occupés, ceux de la moitié supérieure, la moins stable, étant vides ; ceci n'est vrai qu'au zéro absolu. Aux autres températures, à cause de la grande proximité des niveaux d'énergies, un grand nombre de niveaux sont à demi remplis et la séparation est en réalité plutôt floue. Le niveau plein de plus haute énergie est appelé niveau de Fermi.

Dans les polymères, les entités moléculaires sont liées entre elles par des liaisons fortes alors que dans le cas des composés moléculaires, la cohésion des films est assurée par les seules forces de Van der Waals qui lient les molécules entre elles. Finalement, plus les distances intermoléculaires sont grandes (liaison faible de type Van der Waals), plus les électrons des deux entités moléculaires interagissent faiblement, et moins les niveaux dégénérés, auxquels appartiennent initialement (en l'absence d'interaction) les électrons de valence, sont déplacés : il en résulte que les bandes obtenues dans le solide moléculaire sont étroites, et ceci, d'autant plus que ces interactions intermoléculaires sont faibles. La structure électronique de ces composés moléculaires peut être présentée par la figure 7 (proposée par Ishii et al.)<sup>[11]</sup> : le puits de potentiel effectif d'un électron est formé par des noyaux atomiques et d'autres électrons. Les puits de noyaux sont fusionnés dans la partie supérieure pour former un puits plus large de la molécule. Or, les orbitales atomiques profondes sont toujours localisées dans le puits de potentiel atomique alors que les orbitales atomiques supérieures interagissent l'une sur l'autre afin de former des orbitales moléculaires délocalisées qui constituent les bandes HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) du solide moléculaire.

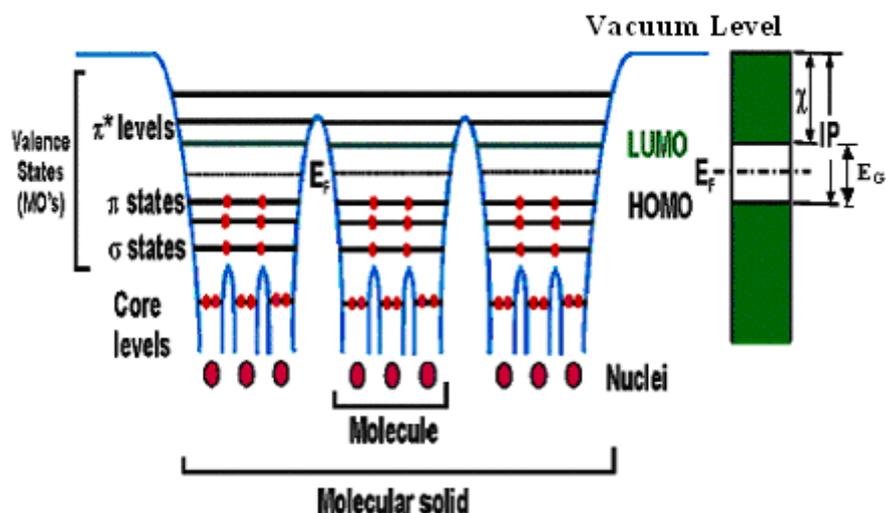


Figure 7 : Structure électronique d'un solide organique représenté par des puits de potentiel.

Dans le cas de la molécule d'Alq<sub>3</sub>, des calculs<sup>[7]</sup> ont montré que les transitions  $\pi$  et  $\pi^*$  sont localisées sur les ligands quinolates : les orbitales  $\pi$  pleines (orbitales HOMO) sont situées sur le groupement phénoxyde du ligand alors que les orbitales  $\pi^*$  inoccupées (orbitales LUMO) sont situées sur le groupement pyridine du ligand (figure 3b). Les auteurs ont observé expérimentalement que les spectres d'absorption optique de l'Alq<sub>3</sub> déposé par évaporation sous vide (état solide) et en solution (Alq<sub>3</sub> dilué dans le DMF) sont pratiquement identiques ; cela démontre la faible intensité des interactions intermoléculaires de type Van der Waals pour produire un éclatement en bandes (même étroites) des niveaux moléculaires discrets. Finalement, les niveaux HOMO et LUMO des molécules individuelles sont élargies par les faibles interactions avec les molécules voisines ; ce qui correspond à des largeurs de bandes très étroites dans le cas des solides moléculaires (typiquement inférieures à 0,1eV).

Lorsque l'on considère un solide organique réel, il faut tenir compte des contributions électroniques qui peuvent apparaître, telles que :

- l'effet du couplage charges électroniques-réseau (vibration) conduisant aux quasi-particules de type polarons ou bipolarons,
- l'effet des défauts topologiques : solitons,
- l'effet des défauts structuraux (liaisons pendantes ...),
- et l'effet dû au désordre géométrique sur la localisation des charges.

La résultante de ces effets conduit à un schéma de bandes plus complexe<sup>[2]</sup> (que précédemment) auquel correspondent des niveaux électroniques associés aux processus de transport (par saut, par effet tunnel...).

Dans le cas du couplage charges–réseau, les charges supplémentaires (électrons ou trous) peuvent être introduites de différentes manières notamment lors :

- du dopage électrique par transfert de charges d'un dopant de type donneur ou accepteur vers le solide organique,
- du dopage par effet de champ : polarisation de la grille d'un transistor qui induit par influence électrique un dopage de type n ou p,
- ou de l'injection bipolaire de charges (électrons à la cathode et trous à l'anode).

Il est à noter que le dopage peut s'effectuer par la présence d'impuretés ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O...$ ). Des travaux<sup>[12, 13, 14, 15]</sup> ont montré, dans le cas du pentacène, que l'incorporation de molécules d' $O_2$  améliore le courant dans le canal du transistor : l'oxygène prend un électron à la molécule du pentacène et donne naissance à une charge positive supplémentaire. Par contre, la dégradation des performances du transistor à base de pentacène a été attribuée<sup>[12, 13, 16]</sup> au piégeage des charges aux joints de grains par les molécules de l'eau. Ainsi, la valeur de la densité de courant des porteurs majoritaires (par exemple les trous) est variable dans le temps et elle dépend du nombre de molécules présentes dans le pentacène<sup>[16]</sup> :

$$J(t) = e\mu_p p(t)E \quad (I-1.1)$$

où  $\mu_p$  est la mobilité des trous et  $p(t)$  représente la densité totale des porteurs de charges et se décompose de la façon suivante :

$$p(t) = p_{inj} + p_{dop} + p_{trap} \quad (I-1.2)$$

où  $P_{inj}$  représente la densité des trous injectés à partir de l'électrode,  $P_{dop}$  correspond à la densité des trous due aux différents types de dopage et  $P_{trap}$  est la densité des pièges.

#### II.4 Processus optiques à l'échelle moléculaire : notion d'excitons<sup>[2]</sup>

De façon très générale, un exciton peut être défini comme une excitation élémentaire d'un système. On considère ainsi que l'excitation d'un électron de la bande de valence génère un système excité électron-trou et qu'en réalité, différents types d'interactions peuvent intervenir au sein de cette quasi-particule ou lors de son déplacement : interactions coulombiennes entre la paire électron-trou... De la même manière, on peut considérer qu'un électron et un défaut chargé positivement sont liés par une force électrostatique dans un solide, ils peuvent s'attirer pour former un état lié associé à une quasi-particule appelée exciton.

Selon la nature du solide, l'excitation et les paires électrons-trous générés peuvent en fait rester localisés ou non sur une molécule : dans un cas (figure 8a), on obtient un exciton de

Frenkel (cas des petites molécules) ; si l'électron et le trou sont séparés en moyenne par plusieurs molécules (figure 8b), on obtient un exciton de Wannier (cas des polymères) et entre ces deux types d'excitons, on peut considérer le cas intermédiaire de l'exciton à transfert de charges (figure 8c) pour lequel l'électron et le trou occupent des molécules adjacentes.

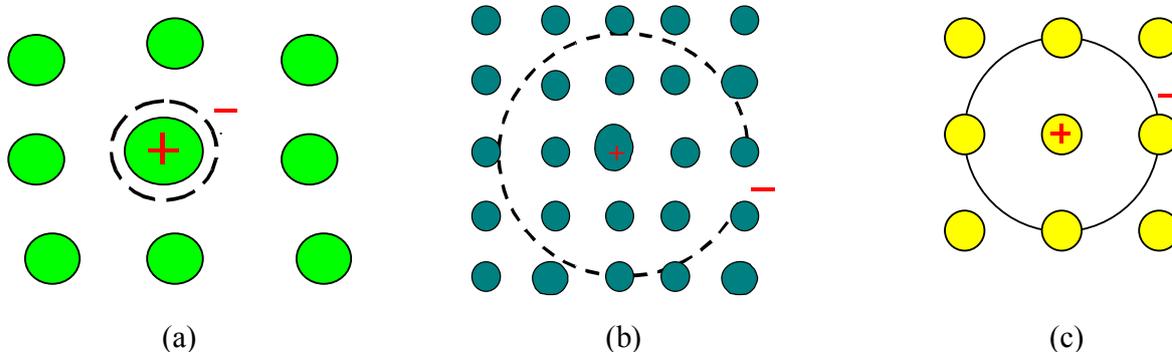
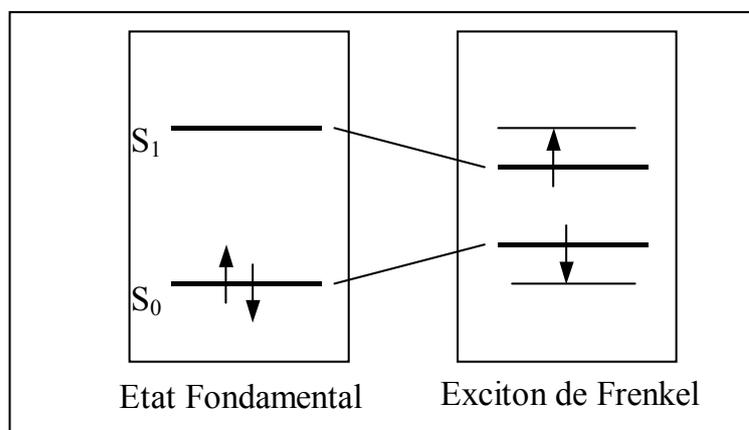


Figure 8 : (a) exciton de Frenkel) (b) exciton de Wannier (c) exciton de transfert de charges.

Dans le cas des semiconducteurs à larges bandes permises pour lesquels la permittivité et la mobilité sont grandes, seules de faibles énergies de liaison peuvent apparaître, représentatives des excitons de Wannier. Inversement, dans les petites molécules, la permittivité est assez faible tout comme la mobilité, l'énergie d'interaction électrons-trous devient grande et leur distance petite ; l'exciton reste localisé sur une molécule et correspond à un exciton de Frenkel. Le schéma énergétique correspondant est donné sur la figure ci-après : il représente un état excité pour un état moléculaire avec des niveaux discrets. Dans ce cas, les niveaux d'énergies des excitons sont situés dans le gap (comme les polarons) et les déplacements des excitons sont liés aux interactions dipolaires avec le réseau à l'échelle de la nanostructure.



### III Transport des charges dans les semiconducteur organiques :

Nous rappelons que les semiconducteurs inorganiques sont caractérisés par leur forte liaison covalente ou ionique entre les atomes et leurs bandes d'énergies délocalisées et séparées par une bande interdite. C'est sensiblement le cas des matériaux organiques monocristallins, où les mécanismes de transport sont limités par la diffusion des porteurs de charges, due aux vibrations thermiques du réseau. Dans un semi-conducteur intrinsèque, la mobilité des porteurs de charges diminue avec la température, ceci est dû au fait que cette dernière peut perturber la régularité du réseau et ainsi entraver le mouvement des charges comme schématisé sur la figure 9.

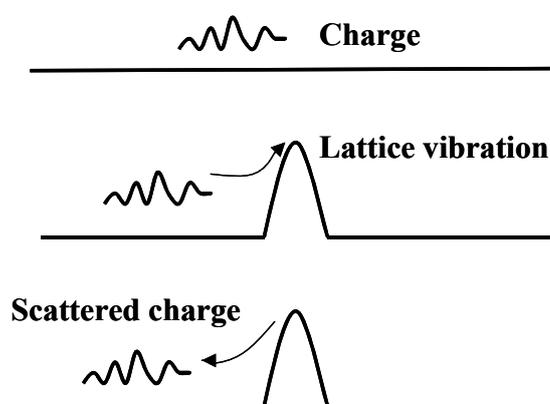


Figure 9 : Perturbation du transport des charges dans des bandes d'états délocalisés<sup>[17]</sup>.

Les semiconducteurs monocristallins sont bien ordonnés et leur mobilité est très supérieure à  $1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à condition que le libre parcours moyen soit supérieur aux distances intermoléculaires. L'expression générale de la mobilité dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré est de la forme  $\mu=q\langle\tau\rangle/m^*$ <sup>[2]</sup> et lorsque les collisions ont lieu sur le réseau (collisions isotropes avec les phonons), la théorie montre que la mobilité des porteurs diminue quand la température augmente. Ce type de comportement a été obtenu dans le cas de matériaux organiques monocristallins<sup>[18]</sup> (figure 10a) ; par exemple, la mobilité du pentacène monocristallin passe de  $10^3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour une température de 10K à  $2,5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour une température de 300K. Il est donc raisonnable d'envisager que le transport observé se fasse dans des bandes d'états délocalisés.

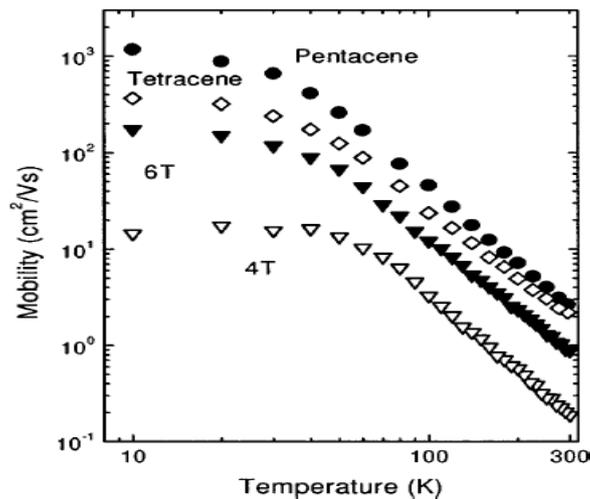


Figure 10a: Variation de la mobilité du pentacène, tétracène,  $\alpha$ -quaterthiophène(4T) et  $\alpha$ -sexithiophène(6T) en fonction de la température<sup>[18]</sup>.

Si l'on se place maintenant dans le cas des systèmes à bandes permises étroites (cas des petites molécules), comme nous l'avons déjà souligné, les solides moléculaires présentent des bandes étroites du fait que les liaisons intermoléculaires ont lieu par l'intermédiaire de liaisons faibles de type Van der Waals. L'expérience montre que la mobilité dans les matériaux organiques désordonnés est typiquement de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-2}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , ainsi le transport des charges ne s'effectue plus vers des états délocalisés comme vu précédemment mais plutôt par l'intermédiaire de niveaux localisés à l'intérieur du gap. Plusieurs modèles de transport ont été présentés<sup>[2]</sup> pour expliquer les différents types de conduction (par polaron, au moyen de pièges : impuretés, défauts de conjugaison, liaisons pendantes, ...) qui peuvent exister dans les semiconducteurs organiques. Le mouvement des porteurs de charges vers des états localisés est typiquement décrit par des mécanismes de transport par saut assistés par phonon<sup>[19]</sup>. Les mobilités associées à ce type de transport conduisent à des relations qui sont thermiquement activées:  $\mu = \mu_0 \exp(-U/kT)$  où  $U$  représente la barrière d'énergie qui sépare les états localisés. Pour illustrer ce comportement, nous avons donné sur la figure 10b l'évolution de la mobilité en fonction de l'inverse de la température dans le cas d'un transistor à base de pentacène : la mobilité augmente avec la température et dépend de la densité de charge. Par ailleurs la conductivité dans les états localisés suit alors la forme de la mobilité thermiquement activée :  $\sigma = \sigma_0 \exp(-U/kT)$  où  $U$  est l'énergie qui sépare, soit deux niveaux adjacents (ou non pour le VRH) dans les queues de bandes d'états localisés (modèle de Mott), soit deux pièges adjacents (cas d'un système présentant de nombreux défauts et introduisant

des niveaux localisés profonds dans le gap : modèle de Kao), U peut encore correspondre à un mécanisme de transport par polarons (modèle de Emin).

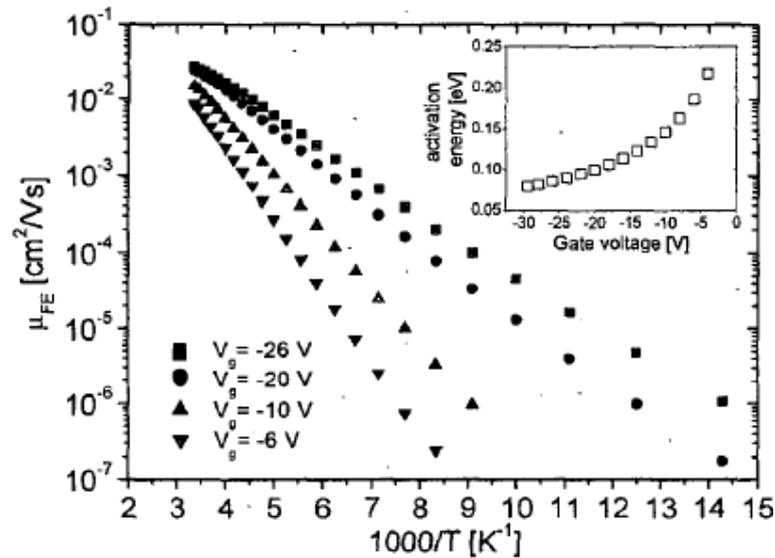


Figure 10b : Variation de la mobilité du pentacène en fonction de l'inverse de la température<sup>[20]</sup>.

#### IV Composants pour l'optoélectronique organique : de la cellule photoconductrice au phototransistor

##### IV.1 Généralités sur la photodétection :

Les détecteurs de rayonnement sont des convertisseurs d'information, c'est à dire d'énergie. Un photodétecteur absorbe un signal optique et le transforme en un signal thermique, mécanique ou dans la majorité des cas en un signal électrique. On ne considérera que ce dernier cas pour lequel on peut distinguer principalement deux types de photodétecteurs : les photodétecteurs passifs qui génèrent un signal électrique sans l'aide d'une source d'énergie auxiliaire comme les cellules photovoltaïques et les photodétecteurs actifs qui nécessitent une tension de polarisation comme les photoconducteurs, les photodiodes et les phototransistors... Le phénomène photoélectrique est dû au changement d'état des électrons du matériau photosensible suite à l'absorption des photons ; pour que ce processus ait lieu, il faut que l'énergie des photons soit supérieure au gap du matériau. De façon générale, les processus photoélectriques correspondent aux processus engendrés par l'absorption ou l'émission d'un rayonnement par la matière. Différents effets peuvent être produits dans les solides, comme la photoémission (sortie de l'électron hors du matériau photosensible), la photoconduction (électrons libérés à l'intérieur du matériau) ou l'effet

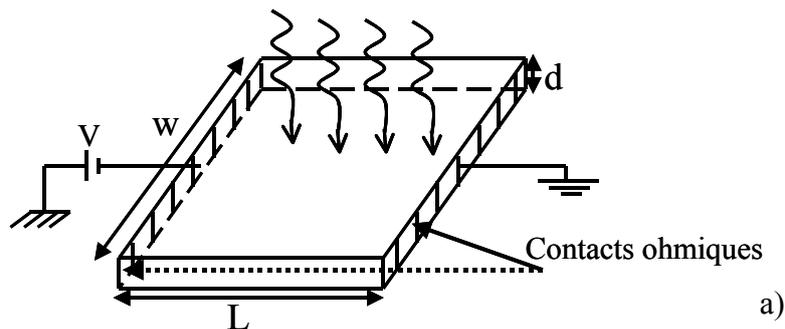
photovoltaïque (électrons libérés à proximité d'une barrière de potentiel et génération d'une tension).

En outre, dans le fonctionnement des photodétecteurs, différents phénomènes sont à prendre en compte comme la génération des porteurs de charges par absorption de la lumière incidente, les recombinaisons électron-trou, la séparation des charges, le transport des charges et la collection des charges aux électrodes...

Dans le paragraphe suivant, nous ne nous intéressons pas à l'émission de la lumière, mais au phénomène de conduction induite par un rayonnement, la photoconduction.

#### IV.2 Principe d'une cellule photoconductrice et définition de la photoconductivité :

De façon pratique, pour obtenir une cellule photoconductrice, on insère un semiconducteur photosensible entre deux électrodes (normales à la face irradiée) sur lesquelles on applique une différence de potentiel  $V$  (figure 11a). Quand la surface du photoconducteur est éclairée par des photons d'énergie suffisante, la densité des charges libres augmente, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité. Cet effet photoélectrique induit, d'une part, des transition intrinsèques de la bande de valence à la bande de conduction, et d'autre part, des transitions extrinsèques à travers des bandes intermédiaires : comme illustré sur la figure 11b, les photons font passer des électrons depuis des états localisés dans la bande interdite jusqu'à la bande de conduction ou des électrons de la bande de valence à des niveaux accepteurs du gap où les électrons se font piéger ; les trous sont alors générés dans la bande de valence.



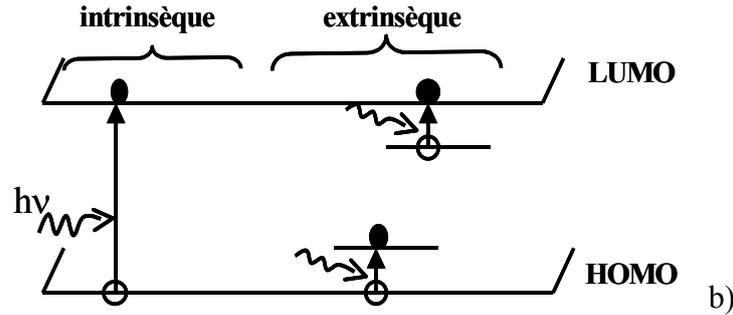


Figure 11: a)- Schéma d'un photoconducteur de longueur  $L$ , de largeur  $W$  et d'épaisseur  $d$  ;  
 b)- Processus de photoexcitation intrinsèque et extrinsèque<sup>[21]</sup>.

Pour expliquer le phénomène de photoconductivité, nous avons présenté un descriptif analytique de ce processus<sup>[22]</sup> :

En l'absence d'éclairement, la conductivité électrique du semiconducteur est donnée par la relation :

$$\sigma_0 = qn_0\mu_{n0} + qp_0\mu_{p0} \quad (\text{I-2.1})$$

où  $\mu_{n0}$  et  $\mu_{p0}$  représentent respectivement la mobilité des électrons et des trous, et  $n_0$  et  $p_0$  sont les densités des électrons et des trous.

Pour simplifier les écritures, considérons un semiconducteur dont le transport n'est assuré que par un seul type de porteurs, les électrons par exemple, si bien que dans le noir, on a  $\sigma_0 = qn_0\mu_{n0}$ .

En tenant compte du fait qu'une photoexcitation peut modifier à la fois la densité électronique de  $\Delta n$  et la mobilité de  $\Delta\mu_n$ , la conductivité sous l'effet de la lumière devient :

$$\sigma_0 + \Delta\sigma = q(n_0 + \Delta n)(\mu_{n0} + \Delta\mu_n) \quad (\text{I-2.2})$$

avec 
$$\Delta\sigma = q\mu_{n0}\Delta n + q(n_0 + \Delta n)\Delta\mu_n \quad (\text{I-2.3})$$

En introduisant le taux de génération  $G$  tel que  $G = \frac{\Delta n}{\tau_n}$ , avec  $\tau_n$  durée de vie des électrons, on

a : 
$$\Delta\sigma = q\mu_{n0}G\tau_n + q(n_0 + \Delta n)\Delta\mu_n \quad (\text{I-2.4})$$

En toute rigueur, on doit tenir compte du fait que  $\tau_n$  peut être dépendante du taux de photoexcitation  $G$ , si bien que trois effets peuvent se produire :

- Fort accroissement de la densité de porteurs avec une durée de vie constante :

$$\Delta\sigma = q\mu_{n0}G\tau_n \quad (\text{I-2.5})$$

la photoconductivité est alors proportionnelle à G, ce qui donne une représentation linéaire avec une pente de 1 dans une représentation log-log.

De plus, on peut définir un facteur de mérite qui correspond au produit durée de vie-mobilité (pour un photoconducteur à un seul type de porteurs), donné par la relation :

$$\frac{\Delta\sigma}{qG} = \tau\mu \quad (\text{I-2.6})$$

Ce produit  $\tau\mu$  est la mesure de la sensibilité du photodétecteur à la photoexcitation.

- Fort accroissement de la densité de porteurs avec une durée de vie dépendante de G :

$$\Delta\sigma = q\mu_{n0}G\tau_n(G) \quad (\text{I-2.7})$$

si  $\tau_n(G)$  varie comme  $G^{(\gamma-1)}$ , on a  $\Delta\sigma$  qui varie comme  $G^\gamma$  et, dans une représentation log-log, la photoconductivité est sous linéaire si  $\gamma < 1$  et sur-linéaire si  $\gamma > 1$ .

- Fort accroissement de la mobilité des porteurs :

$$\Delta\sigma = qn\Delta\mu_n \quad (\text{I-2.8})$$

Plusieurs mécanismes sont possibles pour produire cet accroissement de mobilité :

- modification du nombre d'impuretés chargées ou de leur section efficace de diffusion,
- photoexcitation des porteurs dans une autre bande où la mobilité est différente,
- modification des barrières de potentiel dans le transport : dans le cas d'un matériau polycristallin avec des joints de grains, la photoexcitation peut réduire la hauteur des barrières de potentiel intergrains ainsi que la largeur de la zone de déplétion des grains adjacents.

Ces mécanismes ont été mis en évidence dans le cas du silicium polycristallin<sup>[23]</sup> :

Précédemment, nous avons considéré un semiconducteur dont le transport était assuré par un seul type de porteurs. Maintenant, si nous considérons le cas réel avec  $n_0$  et  $p_0$  les densités électronique et de trous et  $\mu_{n0}$  et  $\mu_{p0}$  les mobilités associées, l'équation (I-2.3) devient :

$$\Delta\sigma = q[(n_0 + \Delta n)\Delta\mu_n + \Delta n\mu_{n0} + (p_0 + \Delta p)\Delta\mu_p + \Delta p\mu_{p0}] \quad (\text{I-3.1})$$

En considérant des variations de concentrations  $\Delta n$  et  $\Delta p$  identiques ( $\Delta n = \Delta p$ ), l'équation (I-3.1) s'écrit :

$$\Delta\sigma = q\left[n_0\left(1 + \frac{p_0}{n_0}\frac{\Delta\mu_p}{\Delta\mu_n}\right)\Delta\mu_n + \Delta n\left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_n}\right)\mu_n\right] \quad (\text{I-3.2})$$

De plus si on pose  $b = \frac{\mu_n}{\mu_p} = \frac{\mu_{n0} + \Delta\mu_n}{\mu_{p0} + \Delta\mu_p} = \frac{\mu_{n0}}{\mu_{p0}} = \frac{\Delta\mu_n}{\Delta\mu_p}$ ,

l'équation (I-3.2) devient :

$$\Delta\sigma = qn_0 \left(1 + \frac{p_0}{n_0 b}\right) \Delta\mu_n + q\Delta n \left(1 + \frac{1}{b}\right) \mu_n \quad (\text{I-3.3})$$

Et en supposant que  $n_0 \gg p_0$  (cas d'un semiconducteur de type n) :

$$\Delta\sigma \approx qn_0 \Delta\mu_n + q\Delta n (\mu_n + \mu_p) = \Delta\sigma_{mc} + \Delta\sigma_{exc} \quad (\text{I-3.4})$$

où  $\Delta\sigma_{mc}$  représente le terme de photoconductivité dû à la modification de la mobilité des porteurs majoritaires et  $\Delta\sigma_{exc}$  correspond au second terme de photoconductivité dû aux porteurs en excès.

Une représentation théorique de la photoconductivité permet de mettre en évidence la contribution de  $\Delta\sigma_{mc}$  et de  $\Delta\sigma_{exc}$  en fonction du taux de photogénération (figure 12) : pour des faibles taux, les processus de photoconductivité sont pilotés par la mobilité des porteurs majoritaires ( $\Delta\sigma_{mc}$ ) et lorsque les taux de génération sont suffisamment élevés, la photoconductivité est due essentiellement au surplus de porteurs ( $\Delta\sigma_{exc}$ ). Ces courbes théoriques sont en excellent accord avec les données expérimentales dans le cas du silicium<sup>[23]</sup>.

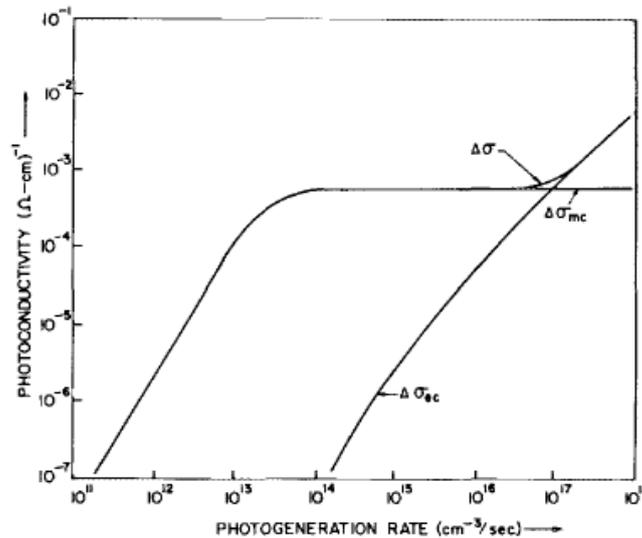


Figure 12 : Variations de la photoconductivité en fonction du taux de photogénération<sup>[23]</sup>.

Par ailleurs, sur la figure 13, Singh et al<sup>[24]</sup> ont reporté les variations de la densité des porteurs libres ( $n_0$ ) et de la barrière de potentiel ( $V_B$ ) en fonction du taux de photogénération ( $G$ ). Ces calculs montrent que pour différentes tailles de grains,  $V_B$  diminue avec  $G$  ; lorsqu'il n'y a plus de barrière aux joints de grains, la densité des porteurs augmente fortement et ceci est d'autant plus vrai que la taille des grains est petite.

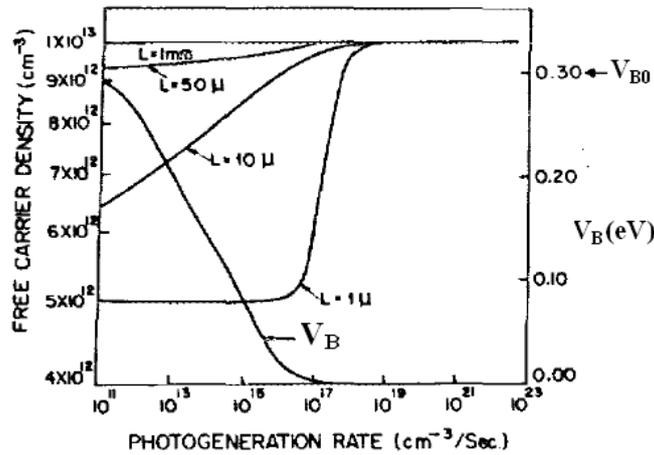


Figure 13 : Variation de la densité des porteurs libres et de la hauteur de la barrière de potentiel en fonction du taux de photogénération (pour différentes tailles de grains)<sup>[24]</sup>.

La figure 14 illustre l'abaissement de barrière de potentiel (de  $V_{B0}$  à  $V_B$ ) lorsque le taux de photogénération augmente ; de ce fait, le transport des charges est amélioré.

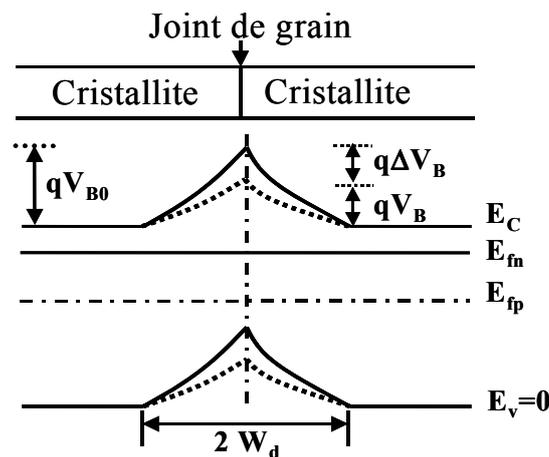


Figure 14 : Diagramme de bandes au voisinage des joints de grains dans un semiconducteur polycristallin de type  $n$  dans l'obscurité (lignes continues) et sous illumination (lignes en pointillé), avec  $2W_d$  la largeur de déplétion<sup>[23]</sup>.

### IV.3 Taux de génération $G$ , taux de recombinaison $R$ et durée de vie des porteurs :<sup>[25,</sup>

26]

#### IV.3.1 Définition de $G$ et de $R$ :

Si l'on considère un semiconducteur à l'équilibre thermodynamique (température  $T$  fixée sans perturbation extérieure), de par l'agitation thermique, des électrons sont par exemple continuellement propulsés vers la bande de conduction avec un taux de génération noté  $G_{th}$  : nombre de porteurs générés par unité de temps et par unité de volume. Etant à

l'équilibre thermique pour lequel  $n_0$  est constant pour la température  $T$  donnée, il faut que dans le même temps un certain nombre d'électrons se recombinent avec un taux  $R_{th}$  : nombre de porteurs qui se recombinent (avec des trous, des pièges...) par unité de temps et par unité de volume ; de plus, pour conserver  $n_0$  constant au cours du temps, on doit vérifier :  $G_{th}=R_{th}$ .

Considérons maintenant l'effet d'une excitation lumineuse : elle rompt l'équilibre thermodynamique et peut générer un nombre constant  $G$  de porteurs (électrons et/ou trous) par unité de volume et de temps ; les concentrations de porteurs  $n$  et  $p$  augmentant, les électrons et les trous ont inversement de plus grandes probabilités de se rencontrer et donc de se recombiner : physiquement, on peut admettre que le taux de recombinaison  $R$  supplémentaire (par rapport à l'équilibre thermique) des électrons sera d'autant plus élevé que l'écart  $(n-n_0)$  de la concentration  $n$  atteinte à la concentration de l'équilibre  $n_0$  sera important, ce qui permet d'écrire :

$$R = a(n - n_0) \quad (I-4.1)$$

Dans cette équation, le coefficient  $a$  a la dimension de l'inverse d'un temps pour respecter l'équation aux dimensions; on pose ainsi  $a = 1/\tau$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation, et :

$$R = \frac{n - n_0}{\tau} \quad (I-4.2)$$

### IV.3.2 Etude de la variation de la concentration des porteurs :

Pendant un intervalle de temps  $dt$ , on peut donc par exemple écrire que la loi de variation de la concentration électronique est donnée par :

$$\frac{dn}{dt} = (G + G_{th}) - (R + R_{th}) = G - R = G - \frac{n - n_0}{\tau} \quad (I-4.3)$$

La résolution de l'équation différentielle ainsi obtenue :

$$\frac{d(n - n_0)}{dt} + \frac{n - n_0}{\tau} = G \quad (I-4.4)$$

conduit à une solution générale de la forme :

$$n - n_0 = \tau G (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (I-4.5)$$

Pour  $t \rightarrow \infty$ , on a donc  $(n - n_0)_{max} = \tau G$ , d'où la courbe de la figure 15 :

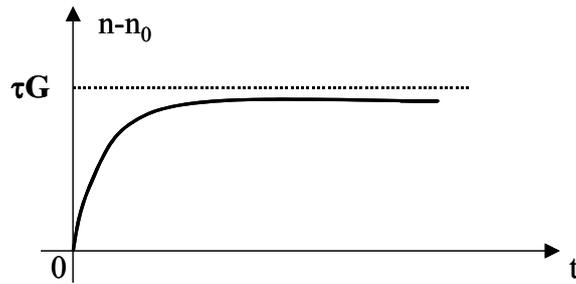


Figure 15 : Variation de la concentration excédentaire ( $n-n_0$ ) sous l'effet d'un taux de génération  $G$ .

Pour étudier le retour à l'équilibre, supposons que le régime d'équilibre sous l'effet de génération  $G$  ait été atteint : pour simplifier, effectuons un changement de l'origine des temps, et supposons maintenant que pour  $t'=0$ , on a  $(n-n_0)_{\max}=\tau G$ .

L'équation différentielle (I-4.4) qui régit la variation de la concentration électronique devient donc (avec ici  $G=0$ ) :

$$\frac{d(n-n_0)}{dt'} = -\frac{n-n_0}{\tau} \quad (\text{I-4.6})$$

Avec pour condition aux limites  $(n-n_0)=\tau G$  pour  $t'=0$ , la résolution de l'équation différentielle (I-4.6) conduit à :

$$n-n_0 = \tau G \exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right) \quad (\text{I-4.7})$$

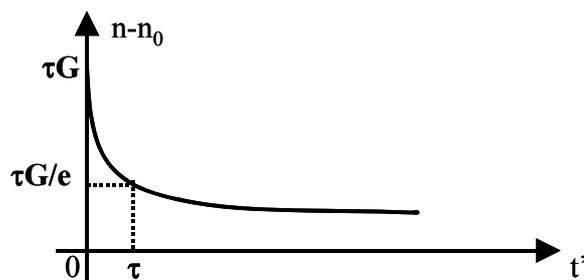


Figure 16 : Variation de la concentration excédentaire ( $n-n_0$ ) sous l'effet de la suppression du taux de génération  $G$ .

Le temps  $\tau$  correspond bien à une durée de vie, puisque comme montré à la figure 16, lors du retour à l'équilibre après suppression de la génération, la concentration initiale ( $\tau G$ ) en porteurs est divisée par  $e$  au bout d'un intervalle de temps  $\tau$  (analogie avec la durée de vie des radioéléments).

Dans un semiconducteur de type p, c'est la durée de vie des électrons qui conditionne le retour à l'équilibre. Comme la concentration à l'équilibre  $p_0$  est très grande devant celle de  $n_0$ , un accroissement de  $\Delta p$  ne modifiera pratiquement pas la concentration totale des porteurs p, par contre l'accroissement  $\Delta n$  aura un impact important pour les porteurs de type n. Ce sont donc les variations des populations des porteurs minoritaires qui vont provoquer les variations du taux de recombinaison. Par conséquent, la durée de vie est un paramètre clef dans l'étude des photodétecteurs. Dans le paragraphe suivant, nous montrerons qu'il est fortement dépendant du gain d'une cellule photoconductrice.

#### IV.4 Gain en photocourant :

Une caractéristique essentielle des photodétecteurs est le gain  $g$  ; il est donné par le rapport du nombre de porteurs de charges débités par seconde ( $\Delta I/q$  où  $\Delta I$  est l'accroissement du courant lorsqu'on éclaire le semiconducteur) sur le nombre  $N$  de photons incidents par seconde (flux de photons entrés puis absorbés dans la structure, multiplié par la surface éclairée) :

$$g = \frac{\Delta I}{qN} \quad (\text{I-5.1})$$

En tenant compte de l'efficacité quantique, lorsqu'un flux de photons  $\phi$  est absorbé dans le semiconducteur, l'accroissement du courant est alors donné par la relation <sup>[27]</sup> :

$$\Delta I = q\eta S_a \phi g \quad (\text{I-5.2})$$

où  $\eta$  est l'efficacité quantique définie par le nombre d'électrons créés sur le nombre de photons absorbés,  $S_a$  est la surface éclairée ( $S_a = W.L$  : figure 11a).

En utilisant l'équation (I-2.5) à un seul type de porteurs qui donne l'augmentation de la conductivité sous éclairage, le photocourant peut s'écrire :

$$\Delta I = \frac{qWd\mu \Delta nV}{L} \quad (\text{I-5.3})$$

On a vu précédemment (équation (I-4.4)) que la variation de la concentration électronique est donnée par :

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (\text{I-5.4})$$

Comme  $G$  correspond au taux de génération de paires, c'est-à-dire au nombre de paires créées par unité de volume et par seconde,  $G$  est donc proportionnel au flux  $\phi$  et s'écrit :

$$G = \frac{\phi\eta}{d} \quad (\text{I-5.5})$$

où  $d$  est l'épaisseur du matériau ; ce qui conduit à :

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{\phi\eta}{d} - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (\text{I-5.6})$$

A l'équilibre thermodynamique, la durée de vie des porteurs en excès est donnée par l'équation :

$$\tau = \frac{d\Delta n}{\phi\eta} \quad (\text{I-5.7})$$

A partir des équations (I-5.2) et (I-5.3), le gain en photocourant devient :

$$g = \frac{d\mu}{\eta\phi L^2} \Delta n V \quad (\text{I-5.8})$$

En substituant l'équation (I-5.7) dans l'équation (I-5.8), le gain en photocourant devient :

$$g = \frac{\tau\mu V}{L^2} = \frac{\tau}{\tau_t} \quad (\text{I-5.9})$$

où est  $\tau_t$  le temps de transit des porteurs majoritaires entre les deux électrodes et  $\tau$  la durée de vie des porteurs minoritaires.

Cette dernière équation fait apparaître que le gain dépend essentiellement de  $\tau$  et de  $L$ , ainsi pour obtenir un gain important, on doit avoir  $\tau$  grand et  $L$  petit. Finalement le gain tel qu'il est exprimé représente le nombre de porteurs majoritaires ayant traversé le semiconducteur tant que les porteurs minoritaires existent dans le volume du semiconducteur ; ces derniers doivent disparaître par recombinaison au bout d'un temps  $\tau$ .

## IV.5 Les phototransistors organiques :

### IV.5.1 Résultats sur les phototransistors issus de recherches bibliographiques :

L'intérêt des dispositifs optoélectroniques organiques tels que les diodes électroluminescentes (OLEDs), les transistors (OTFTs) et les photodétecteurs est lié à l'ingénierie moléculaire qui produit actuellement des matériaux organiques dont le gap peut être modulé très précisément (entre 1,5eV et 3eV). De plus, on peut obtenir des structures de plus en plus ordonnées voire des monocristaux avec des mobilités supérieures à  $1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , grandeur qui est comparable à celle du silicium amorphe. Toutefois ces semi-conducteurs organiques offrent des propriétés physiques bien différentes de celles de leurs homologues cristallins (Si, GaAs). Aussi, quand on parle d'électronique organique, il ne faut pas envisager une nouvelle génération de composants concurrentiels de la technologie silicium, mais plutôt

l'ouverture vers des domaines complémentaires, tels que des produits de grande consommation bon marché, du fait d'une technologie simple à mettre en œuvre, qui utilise les spécificités de ces matériaux.

Ainsi, le développement de nouveaux composants purement organiques dans le domaine des photodétecteurs et photocoupleurs a été envisagé par plusieurs groupes de travail. De nombreuses variantes de ces composants existent, en ce qui concerne les détecteurs, ils sont répertoriés principalement en deux classes : les photodiodes et les phototransistors. Au cours de ces dernières années, les photodiodes organiques ont été largement étudiées<sup>[ 28 , 29 , 30 , 31 , 32 ]</sup> dans différentes configurations. De façon plus récente, les phototransistors organiques ont apporté un nouvel intérêt pour leur utilisation comme interrupteurs commandés par une excitation lumineuse, amplificateurs déclenchés par la lumière, circuits de détection et comme capteurs d'image ultra sensibles. En effet, la structure du transistor organique à film mince peut être mis à profit pour réunir à la fois les propriétés de photodétection et d'amplification de courant.

Hamilton et al<sup>[ 33 ]</sup> ont évalué les performances électriques de transistors à base de poly(9,9-dioctylfluorène-co-bithiophène) (ou F8T2) exposé à la lumière blanche. Sous illumination, l'augmentation du courant de drain est plus significative dans l'état off du transistor (le rapport du courant de drain sur le courant d'obscurité est maximal dans l'état off, de l'ordre de  $10^3$ ) alors que la sensibilité maximale de ce photodétecteur est de l'ordre de 0,7mA/W dans le régime d'accumulation. Par ailleurs, Hamilton et al<sup>[ 34 ]</sup> ont montré qu'avec le F8T2 sous éclairage monochromatique, il était possible d'obtenir une sensibilité supérieure à 1A/W et une efficacité quantique proche de 100% avec des photons très énergétiques (énergie des photons supérieure à 2,5eV) et sous certaines conditions de polarisation (fort régime d'accumulation).

Noh et al<sup>[ 35 , 36 ]</sup> ont réalisé des phototransistors utilisant le pentacène ou la phthalocyanine de cuivre. Les performances de ces phototransistors à base de petites molécules organiques sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment avec le polymère F8T2 pour une puissance lumineuse identique. Ils ont montré que pour obtenir une sensibilité élevée, le choix de la longueur d'onde associé à la puissance de la source monochromatique était important : sous illumination à 365nm, la sensibilité du phototransistor à base de pentacène est de l'ordre de 50A/W pour une puissance optique de l'ordre du microwatt (pour une intensité de la lampe de 5mW/cm<sup>2</sup>). Cette forte dépendance de la longueur d'onde sur les performances du composant a été expliquée par un effet de filtrage interne : la lumière avec un coefficient d'absorption élevé est filtrée sur le haut de la surface et

à travers le volume du film lorsque la lumière est dirigée du côté opposé au substrat (ou à l'électrode de grille dans une configuration « top contact »). Ainsi la lumière ne peut pas contribuer de façon efficace à la génération des porteurs dans la région du canal du transistor formé par les premières couches moléculaires adjacentes à l'interface du diélectrique. Par ailleurs, Noh et al<sup>[37]</sup> ont amélioré les performances d'un phototransistor organique en utilisant comme couche active un oligomère BPTT (2,5-bis-biphényl-4-yl-thiéno[3,2-b]thiophène) : la sensibilité et le gain en photocourant sont respectivement de l'ordre de 82A/W et de  $2.10^5$  sous illumination UV à 380nm, valeurs qui sont à l'état de l'art pour ce type de composant organique. De plus, ils ont montré que le BPTT présentait une haute stabilité aux rayons UV lors d'une exposition continue (environ 6 heures).

Marjanovic et al<sup>[38]</sup> ont évalué les photoréponses de transistors organiques utilisant un mélange fullérène (PCBM) avec un polymère conjugué le MDMO-PPV (poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)]-1,4-phénylènevinylène). L'éclairage du composant est réalisé avec un simulateur solaire (pour des intensités variant de 0,1 à 100mW/cm<sup>2</sup>), il s'effectue du côté du substrat à travers une électrode de grille transparente (ITO) et un diélectrique transparent le PVA (poly-vinyl-alcool) ou le BCB (divinyltetraméthylsiloxane-bis(benzocyclobutène)) : la sensibilité varie entre 10mA/W (dans le régime de déplétion) et 0,15A/W (dans le régime d'accumulation) pour le BCB et entre 1,4A/W et 5A/W pour le PVA. Bien que des sensibilités plus fortes soient obtenues avec le PVA, ce dispositif se révèle beaucoup plus photo-instable que celui réalisé avec le BCB qui est un diélectrique présentant de bonnes propriétés mécaniques et une forte stabilité chimique. Après éclairage du dispositif avec le BCB (ou le PVA), un phénomène d'hystérésis a été observé par rapport à la caractéristique de transfert initiale (dans le noir sans éclairage préalable) : cela est probablement dû à des effets d'interface persistants (piégeage de charges, contrainte de polarisation...). Contrairement au système avec le PVA, la courbe initiale d'obscurité peut être à nouveau obtenue suite à un recuit à 130 °C pendant 3 minutes, montrant ainsi une bonne réversibilité du système avec le BCB. L'état intermédiaire obtenu après éclairage et effaçable par recuit peut être vu comme un état mémorisant l'exposition préalable à la lumière. Les auteurs envisagent d'exploiter cet effet d'accroissement du courant d'obscurité par éclairage préalable pour des applications telles que celle des composants à mémoire activée par la lumière. Cet effet de courant persistant a également été observé par Dutta et al<sup>[39]</sup> et par Torrens et al<sup>[40]</sup> dans le cas de phototransistors utilisant respectivement le P3HT (poly(3-hexylthiophène)) et le DT-TTF (dithiophène-tetrathiafulvalène) ou le DB-TTF (dibenzo-tetrathiafulvalène). Pour retrouver

l'état initial avant éclairage, aucun recuit n'a été effectué, seule une tension de grille élevée a été appliquée.

Plusieurs auteurs<sup>[35,38]</sup> ont mis en évidence les deux principaux effets rencontrés lors du fonctionnement du phototransistor : un effet photoconducteur quand le transistor est dans l'état off et un effet photovoltaïque quand le transistor est dans l'état on. Des détails sur ces modes de fonctionnement seront donnés ultérieurement dans ce chapitre.

Du point de vue des composants photocoupleurs (ou optocoupleurs) organiques, peu de travaux ont été publiés ; en ce qui nous concerne, la réalisation et la caractérisation du couplage d'une OLED avec un OTFT représente un des objectifs de cette thèse. Les premiers photocoupleurs organiques ont été réalisés par Yu et al<sup>[41]</sup> en 1995 ; dans leur dispositif, l'unité d'entrée était une diode électroluminescente polymère MEH-PPV (poly(2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène) et l'unité de sortie était une photodiode à base de P3OT (poly (3-octyl thiophène)). La sensibilité du composant est de l'ordre de  $10^{-1}$  A/W et son rapport statique de transfert en courant (rapport du courant de sortie sur le courant d'entrée) est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3}$ , valeur comparable à celle de photocoupleurs inorganiques.

De récents travaux<sup>[42, 43, 44]</sup> ont permis de lister les applications potentielles de photocoupleurs dans une configuration fixe avec un phototransistor comme photodétecteur. Tang et al<sup>[43]</sup> ont montré que les phototransistors organiques ont un rapport de transfert en courant supérieur à celui des photodiodes organiques. Par contre, ces dernières ont des temps de commutation (temps de montée et de descente) plus élevés et généralement une sensibilité plus faible comme l'a montré Y. Yao<sup>[44]</sup> qui a évalué un optocoupleur avec une PLED (à base d'un polyfluorène) comme unité d'entrée et une photodiode utilisant un mélange P3HT : PCBM (1 : 1) comme détecteur ; les mesures des temps de montée et de descente sont de l'ordre de  $0,5 \mu\text{s}$ . Cette performance est comparable à celle des photodiodes inorganiques et représente l'état de l'art pour les optocoupleurs polymères.

Toutes ces données sur le phototransistor en terme de sensibilité élevée, de gain en courant important, permettent d'envisager toute une gamme d'applications pour l'optoélectronique organique comme le montre la figure 17 : en considérant des matériaux organiques avec des fortes absorbances dans le domaine UV-visible, proche infra-rouge, des applications potentielles de photocoupleurs comme les optoisolateurs, les commutateurs optiques et les détecteurs à réflexion peuvent être élaborés ; de plus, les phototransistors sont applicables à quelques circuits de base comme les interfaces entre interrupteurs et circuits logiques...

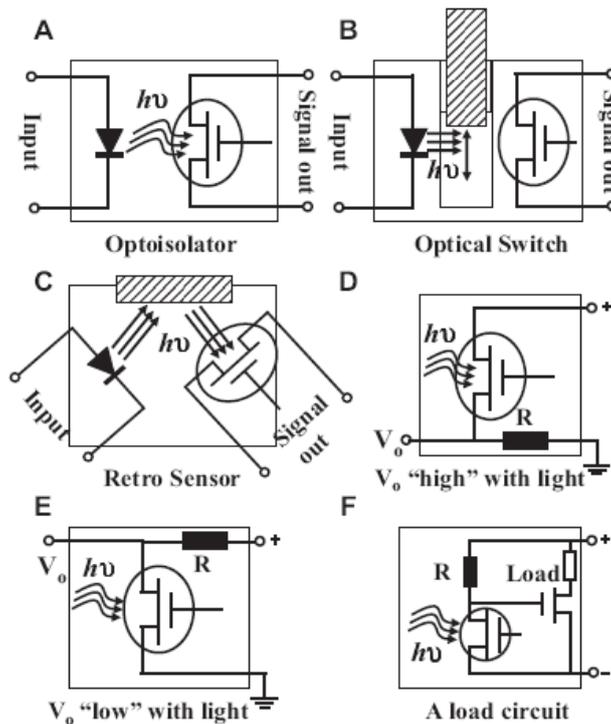


Figure 17 : Exemple d'applications potentielles des phototransistors organiques<sup>[43]</sup> :

- A) optoisolateurs ; B) commutateurs optiques ; C) détecteurs à réflexion ;  
 D-E) circuits de base et F) circuits avec un transistor supplémentaire en sortie.

## IV.5.2 Présentation et caractéristiques du transistor organique :

### a. Présentation du transistor organique film mince (OTFT) :

Les configurations les plus utilisées pour réaliser des transistors organiques à effet de champ sont la géométrie « bottom contact » (figure 18a : la couche organique semiconductrice est déposée sur les contacts métalliques source et drain), et la géométrie « top contact » (figure 18b : les électrodes métalliques sont déposées sur le semiconducteur). Dans les deux cas, le semiconducteur et l'isolant sont déposés respectivement sur un isolant de grille et une électrode métallique ; l'ensemble ainsi constitué forme une capacité Métal-Isolant-Semiconducteur.



Figure 18a : Schéma d'un transistor en géométrie « bottom contact » avec localisation du canal.

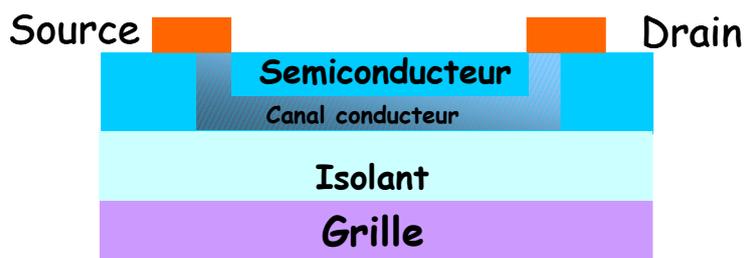


Figure 18b : Schéma d'un transistor en géométrie « top contact » avec localisation du canal.

Le diélectrique isole les contacts et joue un rôle direct sur la densité des porteurs (à l'interface isolant-semiconducteur) qui est fonction du potentiel positif ou négatif appliqué à la grille (figure 18c).

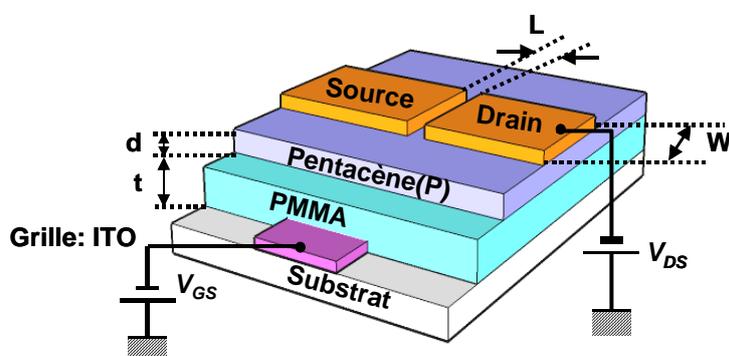


Figure 18c : Schéma d'un transistor en géométrie « top contact » avec les paramètres géométriques du canal :  $L$  la longueur du canal entre le drain et la source,  $W$  la largeur du canal,  $d$  l'épaisseur du semiconducteur et  $t$  l'épaisseur de l'isolant.

Dans le cas d'un semiconducteur de type p, pour que le transistor fonctionne en accumulation (mode principal de fonctionnement pour les transistors organiques)<sup>[45]</sup>, il faut appliquer une tension de grille négative par rapport à la source ( $V_{gs}$ ). Ainsi, on obtient une accumulation de charges positives à l'interface entre l'isolant de grille et le semiconducteur organique pour former un canal conducteur entre les électrodes de drain et de source. De plus,

pour qu'un courant circule dans le canal, il faut appliquer une tension modérée entre le drain et la source ( $V_{ds}$ ) dans le cas d'un fonctionnement en régime linéaire (le courant de drain augmente proportionnellement avec la tension  $V_{ds}$ ). Par contre, lorsque le potentiel  $V_{ds}$  devient beaucoup plus grand que la tension de seuil ( $V_{Th}$ ), le courant de drain devient indépendant de  $V_{ds}$ , ceci correspond au fonctionnement du transistor en régime de saturation.

### b. Tension de seuil (en V) et mobilité (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) des porteurs de charges :

La tension de seuil ( $V_{Th}$ ) est une caractéristique intéressante des transistors. Elle est définie comme étant la tension de grille à partir de laquelle le canal commence à se former (figure 19a). De plus, elle peut être calculée à partir de la connaissance de la tension de bande plate ( $V_{FB}$ ) qui correspond à la tension de polarisation nécessaire à l'établissement d'un régime de bandes plates (dans le diagramme d'énergie d'un contact Métal-Semiconducteur, les bandes de conduction et de valence sont horizontales) et qui est donnée par la relation<sup>[45]</sup> :

$$V_{Th} = \pm \frac{qn_0d}{C_i} + V_{FB} \quad (\text{I-6.1})$$

où  $C_i$  est la capacité de l'isolant,  $n_0$  la densité des porteurs et  $d$  l'épaisseur du semiconducteur.

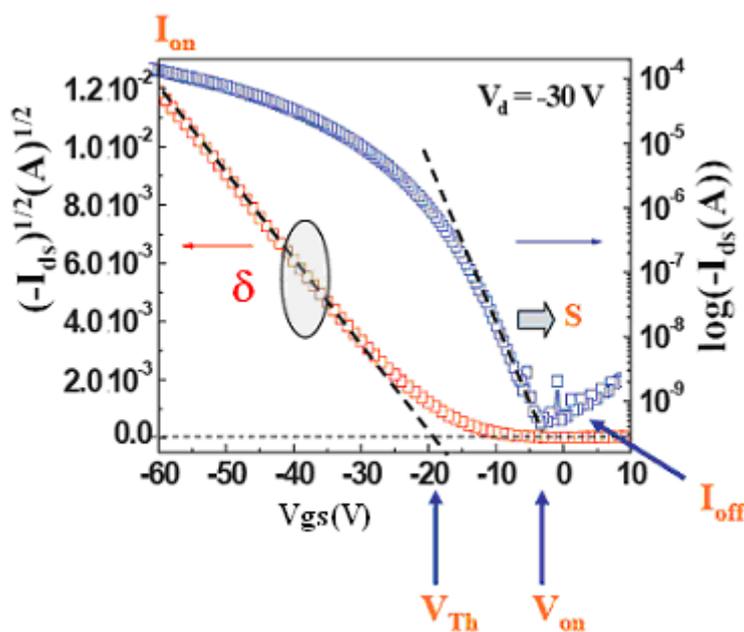


Figure 19a : Caractéristiques du transfert d'un transistor organique à effet de champ de type  $p$  montrant les différents paramètres en courant et en tension<sup>[46]</sup>. La tension  $V_{on}$  est la tension d'allumage du transistor ; tension nécessaire pour que le composant puisse passer de l'état off à l'état on. Les paramètres  $\delta$  et  $S$  de la figure correspondent respectivement à la pente (qui permet le calcul de mobilité) et à l'inversion de la pente sous le seuil.

Comme nous l'avons signalé précédemment, il existe deux régimes qui sont fonction de la tension  $V_{ds}$  (figure 19b).

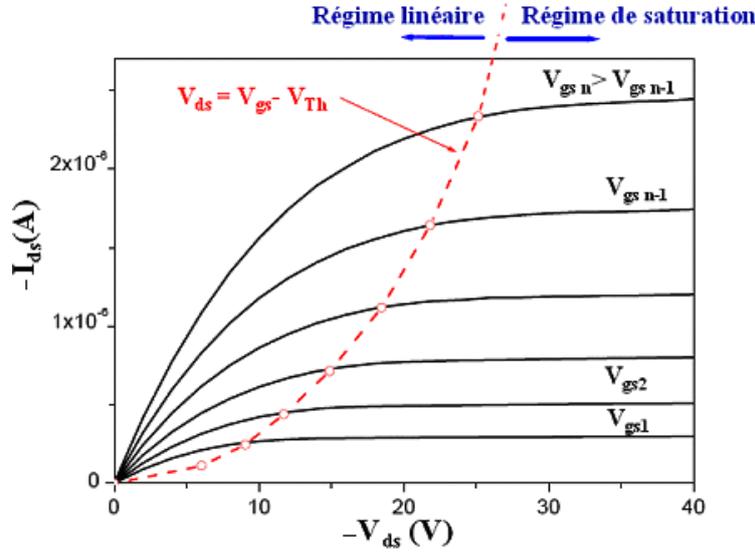


Figure 19b : Exemple de caractéristiques de sortie d'un transistor organique de type p<sup>[47]</sup>.

- **En régime linéaire<sup>[45]</sup> :**

Quand  $|V_{ds}| \ll |V_{gs} - V_{Th}|$ , le courant  $I_{ds}$  est relié aux tensions de drain et de grille par la relation suivante :

$$I_{ds}^{lin} = \frac{WC_i \mu_{lin}}{L} \left( V_{gs} - V_{Th} - \frac{V_{ds}}{2} \right) V_{ds} \quad (I-6.2)$$

Ainsi, la mobilité dans ce régime linéaire est donnée par :

$$\mu_{lin} = \left( \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \right)_{V_{ds}=cte} \frac{L}{WC_i V_{ds}} \quad (I-6.3)$$

- **En régime de saturation<sup>[45]</sup> :**

Quand  $|V_{ds}| > |V_{gs} - V_{Th}|$ , le courant  $I_{ds}$  est relié à la tension grille par la relation suivante :

$$I_{ds}^{sat} = \frac{WC_i \mu_{sat}}{2L} \left( V_{gs} - V_{Th} \right)^2 \quad (I-6.4)$$

Dans ce régime, la mobilité est donnée par :

$$\mu_{sat} = \left( \frac{\partial (I_{ds,sat})^{\frac{1}{2}}}{\partial V_{gs}} \right)_{V_{ds}=cte}^2 \frac{2L}{WC_i} \quad (I-6.5)$$

### c. Gain en courant ( $I_{on}/I_{off}$ ) et inverse de la pente sous le seuil (S) :

Quand aucune tension de grille n'est appliquée ( $V_{gs}=0V$ ), le transistor est à l'état « off », on parle dans ce cas d'un courant  $I_{off}$  (ou d'un courant de fuite). Quand on applique une tension  $V_{gs}$ , le composant est à l'état « on », on parle dans ce cas d'un courant  $I_{on}$ .

Le rapport  $I_{on}/I_{off}$  est défini comme le rapport entre le maximum et le minimum de  $I_{ds}$  pour une tension  $V_{ds}$  donnée<sup>[48]</sup>:

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = \frac{I_{ds}(V_{gs} > V_{Th})}{I_{ds}(V_{gs} = 0V)} \quad (I-7.1)$$

Pour ce rapport, deux cas limites ont été définis<sup>[49]</sup> selon le niveau de dopage dans le semiconducteur :

- dans le cas d'un dopage élevé, le rapport  $I_{on}/I_{off}$  est donné par :

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = 1 + \frac{\mu C_i V_{ds}}{\sigma 2d} \quad (I-7.2)$$

- dans le cas où le niveau de dopage est faible, le rapport est donné par :

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = \frac{\mu C_i^2 V_{ds}^2}{\sigma q d^2 N_A} \quad (I-7.3)$$

$N_A$  et  $\sigma$  étant respectivement la concentration des accepteurs dopants et la conductivité du semiconducteur.

Dans les deux cas, le courant  $I_{off}$  est exprimé par<sup>[50]</sup>:

$$I_{off} = \frac{W \sigma d V_{ds}}{L} \quad (I-7.4)$$

Par ailleurs, un autre paramètre à prendre en compte est l'inverse de la pente sous le seuil (S) qui correspond à la variation de potentiels de grille nécessaire pour augmenter le courant de drain d'une décade. On l'exprime en volts par décade (V/dec.), donné dans le cas des OTFTs par<sup>[51, 52]</sup> :

$$S = \left[ \frac{d \log(I_{ds})}{dV_{gs}} \right]^{-1} \quad (I-7.5)$$

Ce paramètre reflète la qualité de l'interface diélectrique/semiconducteur organique ; une densité de pièges importante à l'interface impliquerait une valeur élevée de S.

### IV.5.3 Modes de fonctionnement des phototransistors organiques :

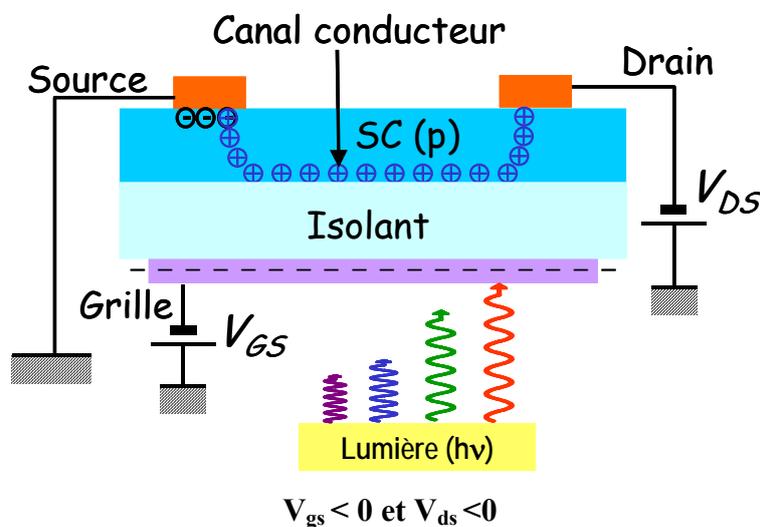
Jusqu'à présent, nous avons vu que dans le cas d'une cellule photoconductrice, lorsque le semiconducteur est éclairé avec des photons d'énergie suffisante, le nombre de porteurs libres ( $\Delta n$  et  $\Delta p$ ) augmente, ce qui a pour conséquence d'augmenter la conductivité et par suite le courant qui traverse le semiconducteur : c'est l'effet photoconducteur.

Ainsi, dans le cas d'un transistor éclairé du côté de la grille transparente (comme représenté sur la figure ci-après), le fonctionnement en mode photoconducteur apparaît lorsque le transistor est dans son état « off » ( $V_{gs}=0V$ ) : le courant de drain augmente proportionnellement avec l'intensité de la lumière incidente.

Ce photocourant proportionnel à la puissance optique  $P_{opt}$  est donné par la relation classique entre le courant et le champ électrique appliqué  $E$  :

$$I_{ph,pc} = (\mu_p pqE)Wd = BP_{opt} \quad (I-9.1)$$

où  $\mu_p$  est la mobilité des porteurs majoritaires,  $p$  la densité des porteurs,  $W$  la largeur de grille,  $d$  l'épaisseur de la couche active et  $B$  un paramètre de proportionnalité.



Toute-fois, il a été mis en évidence<sup>[53, 54]</sup> un autre mode de fonctionnement dans le cas des phototransistors : l'effet photovoltaïque. Ce phénomène est décrit aux bornes d'une barrière Schottky lorsque le transistor est dans son état « on » (régime d'accumulation du transistor) : si les photons génèrent des paires électrons-trous au voisinage du contact et de la zone de déplétion du semiconducteur, ils vont être séparés par un champ interne et peuvent générer une tension entre l'électrode métallique (drain ou source) et le semiconducteur.

Cet effet est donc causé par des porteurs de charges accumulés sous la source (dans le cas d'un semiconducteur de type p).

Or, il est bien connu que le courant qui traverse une diode Schottky non éclairée est donné par<sup>[2]</sup> :

$$I_{obsc} = I_0 \left( \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (\text{I-9.2})$$

Sous éclairement, les photons d'énergie supérieure au gap du semiconducteur vont générer des paires électrons-trous dans le volume du film ; ils sont séparés par le champ local interne et génèrent un photovoltage entre l'électrode et le semiconducteur. Le courant résultant sous éclairement s'écrit :

$$I_R = I_0 \left( \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) - I_{illum} \quad (\text{I-9.3})$$

où  $I_{illum}$  est le photocourant créé sous éclairement.

Si l'on veut déterminer la tension pour un éclairement en circuit ouvert, elle est donnée pour un courant résultant nul :

$$I_0 \left( \exp\left(\frac{qV_{co}}{nkT}\right) - 1 \right) - I_{illum} = 0 \quad (\text{I-9.4})$$

d'où :

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{I_{illum}}{I_0} + 1 \right) \quad (\text{I-9.5})$$

Or, à partir de la définition de l'efficacité quantique, on donne le photocourant sous la forme suivante :

$$I_{illum} = \frac{\eta q \lambda P_{opt}}{hc} \quad (\text{I-9.6})$$

en remplaçant dans l'équation (I-9.5), on obtient :

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{\eta q \lambda P_{opt}}{I_0 hc} + 1 \right) \quad (\text{I-9.7})$$

De plus, si l'on s'appuie sur les théories développées par Chen<sup>[55]</sup> qui a montré que la variation de la tension de seuil sous éclairement est proportionnelle à la tension en circuit ouvert :

$$\Delta V_{th} \propto \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{\eta q \lambda P_{opt}}{I_0 hc} + 1 \right) \quad (\text{I-9.8})$$

Par ailleurs sous éclairage, le courant entre la source et le drain passe de  $I_{ds}$  à  $I_{ds} + \Delta I_{ds}$  alors que la tension de seuil passe de  $V_{Th}$  à  $V_{Th} - \Delta V_{Th}$  ( $\Delta V_{Th} > 0$ ).

Comme le courant de drain est fonction de  $(V_{gs} - V_{Th})$ , on peut écrire que :

$$dI_{ds} = \frac{\partial I_{ds}}{\partial (V_{gs} - V_{Th})} d(V_{gs} - V_{Th}) \quad (I-9.9)$$

Pour  $V_{gs} = \text{constante}$  :

$$dI_{ds} = \frac{-\partial I_{ds}}{\partial (V_{gs} - V_{Th})} dV_{Th} \quad (I-9.10)$$

Et par conséquent,

$$\Delta I_{ds} = G_m \Delta V_{Th} \quad (I-9.11)$$

où  $G_m$  est la transconductance.

Finalement, le photocourant généré peut se mettre sous la forme :

$$I_{ph,pv} = \Delta I_{ds} = G_m \Delta V_{Th} = A \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{\eta q \lambda P_{opt}}{I_o hc} + 1 \right) \quad (I-9.12)$$

où  $A$  est un paramètre de proportionnalité,  $\eta$  l'efficacité quantique et  $P_{opt}$  la puissance optique.

# **Chapitre II**

**Réalisation d'oxydes conducteurs et transparents (ITO et ZnO)  
par IBS pour composants optoélectroniques organiques**



Dans ce chapitre, nous exposons des caractérisations électrique, optique, morphologique et structurale de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs (OTCs). Ce travail s'inscrit dans la continuité des études réalisées par Wassim Rammal<sup>[1]</sup>, sur les dépôts de films d'OTCs pour dispositif optoélectronique de type anode (OTC)/couches actives/cathode métallique. Un des points essentiels à améliorer concerne la qualité des interfaces qui conditionne, d'une part, l'injection (dans le cas d'une diode électroluminescente organique : OLED) et l'extraction des charges (pour une cellule photovoltaïque), et d'autre part, la diffusion des impuretés (oxygène, eau,...) dans les couches actives. Nous avons étudié en particulier les anodes ITO (oxyde d'indium et d'étain) et bicouche ZnO (oxyde de zinc)/ITO qui sont déposées par la technique IBS ( Ion Beam Sputtering). La maîtrise de ces dépôts nous a permis d'évaluer l'effet d'une couche de ZnO sur les propriétés électriques de couches d'ITO (qui seront déposées dans un deuxième temps sur une couche de ZnO). Ces expériences visent à améliorer la cristallinité de l'ITO et par voie de conséquence les performances des composants optoélectroniques plastiques.

## **I Quelques généralités sur les OTCs étudiés :**

### **I.1 Oxyde d'indium et d'étain : ITO**

L'ITO fait partie des oxydes transparents et conducteurs les plus utilisés comme anode transparente dans des dispositifs optoélectroniques organiques, en raison de sa faible résistivité (de l'ordre de  $10^{-4}\Omega.cm$ ) et de sa forte transmission dans le visible et l'infrarouge (en moyenne autour de 85%). En fait, il s'agit d'un oxyde d'indium ( $In_2O_3$ ), dopé par quelques pourcentages atomiques en étain (Sn) qui vont se substituer aux atomes d'indium dans le cristal (ce qui va donner un électron libre supplémentaire par atome substitué). La figure 1 représente la structure cristalline de l'oxyde d'indium.

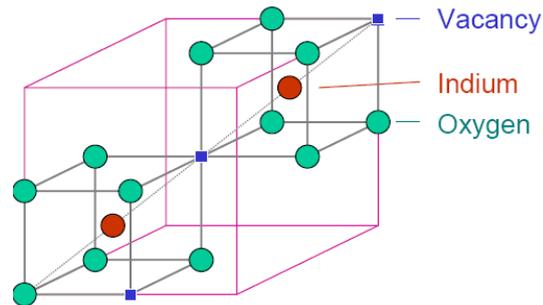


Figure 1 : Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite<sup>[2]</sup>.

La conductivité de cet oxyde est liée à la présence des atomes d'étain dans la maille cristalline mais aussi à la formation de lacunes d'oxygène qui agissent comme des donneurs de deux électrons (les ions  $O^{2-}$  occupent de manière ordonnée les  $\frac{3}{4}$  des interstices tétraédriques d'un système cubique centré formé par les nœuds  $In^{3+}$ ). Par conséquent, le contrôle de la quantité d'oxygène est important pour conduire à des films d'ITO ayant la bonne composition stœchiométrique.

L'ITO est habituellement catalogué comme un conducteur dégénéré de type n avec un travail de sortie compris entre 4,7eV et 5,2eV<sup>[3]</sup> ; de plus, l'ITO est un matériau à large gap qui peut varier entre 3,38eV et 4,3eV en fonction de l'épaisseur du film<sup>[4][5]</sup>.

## I.2 Oxyde de Zinc : ZnO

Le ZnO, présente une structure hexagonale de type wurzite (figure 2) avec une orientation cristallographique imposée par des paramètres de dépôt, tels que la vitesse de dépôt et la température du substrat. Les méthodes de dépôt des couches de ZnO par pulvérisation ont généralement l'orientation de l'axe-c qui correspond au plan de densité d'empilement maximum ; et ceci est d'autant plus vrai que la température du substrat est supérieure à 100°C<sup>[6]</sup>. Comme dans le cas des couches d'ITO, les propriétés optiques et électriques des couches de ZnO sont principalement fonction du degré d'oxydation de la surface de la couche pendant sa croissance et de la température du substrat.

Le ZnO est un semiconducteur de type n à large bande interdite, autour de 3,3eV<sup>[7]</sup> ; de plus, il possède une énergie de liaison excitonique de l'ordre de 60meV, ce qui en fait un bon candidat pour des dispositifs émissifs. D'autres secteurs d'intérêt du ZnO se sont développés ces dernières années dans des domaines d'applications comme les transducteurs

piézoélectriques<sup>[8]</sup>, les guides d'ondes optiques<sup>[9]</sup>, les détecteurs à gaz et les électrodes transparentes<sup>[10]</sup>.

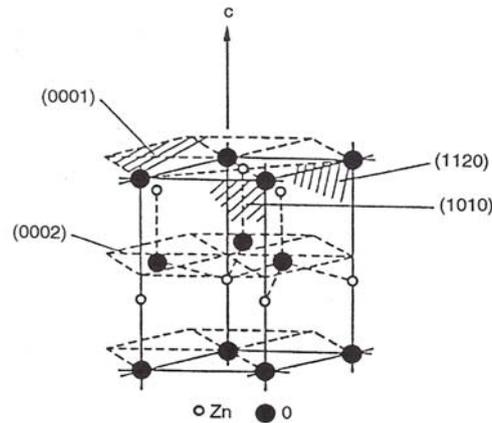


Figure 2 : Structure d'un mono-cristal de ZnO.

## II Principe et description de la technologie IBS pour le dépôt d'OTCs :

De nombreuses techniques sont utilisées pour déposer des couches d'OTC, par spray<sup>[11]</sup> pyrolyse, dépôt chimique en phase vapeur (CVD)<sup>[12]</sup>, ablation laser (PLD)<sup>[13]</sup>, évaporation réactive<sup>[14]</sup>, pulvérisation cathodique<sup>[15]</sup>, sol-gel<sup>[16]</sup>,.... En ce qui nous concerne, nous avons choisi la technologie IBS qui nous paraît plus adaptée pour ajuster le niveau de conduction des films d'interface à celui des différents matériaux organiques entrant dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques (diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques, transistors à films minces) ; de plus, cette technique ne nécessite pas une température de substrat élevée ou un recuit après dépôt de l'ITO sur substrat plastique. En effet, la plupart des substrats organiques s'altèrent rapidement dès que les températures sont supérieures à 150°C, en perdant leurs propriétés de flexibilité et de transparence.

### II.1 Principe de la technologie IBS :

La technique IBS (figure 3) consiste à pulvériser une cible par un faisceau d'ions et à récupérer les atomes éjectés sur un substrat ; elle permet de bien contrôler et de quantifier de façon indépendante les paramètres de faisceau (énergie des ions, densité de courant des ions et nature des ions incidents). De plus, comme le montre la figure 4, on peut ajuster, d'une part, l'angle d'incidence des ions sur la cible pour optimiser le taux de pulvérisation (ou la vitesse de dépôt maximale) et, d'autre part, la distance entre la cible et le substrat ainsi que l'orientation de ce dernier afin d'obtenir un dépôt uniforme sur la plus grande surface

possible. Ces diverses possibilités permettent une exploration très large des paramètres de faisceau et de géométrie pour mener à bien des expériences délicates, avec plus de souplesse qu'une autre technique de dépôt ne le permettrait. Des études antérieures<sup>[1]</sup> ont permis d'optimiser ces différents paramètres et ont montré des résultats encourageants pour la poursuite de travaux sur la réalisation d'OTCs par IBS.

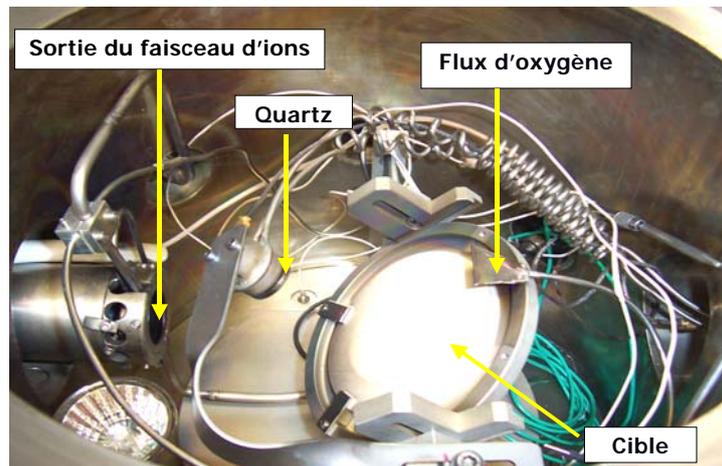


Figure 3 : Photo de notre appareillage de pulvérisation par faisceau d'ions (IBS).

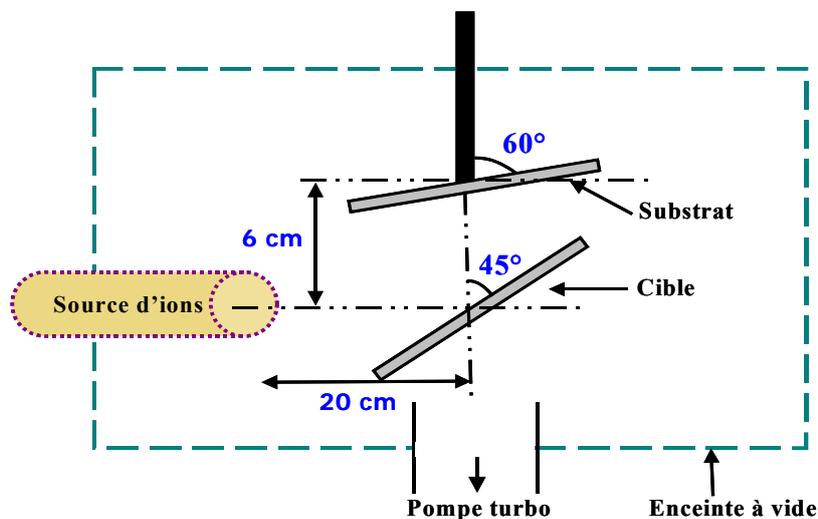


Figure 4 : Géométrie de différents éléments de l'enceinte.

De façon pratique, les cibles d'ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3$  : 95% en poids et  $\text{SnO}_2$  : 5% en poids) ou de ZnO sont bombardées par un faisceau d'ion Argon accéléré à 6keV, avec une densité de courant de l'ordre du  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ; ces paramètres de faisceau imposent une vitesse de dépôt de l'ordre du nanomètre par minute. Il est souvent nécessaire d'ajouter un flux gazeux d'oxygène dans la direction du substrat pour compenser la perte d'oxygène de la cible pendant la

pulvérisation ; ceci, comme nous allons le voir par la suite, a pour effet d'augmenter la transmission optique des couches obtenues tout en diminuant la vitesse de dépôt qui est déjà très faible à l'origine. Il faut noter que la pression d'oxygène doit rester modérée pour ne pas obtenir des couches très oxydées, ce qui entraînerait une trop forte augmentation de la résistivité et corrélativement une hausse de la transmission. Par ailleurs, un faible taux d'oxydation nous donnerait des couches ayant une faible transmission avec une faible résistivité, d'où la recherche d'un compromis afin d'obtenir des films présentant simultanément de bonnes propriétés de transparence et de conduction. Dans le cas des dépôts d'ITO obtenus à température ambiante et assistés par un flux d'oxygène de  $1\text{cm}^3/\text{min}$ , il a été possible de produire au laboratoire des films (d'une épaisseur de  $150\text{nm}$ ) avec une transmission optique moyenne (entre  $400\text{nm}$  et  $800\text{nm}$ ) de l'ordre de  $85\%$  et une résistivité autour de  $1,3 \cdot 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$  (soit une résistance carrée de l'ordre de  $90\Omega/\square$ )<sup>[1, 17]</sup>.

## II.2 La Source ECR (Electron Cyclotron Resonance) :

La source d'ion utilisée pour le dépôt est une source ECR ; son principe repose sur le mouvement d'un électron placé dans un champ magnétique uniforme. En effet, on sait que si une particule de charge  $q$  et de vitesse  $\vec{V}$  est placée dans un champ magnétique  $\vec{B}$ , elle subit une force  $\vec{F} = q\vec{V} \times \vec{B}$  qui ne donne naissance à un mouvement circulaire que si la vitesse a une composante perpendiculaire au champ magnétique. La vitesse angulaire correspondante est alors  $\omega_e = \frac{qB}{m}$ , appelée pulsation cyclotronique de la particule de masse  $m$ . Si, en plus, la vitesse de la particule présente une composante parallèle au champ magnétique, un effet de translation dans la direction de cette composante se superposera au mouvement de rotation circulaire. Le mouvement résultant est alors un mouvement hélicoïdal avec un pas d'hélice constant parallèle à  $\vec{B}$ . Enfin, si un champ électrique est appliqué perpendiculairement au champ magnétique, le mouvement devient alors une cycloïde dirigée dans la direction normale aux champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$ .

En appliquant un champ électromagnétique dans un gaz, on peut donc transférer de l'énergie aux électrons du milieu. Le mouvement des électrons, sous l'effet du champ magnétique, augmente les probabilités de collisions avec les atomes du gaz et par conséquent la probabilité d'ionisation. Si le champ électrique appliqué est alternatif, on obtiendra un effet

de résonance pour des fréquences proches de  $\omega_e$  : les électrons prendront rapidement de l'énergie et le rendement d'ionisation sera fortement augmenté.

En ce qui concerne le couplage de la puissance micro-ondes pour générer un plasma au niveau de la source ECR, il comprend essentiellement (figure 5) :

- un générateur micro-ondes de fréquence 10GHz.
- une ligne de transmission à guide d'ondes qui permet d'introduire la puissance micro-onde nécessaire à la création du plasma.
- un amplificateur de puissance (T.O.P).

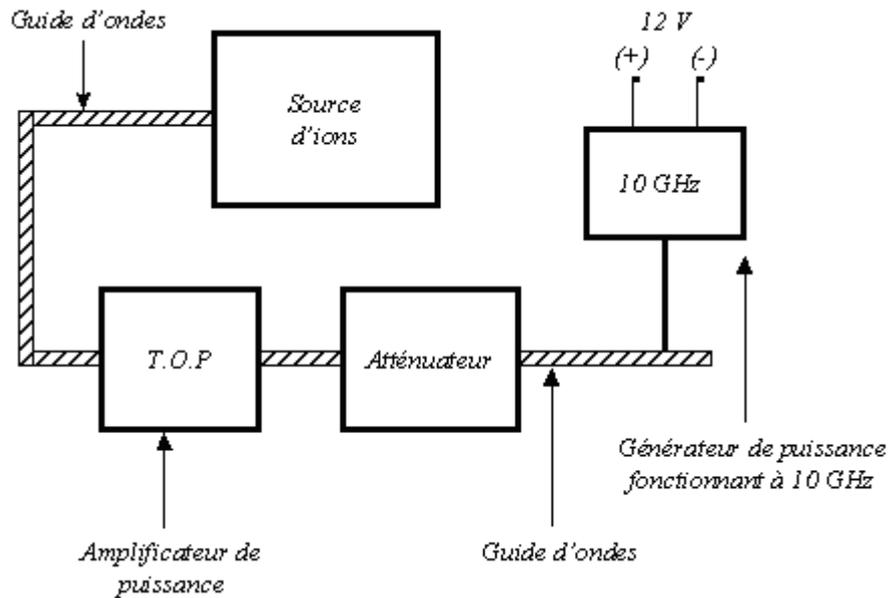


Figure 5 : Principe du couplage micro-onde pour générer le plasma.

On couple ainsi une énergie micro-onde à la fréquence naturelle de résonance du gaz en présence d'un champ magnétique ( $\sim 3500$  Gauss) permanent. Le gaz à ioniser est introduit directement au niveau de la source à l'aide d'une micro-vanne qui permet de contrôler son débit. Ceci permet d'agir directement sur le rendement d'ionisation de la source et donc sur la densité de courant d'ions que l'on peut effectivement extraire. De plus cette source permet d'utiliser des gaz réactifs (pas de filament au niveau de la source) et d'obtenir un plasma à basse pression ( $< 10^{-5}$  torr) et basse température, tout en ayant des densités élevées d'espèces chargées et excitées.

Afin d'extraire et d'accélérer les ions du plasma, on applique une tension comprise entre 1kV et 10kV, ce qui fixe la valeur de l'énergie des ions. A la sortie de la lentille d'extraction, les ions présentent une certaine divergence qui a une influence directe sur la densité de courant que l'on peut calculer (le courant d'ions est contrôlé par une cage de

Faraday). Pour collimater le faisceau d'ions, on utilise une lentille de focalisation placée juste derrière la source ECR ; on peut lui appliquer une tension jusqu'à 5kV.

### II.3 L'enceinte à vide :

La chambre à vide est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 30cm de diamètre et 25cm de hauteur. Une pompe turbomoléculaire couplée avec une pompe primaire à palettes permet d'assurer un vide secondaire dans l'enceinte de l'ordre de  $10^{-6}$ mbar ; ce groupe de pompage (dont le débit est de 500 l/s) est raccordé directement à la chambre.

Les échantillons sont disposés sur un porte-substrat circulaire en acier inoxydable. Le porte-échantillon est introduit dans la chambre via un sas relié à une pompe primaire, le transfert de l'échantillon du sas vers l'enceinte s'effectuant au moyen d'une vanne tiroir (figure 6). Ce dispositif, entièrement réalisé au laboratoire, présente une excellente étanchéité de sorte que le vide dans la chambre n'est pratiquement pas perturbé lors du chargement et du déchargement des échantillons.

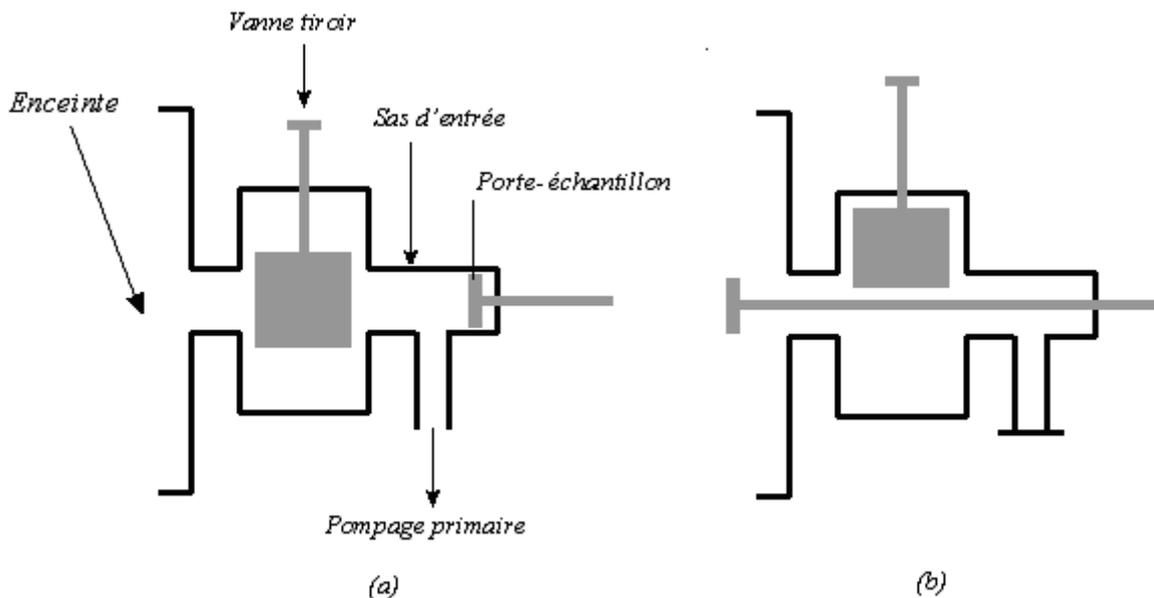


Figure 6 : (a)- Echantillon dans le sas ; (b)- Echantillon dans l'enceinte pendant le dépôt.

## III Description des méthodes d'analyse et de caractérisations des couches minces :

### III.1 Caractérisations électriques : Mesure de la conductivité et de la résistance carrée

Pour mesurer la conductivité électrique sur des films minces on utilise la méthode des quatre pointes de Valdès. On applique quatre pointes métalliques sur un substrat, soit alignées,

soit disposées en carré : deux pointes servent à injecter le courant et les deux autres pointes servent à mesurer la différence de potentiel. Dans le cas de pointes alignées et équidistantes (figure 7), la conductivité  $\sigma$  est donnée par la relation suivante:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 0,22 \left( \frac{I}{V} \right) \left( \frac{1}{d} \right)$$

où  $\rho$  est la résistivité,  $d$  l'épaisseur de la couche conductrice,  $I$  l'intensité et  $V$  la tension.

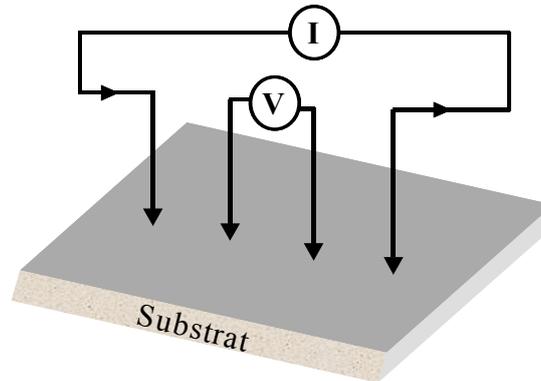
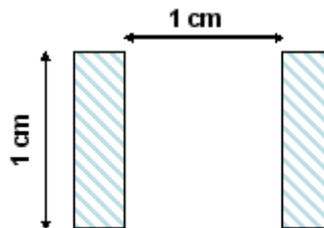


Figure 7 : Méthode des quatre pointes de Valdes.

De façon pratique, on définit la résistance carrée d'une couche par la résistance que l'on mesure entre deux électrodes coplanaires larges de 1 cm et distantes de 1 cm.



Dans le cas d'une couche uniformément dopée d'épaisseur  $d$ , la résistance carrée  $R_c$  est reliée à la résistivité  $\rho$  par la relation :  $R_c = \frac{\rho}{d}$

## III.2 Caractérisations optiques :

### III.2.1 Mesure du coefficient d'absorption et du gap optique :

Dans le cas de films transparents aux longueurs d'ondes considérées, on néglige le coefficient de réflexion et le coefficient d'absorption est donné par la relation<sup>[18]</sup> :

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{d}$$

où  $T$  représente le rapport de l'énergie transmise à l'énergie incidente.

Ainsi, à partir de la mesure de la transmission (ou de l'absorption) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible - proche IR (SAFAS 200 DES à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'ondes 170 à 1010nm avec une résolution de 1nm), on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

Par ailleurs, pour calculer le gap optique, nous avons utilisé la relation de Tauc <sup>[15]</sup> :

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

où  $h\nu$  est l'énergie du photon et  $E_g$  correspond au gap optique. Le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons nous permet de déterminer  $E_g$  : il suffit de tracer la pente dans la région du pic d'absorption et l'intersection de cette dernière avec l'axe des abscisses ( $\alpha h\nu=0$ ) donne directement la valeur du gap optique du matériau.

### III.2.2 Mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie :

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique non destructive et sans contact basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion sur une surface plane d'un échantillon (figure 8).

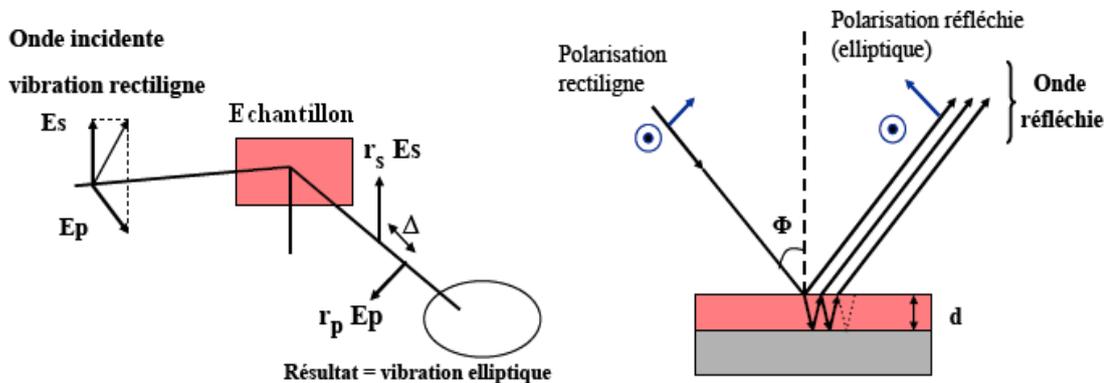


Figure 8 : Changement de la polarisation de la lumière <sup>[19]</sup>.

On envoie directement sur l'échantillon une onde lumineuse polarisée, qui, après réflexion, se dépolarise et devient elliptique. De façon pratique, la quantité mesurée est  $\rho$  qui correspond au rapport du coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence ( $r_p$ ) sur le coefficient de réflexion pour une polarisation perpendiculaire ( $r_s$ ) :

$$\rho = r_p/r_s = \tan(\psi)\exp(i\Delta)$$

où  $\psi$  et  $\Delta$  sont des paramètres ellipsométriques. En exploitant ces paramètres, on remonte aux valeurs effectives d'épaisseurs et d'indices optiques. Les mesures d'indice de réfraction et du

coefficient d'extinction par ellipsométrie présentées dans ce chapitre ont été réalisées chez SOPRA à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique de type GES5E (dans la gamme spectrale 240nm – 830nm).

### III.3 Caractérisations morphologique et structurale :

#### III.3.1 Mesure de la rugosité de surface par AFM :

Le principe d'un microscope à force atomique (AFM) consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe diamant dont l'extrémité est de dimension atomique, et toute déflexion de cette pointe permet de mesurer les forces entre pointe et surface grâce à la déviation d'un faisceau laser qui génère une différence de courant mesurée par une photodiode et permet ainsi de reconstituer la topographie de la surface de l'échantillon (figure 9).

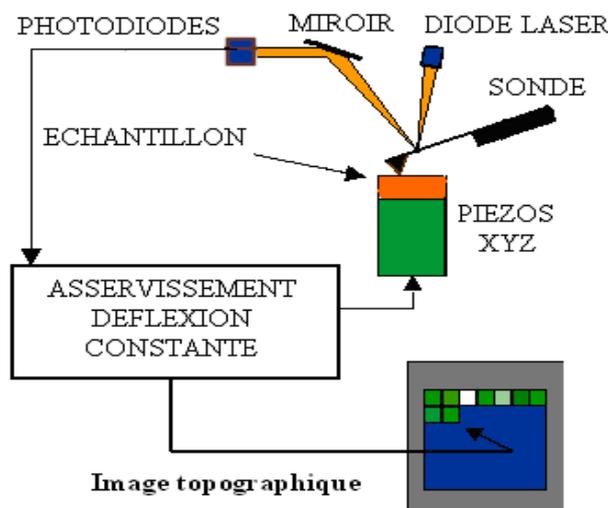


Figure 9 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM)<sup>[16]</sup>.

La caractérisation par AFM donne des renseignements sur la répartition des grains, leur organisation, leur mode de croissance, ainsi que la rugosité de surface. On utilise généralement deux quantités statistiques, afin de pouvoir faire des comparaisons entre différentes images AFM et entre les rugosités de surface correspondantes, à savoir :

- La rugosité moyenne arithmétique définie par :

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - z_m|$$

- La rugosité quadratique moyenne définie par :

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - z_m)^2}$$

Où  $z_m$  est la hauteur moyenne de la surface et  $N$  le nombre de points avec une hauteur égale à  $z_i$ .

### III.3.2 Analyse par diffraction de rayon X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non destructive des couches minces qui permet d'avoir des informations à la fois sur les déformations, la taille et la forme des cristaux.

Cette technique d'analyse repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée ou amorphe et permet la détermination des distances inter-atomiques des plans de diffraction dans les réseaux cristallins. La relation entre la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda$ ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller ( $d_{hkl}$ ) et l'angle de diffraction ( $\theta$ ) est définie par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

où  $n$  est un entier naturel représentant l'ordre de diffraction.

La taille des grains  $l_G$  peut être estimée à partir de la grande largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) du pic de diffraction en utilisant l'équation de Scherer<sup>[20]</sup> :

$$l_G = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta}$$

où  $\theta$  est l'angle de Bragg du pic et  $B$  la largeur angulaire du pic à mi-hauteur.

Les mesures de DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D5000 équipé d'un monochromateur ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) ; les spectres de diffraction sont traités à l'aide d'un programme DIFFRAC-Plus.

## IV Caractérisations électrique, optique, morphologique et structurale des couches minces d'ITO : <sup>[21, 22]</sup>

Des études antérieures<sup>[17]</sup> ont montré qu'il était possible de réaliser des couches minces d'ITO par IBS sur des substrats plastiques (en polyéthylène téréphtalate : PET) avec des propriétés de transparence et de conduction répondant partiellement aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques ; en fait, la

valeur de la résistance carrée des couches d'ITO demeure élevée dans le cas d'un dépôt à basse température (compatible avec les substrats plastiques). L'objectif est de diminuer la résistance carrée pour optimiser l'injection (OLEDs) et l'extraction des charges (cellules photovoltaïques). La compréhension de la physico-chimie des surfaces et des interfaces est alors indispensable pour adapter les traitements ou couches intermédiaires permettant de diminuer la résistance carrée des couches. Outre le fait qu'en faisant varier la stœchiométrie de l'ITO, on peut modifier par dopage électrique sa conductivité électrique, il a été montré<sup>[23]</sup> que par accroissement de la cristallinité de l'ITO il est possible de diminuer sa résistivité électrique : cela est dû à la diminution de la taille des joints de grain qui réduit la diffusion des électrons, ainsi qu'à l'augmentation de la solubilité de Sn dans la matrice de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Pour obtenir cet état, deux procédures peuvent être envisagées :

- Un traitement thermique du substrat pour activer le dépôt des adatoms, ce qui conduit à une densification de la couche déposée. Cependant dans le cas où le dépôt doit être effectué sur une couche organique, il doit être réalisé à température suffisamment basse pour ne pas altérer les propriétés des plastiques.
- Un dépôt préliminaire sur le substrat d'une couche de ZnO, et dans un deuxième temps, l'ITO sera déposé sur cette dernière. Plusieurs auteurs<sup>[23, 24, 25]</sup> ont déjà montré que cette configuration d'électrode améliore la cristallinité de l'ITO sans modification apparente de la transparence dans le visible.

Ainsi dans ce paragraphe, nous allons exposer les modifications des couches d'ITO (par traitement thermique, par dépôt d'une sous-couche de ZnO) à partir de caractérisations électrique, optique, morphologique et structurale, cette dernière nous paraît indispensable afin de bien quantifier des effets comme la taille des grains, l'orientation cristalline...

Finalement, une bonne maîtrise de ces dépôts d'ITO nous permettra, d'une part, d'ajuster le niveau de conduction de ces films d'interface à celui de différents matériaux organiques s'insérant dans les procédés de fabrication des dispositifs optoélectroniques, et d'autre part, de choisir l'ordre des couches dans la réalisation des composants. Les expériences visant à valider les traitements souhaités pour améliorer les performances des anodes transparentes ont été optimisées à partir de substrats de verre pour faciliter la répétitivité des manipulations.

#### IV.1 Effet du flux d'oxygène sans chauffage du substrat :

Lors de cette étude, nous avons fait varier le débit d'oxygène jusqu'à  $1\text{cm}^3/\text{min}$  (débit qui correspond à une pression dans l'enceinte de l'ordre de  $3.10^{-5}\text{mbar}$  : pression limite pour le bon fonctionnement de la source d'ions ECR). Le tableau ci-dessous montre la dépendance du flux d'oxygène sur la conductivité, la transmission optique et la vitesse de dépôt de films d'ITO obtenus à température ambiante ; l'épaisseur moyenne des films d'ITO est de  $100\text{nm}$ .

Flux d'oxygène ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	Conductivité ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Transmission (%) à $550\text{nm}$	Vitesse de dépôt ( $\text{Å}/\text{min}$ )
0	350	45	9,44
0,2	650	68	6,66
0,6	1100	78	4,25
1	900	83	2,7

Tableau 1 : Valeurs de la conductivité, de la transmission et de la vitesse de dépôt pour des films d'ITO obtenus à température ambiante et pour différents flux d'oxygène.

Aux faibles variations de flux d'oxygène (de  $0\text{cm}^3/\text{min}$  à  $0,6\text{cm}^3/\text{min}$ ), on observe simultanément une augmentation de la conductivité et de la transmission ; pour des débits supérieurs à  $0,6\text{cm}^3/\text{min}$ , la transmission optique continue à augmenter alors que la conductivité diminue légèrement avec le flux croissant. En augmentant la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte, on enrichit le dépôt en oxygène et on compense généreusement la perte d'oxygène de la cible pendant la pulvérisation. Par contre, pour un flux supérieur à  $0,6\text{cm}^3/\text{min}$ , on observe une oxydation plus importante de la surface de la couche (pendant sa croissance) qui s'accompagne d'une diminution du nombre de lacunes d'oxygène dans le volume; ce qui implique une baisse de la conductivité car dans l'ITO, les porteurs libres ont deux origines possibles : les lacunes d'oxygène qui se comportent comme des donneurs d'électrons et le dopage par les atomes d'étain<sup>[26]</sup>.

Dans le tableau 1, nous observons que la vitesse de dépôt est également un paramètre critique pour obtenir des couches ayant à la fois une transmission et une conductivité élevées. Comme le montre la figure 10, les meilleurs résultats sont obtenus pour un flux d'oxygène important lorsque la vitesse de dépôt est faible. Ceci peut être expliqué par un phénomène de « repulvérisation » qui est la conséquence du bombardement de la surface par un flux gazeux :

quand les adatoms diffusent sur la surface, un grand nombre d'entre eux en sera éjecté si le flux d'oxygène est important. De plus, on peut s'attendre à une surface moins rugueuse (avec moins de protubérances). Lors d'études antérieures<sup>[1,17]</sup>, nous avons pu vérifier par AFM que la rugosité de surface était d'autant plus faible que le flux gazeux d'oxygène était important : pour un flux de  $1\text{ cm}^3/\text{min}$ , la rugosité est de l'ordre de  $1\text{ nm}$ .

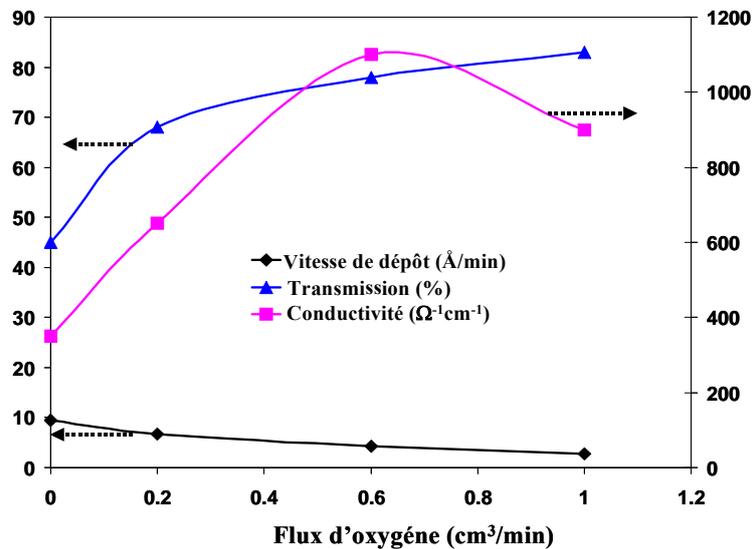


Figure 10 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction du flux d'oxygène.

Sur la figure 11, nous avons reporté les images de diffraction par rayon X (DRX) de films d'ITO soumis à différents flux gazeux. Il apparaît que tous les films d'ITO réalisés à température ambiante n'ont pas de phase cristalline puisque nous n'observons pas de pics de diffraction, ce qui nous permet de penser que les couches sont amorphes; ceci est en accord avec le modèle de Mochvan<sup>[27]</sup> (évolution de la structure des couches déposées en fonction du rapport de la température de dépôt sur la température de fusion du matériau): dans notre cas, la diffusion des adatoms est trop faible pour surmonter les effets d'ombrage dus aux premières couches déposées.

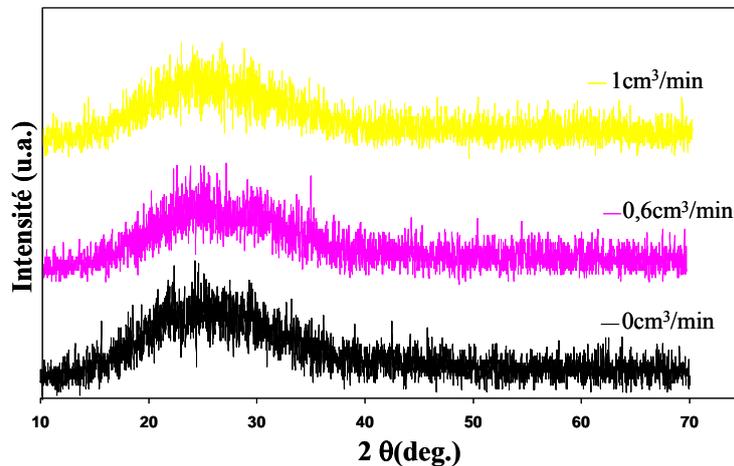


Figure 11 : Images DRX de films d'ITO obtenus à température ambiante avec différents flux d'oxygène.

#### IV.2 Effet de la température de substrat pendant la croissance du film assisté par un flux d'oxygène ( $1\text{cm}^3/\text{min}$ ) :

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la stœchiométrie en oxygène joue un rôle important au niveau des propriétés électrique, optique et morphologique, ainsi que sur la vitesse de dépôt ; par contre, nous n'avons pas noté de modifications du point de vue de la cristallinité des couches qui reste un des objectifs de cette étude. Ainsi, le premier traitement envisagé est un dépôt thermiquement activé pendant la croissance du film ; le flux d'oxygène sera fixé à  $1\text{cm}^3/\text{min}$ .

Pour répondre aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques flexibles, les températures de substrat ne doivent pas excéder  $200^\circ\text{C}$  afin de conserver les propriétés de transparence et de flexibilité à des substrats plastiques. Nous avons donc chauffé le porte-substrat à l'aide d'un thermocoax jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  et contrôlé sa température à l'aide d'un thermocouple.

Les résultats sont donnés dans le tableau 2, où nous avons reporté les variations de la conductivité, de la transmission optique et de la vitesse de dépôt en fonction de la température du substrat pour des films d'ITO obtenus à flux d'oxygène constant ; l'épaisseur moyenne des films d'ITO est de  $100\text{nm}$ . Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir à la fois une transmission (de l'ordre de 90% à  $550\text{nm}$ ) et une conductivité (de l'ordre de  $800$  à  $900\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) élevées pour des températures de substrat supérieures à  $100^\circ\text{C}$  et dans le même temps, la vitesse de dépôt croît de façon importante aux températures les plus élevées ; ceci est probablement dû à une augmentation de la mobilité de surface des adatoms pour former

des amas de grains avec des liaisons à densité élevée et ainsi favoriser le recristallisation des couches.

Température du substrat (°C)	Conductivité ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Transmission (%) à 500 nm	Vitesse de dépôt ( $\text{\AA}/\text{min}$ )
20	900	80	2,7
60	610	85	3,4
130	800	90	5,55
200	870	90	7

Tableau 2 : Valeurs de conductivité, transmission et de vitesse de dépôt pour des films d'ITO déposés avec différentes températures de substrat.

Ces premières études mettent en évidence que le flux d'oxygène et la température du substrat ont une influence très importante sur la vitesse de dépôt : elle est maximale pour des dépôts obtenus à des températures élevées et non assistés par un flux d'oxygène.

Dans la littérature<sup>[18, 28]</sup>, il est clairement établi que les propriétés cristallines sont gouvernées par le degré d'oxydation de la surface de la couche pendant la croissance. Par conséquent, si le flux d'oxygène est faible, il est nécessaire d'avoir une température du substrat importante pour obtenir un degré d'oxydation suffisant. Il a été montré<sup>[29]</sup> dans le cas de dépôts de couches d'ITO par pulvérisation magnétron, que si on abaisse la pression du gaz, il faut augmenter la température du substrat pour obtenir des couches orientées.

Sur la figure 12, nous avons représenté les images DRX de films d'ITO préparés à différentes températures de dépôt. Pour des températures de dépôt supérieures à 100°C, il apparaît une orientation préférentielle matérialisée par un pic de diffraction à 30,56° correspondant à la réflexion du plan (222), qui est caractéristique de la structure polycristalline bixbyite de l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Par ailleurs, les pics caractéristiques de Sn (autour de 43,8° et de 44,8°) et de  $\text{SnO}_2$  (autour de 26,5° et de 34,2°) n'apparaissent pas, ce qui signifierait que les atomes d'étain se sont bien solubilisés dans la maille cristalline de  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>[18, 30]</sup>.

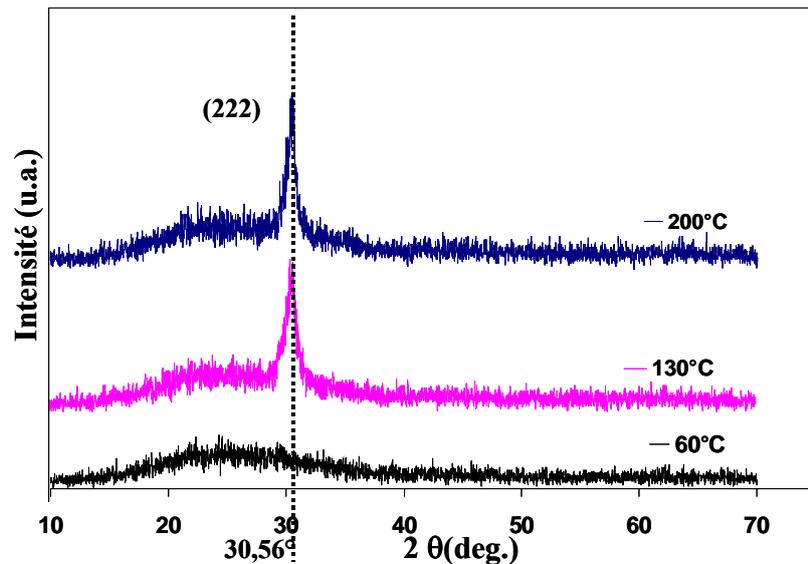


Figure 12 : Images DRX de films d'ITO déposés pour différentes températures de substrat avec un flux d'oxygène de  $1\text{cm}^3/\text{min}$ .

Les figures 13 et 14 représentent les caractérisations morphologique et structurale de films d'ITO obtenus avec et sans apport d'oxygène pour une température de dépôt de  $200^\circ\text{C}$ . Ces caractéristiques font apparaître les effets du bombardement du flux gazeux pendant la croissance du film. La morphologie de la surface est considérablement modifiée : sous flux gazeux, elle fait apparaître principalement une diminution de la dimension des grains (avec une chute de la rugosité de  $36\text{nm}$  à  $1\text{nm}$ ), une destruction de la microstructure colonaire de la couche, une densité plus élevée (donc des couches moins poreuses) et une orientation cristalline améliorée avec le pic (222) beaucoup plus intense. Ces études permettent de montrer de fortes corrélations entre la vitesse de dépôt, le flux d'oxygène et la température de substrat, qui ont une influence directe sur la structure cristalline des couches déposées. De plus, nous n'avons pas obtenu l'effet escompté en ce qui concerne une nette augmentation de la conductivité pour des couches mieux orientées.

Finalement, les paramètres clés pour obtenir des propriétés attractives (faible résistivité, forte transmission, faible rugosité et une température suffisamment basse pour réaliser des dispositifs « tout organiques ») sont le débit de flux d'oxygène et la température du substrat : le meilleur compromis pour l'ensemble des paramètres est un débit d'oxygène de  $1\text{cm}^3/\text{min}$  et une température autour de  $130^\circ\text{C}$ .

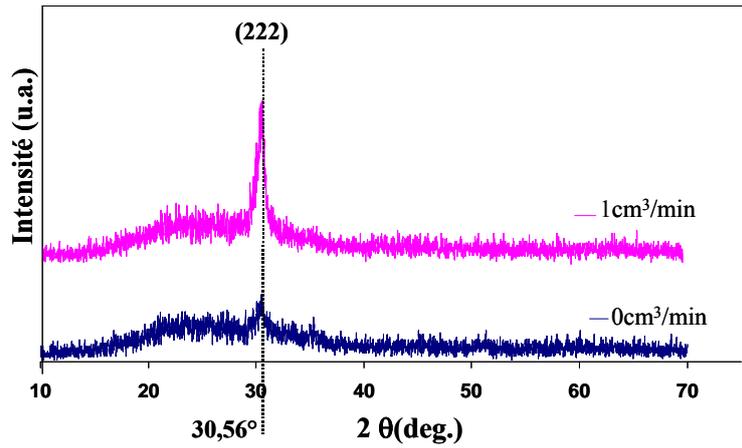
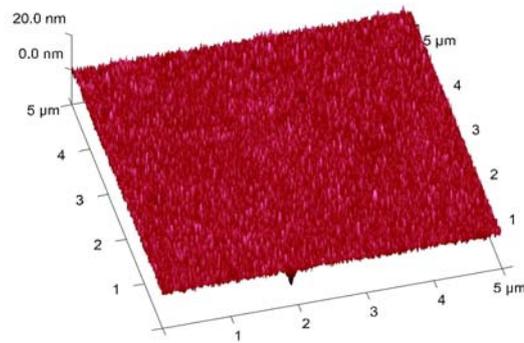
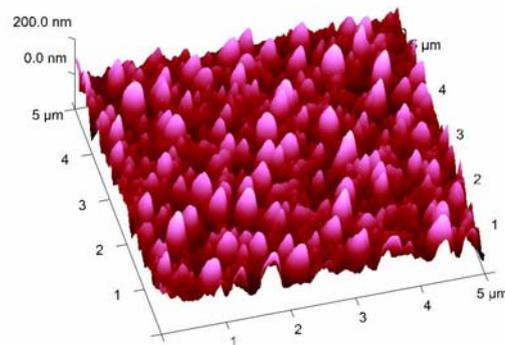


Figure 13 : Images DRX de films d'ITO déposés pour différents flux d'oxygène avec une température du substrat de 200°C .



a)



b)

Figure 14 : Images AFM 3D de la surface de l'ITO obtenue :  
a) Avec un flux d'oxygène de 1 cm<sup>3</sup>/min et une température de substrat de 200°C,  
b) Sans flux d'oxygène et pour une température de substrat de 200°C .

### IV.3 Effet de l'épaisseur de films d'ITO thermiquement activés (130°C) et assistés par un flux d'oxygène (1cm<sup>3</sup>/min) :

Dans ce paragraphe, nous allons donc exposer les propriétés les plus générales sur des couches d'ITO thermiquement activées (à 130°C : température suffisamment haute pour obtenir les propriétés recherchées et suffisamment basse pour ne pas altérer la plupart des supports organiques) et assistées par un flux d'oxygène (1cm<sup>3</sup>/min).

La figure 15 montre les variations de la résistance carrée  $R_c$  en fonction de l'épaisseur du film :  $R_c$  diminue avec l'épaisseur croissante du film. L'autre paramètre important est la transmission qui semble relativement indépendante de l'épaisseur du film : en moyenne, elle est de 85% dans le visible (figure 16). Seules des interférences caractérisées par les ondulations de la transmission sont fonction de l'épaisseur et peuvent augmenter ou diminuer localement la transmission.

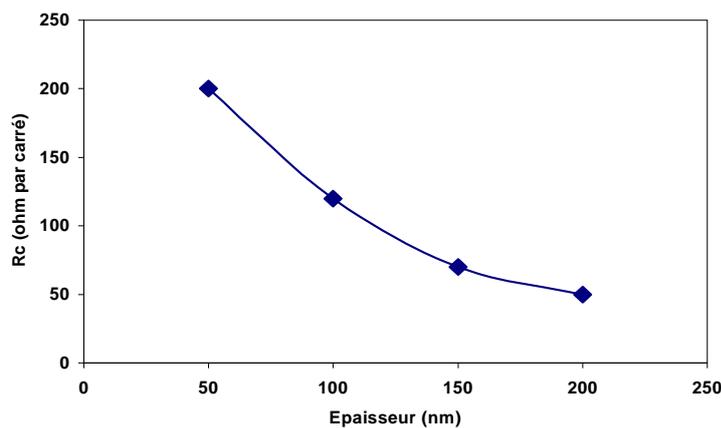


Figure 15 : Variation de la résistance carrée  $R_c$  en fonction de l'épaisseur du film.

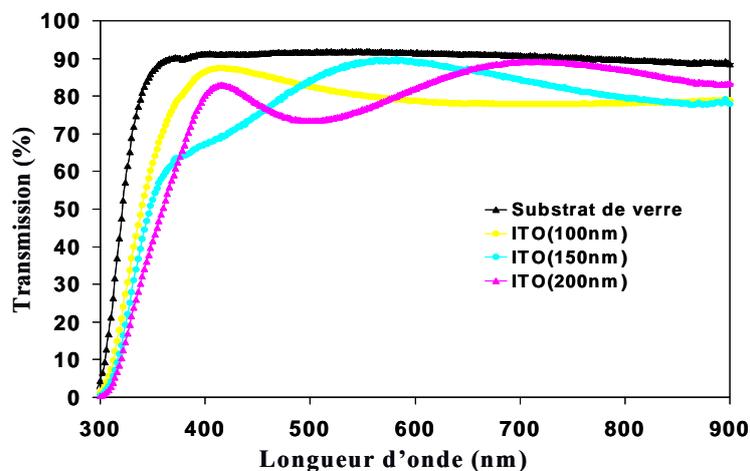


Figure 16 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs d'ITO sur verre.

A partir de la connaissance du coefficient d'absorption et suivant le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  (figure 17), nous avons déterminé le gap optique de ces couches. On note qu'il diminue avec l'épaisseur de l'ITO ; il passe de 3,9eV pour une épaisseur de 100nm à 3,79eV pour 200nm. Ce comportement est couramment observé<sup>[31, 32]</sup> : plus le film croît, plus la densité de dislocations augmente et cet effet se traduit par une distorsion de la structure cubique d' $\text{In}_2\text{O}_3$  provoquée par l'augmentation du nombre de défauts insaturés dans le film. En outre, le rétrécissement du gap optique peut être dû à l'incorporation de plus d'impuretés (oxygène, carbone...) et de défauts dans la couche pour des films épais<sup>[33, 34]</sup> ; ceci a pour conséquence d'augmenter la densité des états dans les queues de la bande de conduction.

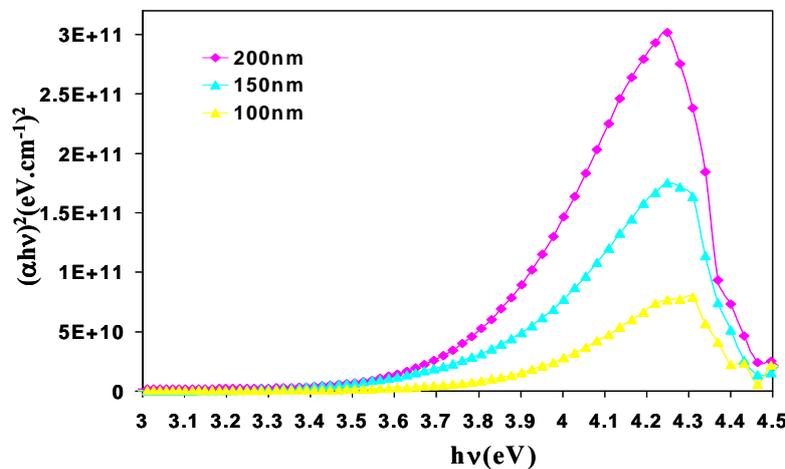


Figure 17 : Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes épaisseurs d'ITO sur verre.

Par ailleurs, nous avons tracé l'évolution de l'indice de réfraction ( $n$ ) et du coefficient d'extinction optique ( $k$ ) en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de films (figure 18). Nous n'observons pas de différence notable sur les mesures de  $n$  et de  $k$  pour les différentes épaisseurs d'ITO. Entre 400nm et 800nm, l'indice de réfraction décroît légèrement avec la longueur d'onde (il passe de 2,2 à 1,9) alors que le coefficient d'extinction reste relativement stable et faible (inférieur à 0,05). Aux plus courtes longueurs d'ondes (inférieures à 400nm), on note une forte augmentation du coefficient  $k$  (supérieur à 0,4 à partir de 300nm) ; cela est dû à l'absorption inter-bande<sup>[35]</sup>. Ces résultats sont en parfait accord avec d'autres travaux réalisés sur l'ITO obtenus par d'autres techniques de dépôt<sup>[35, 36]</sup>.

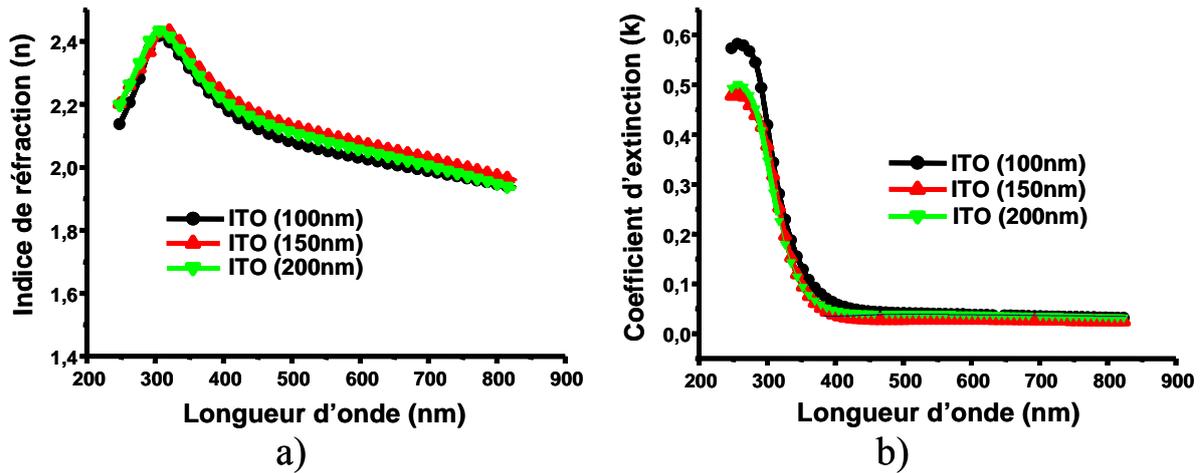


Figure 18 : a) Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs d'ITO sur verre

b) coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs d'ITO sur verre.

Dans le tableau ci-après, nous avons présenté les principales caractéristiques de films d'ITO pour les différentes épaisseurs.

Épaisseur d'ITO (nm)	Conductivité électrique ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Résistance carrée ( $\Omega/\square$ )	Transmission moyenne (%) dans le visible	Gap optique (eV)	Indice de réfraction à 550nm
100	833	120	85	3,9	2,1
150	952	70	-	3,82	2,1
200	1000	50	-	3,79	2,1

Tableau 3 : Valeurs de la conductivité, de la résistance carrée, de la transmission et du gap optique pour différentes épaisseurs de films d'ITO sur verre.

De nombreuses applications<sup>[37,38]</sup> nécessitent des couches d'ITO sur substrat souple, en particulier les composants optoélectroniques organiques<sup>[39,40,41]</sup> qui constituent un axe de recherche important dans notre laboratoire. Ici, nous proposons de résumer les caractéristiques électrique et optique de films d'ITO obtenus par IBS sur des substrats de polyéthylène téréphtalate (PET) d'une épaisseur de 50 $\mu\text{m}$ . Pour ce faire, nous avons réalisé les dépôts d'ITO sur PET en utilisant les conditions de travail qui ont été précédemment définies sur substrat de verre. Nous n'avons pas pu maintenir une température de substrat de 130°C, il s'est avéré rapidement que le PET s'altérerait dès que la température de dépôt était supérieure à 80°C, en perdant principalement ses propriétés mécaniques de flexibilité. En dessous de cette température limite, nous n'avons pas noté de modifications remarquables sur les propriétés

électrique, optique, morphologique et structurale. C'est la raison pour laquelle les caractéristiques des films d'ITO sur PET ont été obtenues à température ambiante avec un flux gazeux d'oxygène de  $1\text{cm}^3/\text{min}$  et sont données dans le tableau 4.

<b>Épaisseur d'ITO (nm)</b>	<b>Conductivité électrique (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Résistance carrée (<math>\Omega/\square</math>)</b>	<b>Transmission moyenne (%) dans le visible</b>	<b>Gap optique (eV)</b>	<b>Indice de réfraction à 550nm</b>
<b>100</b>	<b>666</b>	<b>150</b>	<b>75</b>	<b>3,65</b>	<b>2</b>
<b>150</b>	<b>740</b>	<b>90</b>	<b>70</b>	<b>3,63</b>	<b>2</b>
<b>200</b>	<b>769</b>	<b>65</b>	<b>65</b>	<b>3,61</b>	<b>2</b>

*Tableau 4 : Valeurs de la conductivité, de la résistance carrée, de la transmission et du gap optique pour différentes épaisseurs de films d'ITO déposés sur PET (à température ambiante et avec un flux gazeux de  $1\text{cm}^3/\text{min}$ ).*

Avec des films d'une même épaisseur déposés sur substrat de verre, la résistance carrée est plus élevée et la transmission est plus faible. Ces différences sont dues en grande partie à la température de dépôt qui joue un rôle fondamental sur les propriétés cristallines des couches. En ce qui concerne les faibles valeurs de transmission des couches, elles sont liées à la mauvaise transparence du PET utilisé pour cette étude.

Par ailleurs, il apparaît une valeur du gap optique plus faible dans le cas d'un support plastique ; ceci a déjà été observé par d'autres auteurs<sup>[35]</sup>.

#### **IV.4 Effet d'une sous-couche de ZnO :**

Nous avons précédemment vu que le traitement thermique du substrat pour activer les dépôts des adatoms améliorerait de façon générale les propriétés des couches déposées ; cependant, dans le cas où le dépôt doit être effectué sur une couche ou un substrat thermosensible, le chauffage est proscrit. Comme nous l'avons déjà souligné, il existe plusieurs stratégies pour améliorer les propriétés des couches d'ITO. Ici, nous proposons de modifier la couche d'ITO par un dépôt préliminaire sur le substrat d'une sous-couche de ZnO. Il a été montré<sup>[23, 24]</sup> que le fait de déposer une couche d'ITO sur une sous-couche de ZnO à axe C orienté (le plan C des cristallites de ZnO correspond au plan de densité d'empilement maximum), améliore, d'une part, la cristallinité de l'ITO avec une orientation préférentielle, et d'autre part, la conductivité électrique. Pour cette étude, nous avons fixé l'épaisseur de

l'ITO à 150nm, préparé à température ambiante avec un flux d'oxygène de 1cm<sup>3</sup>/min (condition optimale de dépôt à basse température).

#### IV.4.1 Caractérisations électrique, optique et structurale de couches de ZnO :

Les couches de ZnO ont été obtenues par pulvérisation ionique d'une cible de ZnO suivant les mêmes conditions de dépôt que les couches d'ITO. L'objectif de cette étude dans un premier temps est de mettre en évidence les paramètres clés des propriétés électrique, optique et cristalline de couches minces de ZnO. Une étude préliminaire a montré que l'effet de l'oxygène pendant la croissance des couches de ZnO présentait une influence négative sur les propriétés électriques : les couches produites ont une forte transmission mais une résistivité élevée car elles sont très oxydées, c'est la raison pour laquelle l'oxyde de zinc à l'état non-dopé est plus utilisé pour ses propriétés piézoélectriques qu'électriques.

Comme nous l'avons observé dans le cas de l'ITO, la résistance carrée dépend fortement de l'épaisseur de la couche ; ainsi nous avons évalué l'effet de l'épaisseur de films de ZnO sur les propriétés électrique, optique et structurale. Dans le tableau 5, nous avons reporté les valeurs de la conductivité, de la transmission et du gap optique pour différentes épaisseurs de couches de ZnO ; il apparaît une dépendance inhabituelle de la conductivité avec l'épaisseur de la couche obtenue à température ambiante : une épaisseur de l'ordre de 120nm de ZnO semble être la valeur optimale pour obtenir une conductivité maximale de l'ordre de 50Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> ; un tel comportement a déjà été observé par d'autres auteurs<sup>[42, 43]</sup>, mais il est resté inexplicé.

Epaisseur du ZnO (nm)	Température du substrat (°C)	Conductivité électrique (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Transmission (%) à 550nm	Gap optique (eV)
20	20	0,3	90	3,16
40	20	5	89	3,22
80	20	0,15	88	3,24
<b>120</b>	<b>20</b>	<b>50</b>	<b>78</b>	<b>3,30</b>
160	20	0,5	90	3,31
200	20	2,1	88	3,32
240	20	0,6	87	3,37

Tableau 5 : Valeurs de la conductivité, de la transmission et du gap optique pour différentes épaisseurs de films de ZnO déposés sur verre.

Sur la figure 19, nous avons reporté les variations de la résistance carrée  $R_c$  en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO ; il apparaît des valeurs de  $R_c$  très importantes (en moyenne de l'ordre de  $10^5 \Omega/\square$ ) excepté pour une épaisseur de 120 nm (2 ordres de grandeur de différence). Cependant, cette valeur demeure élevée pour envisager le ZnO en tant qu'électrode dans les dispositifs optoélectroniques.

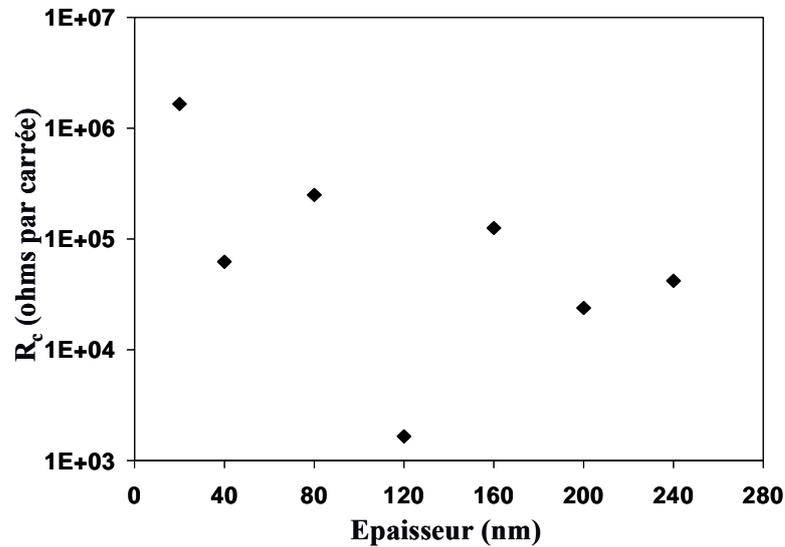


Figure 19 : Variation de la résistance carrée  $R_c$  en fonction de l'épaisseur du film.

En ce qui concerne la transmission des films de ZnO, elle est en moyenne supérieure à 80% dans le visible et sensiblement indépendante de l'épaisseur (figure 20). Par ailleurs, à partir de la transmission, nous avons calculé l'absorption pour en déduire le gap optique ( $E_g$ ). Contrairement à ce que nous avons précédemment observé dans le cas de l'ITO,  $E_g$  augmente avec l'épaisseur du ZnO (figure 21) : il passe de 3,16eV pour 20nm à 3,37eV pour un film de 240nm d'épaisseur. Des résultats similaires ont été obtenus pour des films de ZnO déposés par la technique sol-gel<sup>[44, 45]</sup>. Dans les semiconducteurs dégénérés à large gap, le gap peut augmenter ou diminuer avec la variation de la concentration de porteurs<sup>[26]</sup>. Ainsi, le décalage de la bande de gap vers les hautes énergies est lié à l'augmentation de la concentration des porteurs selon un effet de Burstein-Moss (B.M.)<sup>[46, 47]</sup> :

$$\Delta E_g^{BM} = \left( \frac{\hbar^2}{2m^*e} \right) (3\pi^2 N)^{\frac{2}{3}}$$

où  $m^*$  est la masse effective de l'électron et  $N$  la concentration des porteurs.

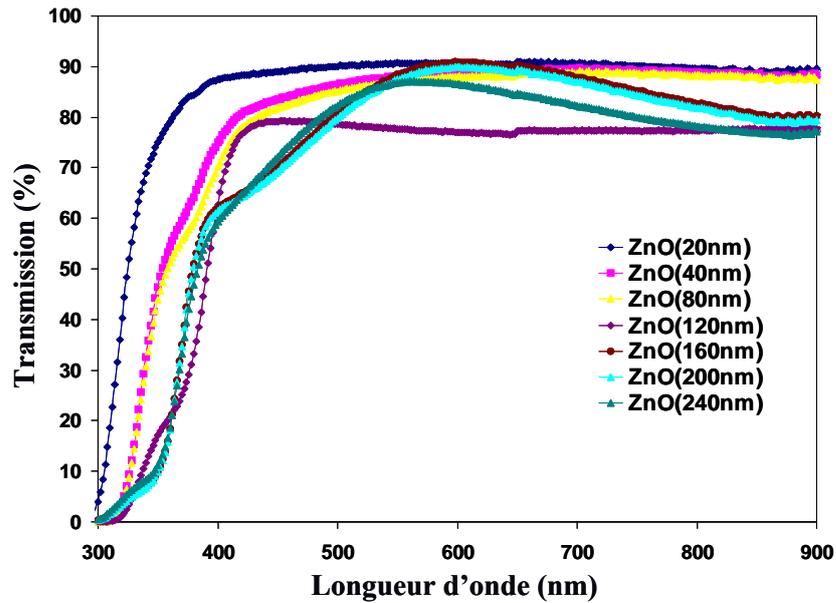


Figure 20 : Spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de ZnO sur verre.

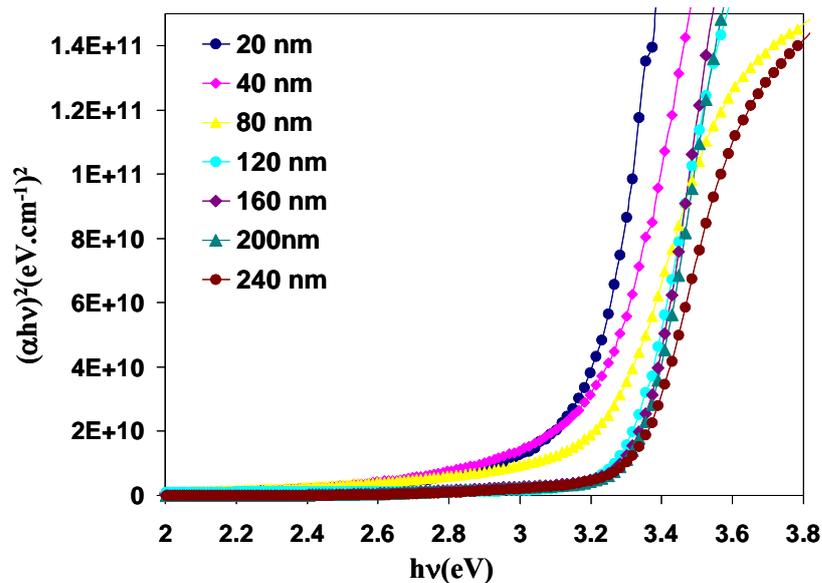


Figure 21 : Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes épaisseurs de ZnO sur verre.

Par ailleurs, l'analyse DRX de films de ZnO (présentée dans le tableau 4) a montré des structures amorphes pour des dépôts à température ambiante, sauf peut-être pour une épaisseur de ZnO de 120nm pour laquelle apparaît une amorce de pic à  $2\theta=34,7^\circ$  (002) présentant malgré tout une mauvaise orientation de l'axe C (figure 22). Les résultats sont améliorés dès que la température de substrat dépasse  $100^\circ\text{C}$  avec un seul pic de diffraction

correspondant à la réflexion du plan (002). De plus, nous avons observé que la conductivité des films de ZnO diminuait brutalement avec la température du substrat (on est passé de  $50\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  à  $4.10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pour une température de dépôt de  $200^\circ\text{C}$ ) : la résistivité a été augmentée d'un facteur  $10^4$ . Ce type de comportement est généralement obtenu dans le cas des couches épitaxiales monocristallines de ZnO pour des températures de substrat de  $200^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ .

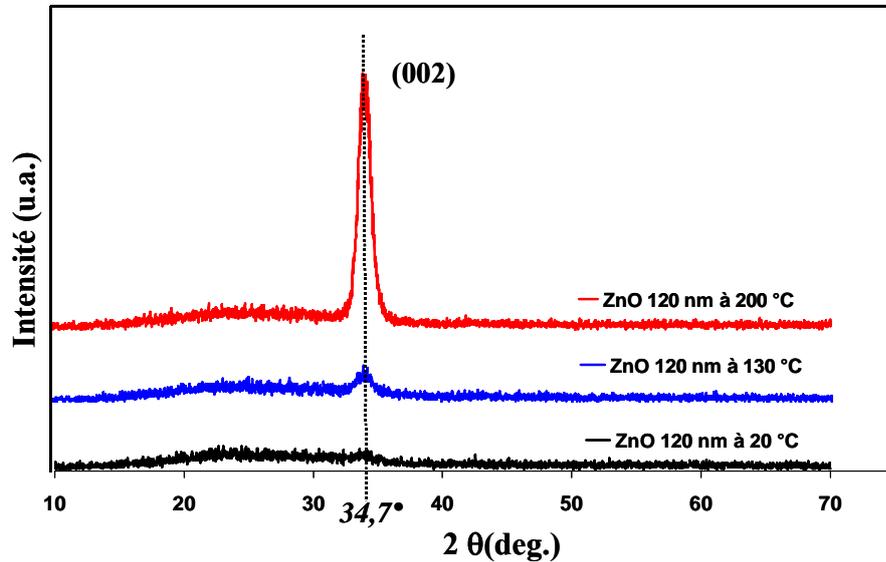


Figure 22 : Images DRX de films de ZnO de 120nm déposés sur verre pour différentes températures de substrat.

#### IV.4.2 Propriétés électrique, optique et cristalline de bicouches ITO/ZnO :

Pour cette étude, nous avons déposé des films d'ITO d'une épaisseur de 150nm (obtenus à température ambiante) sur différentes épaisseurs de substrat de ZnO obtenu à température ambiante ; les caractérisations électriques de ces différents dépôts sont reportées dans le tableau 6. Comme nous l'avons déjà signalé, la résistance carrée est un paramètre important en ce qui concerne les performances des composants optoélectroniques. Ainsi, une électrode composée d'une sous-couche de ZnO de 120nm (obtenue à température ambiante) est l'épaisseur optimale pour obtenir une valeur minimale de la résistance carrée (de l'ordre de  $60\Omega/\square$ ). Par contre, le fait de déposer une couche d'ITO sur un substrat de ZnO préparé à une température supérieure à  $100^\circ\text{C}$  a pour conséquence de faire chuter la conductivité (ou d'augmenter la résistance carrée). Ce résultat nous interpelle mais nous ne focaliserons pas notre étude sur ce point qui ne correspond pas aux objectifs que nous nous sommes fixés.

<b>Epaisseur de la bicouche ITO (150nm)/ZnO(nm)</b>	<b>Résistance carrée (<math>\Omega/\square</math>)</b>	<b>Transmission (%) à 550 nm</b>
150/0	89	86
150/20	86	75
150/40	84	76
150/80	91	77
<b>150/120</b>	<b>62</b>	<b>76</b>
150/160	91	87
150/200	91	78

Tableau 6 : Valeurs de la résistance carrée et de la transmission optique pour différentes épaisseurs de films de ZnO (variant de 0 à 240nm) obtenus à température ambiante.

Comme nous l'avons précédemment observé, l'ITO cristallise dans la structure bixbyite de l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) avec un pic de diffraction à  $2\theta=30,56^\circ$  (pour des températures supérieures à  $100^\circ\text{C}$ ). Sur la figure 23, nous montrons qu'un ITO obtenu à température ambiante (structure amorphe représentée figure 23a) par dépôt sur une couche de ZnO orienté suivant le plan (002) change en un ITO polycristallin orienté suivant le plan (222) à condition que la température de dépôt du ZnO soit supérieure à  $100^\circ\text{C}$  (figure 23c et figure 23d). Finalement, on constate une discordance entre les caractéristiques électriques et l'analyse structurale : la conductivité électrique de l'ITO s'avère élevée dans le cas où la couche d'ITO est mal orientée (figure 23b). Ce résultat peut paraître surprenant mais il est en accord avec l'objectif de l'étude (préparation d'OTCs à basses températures).

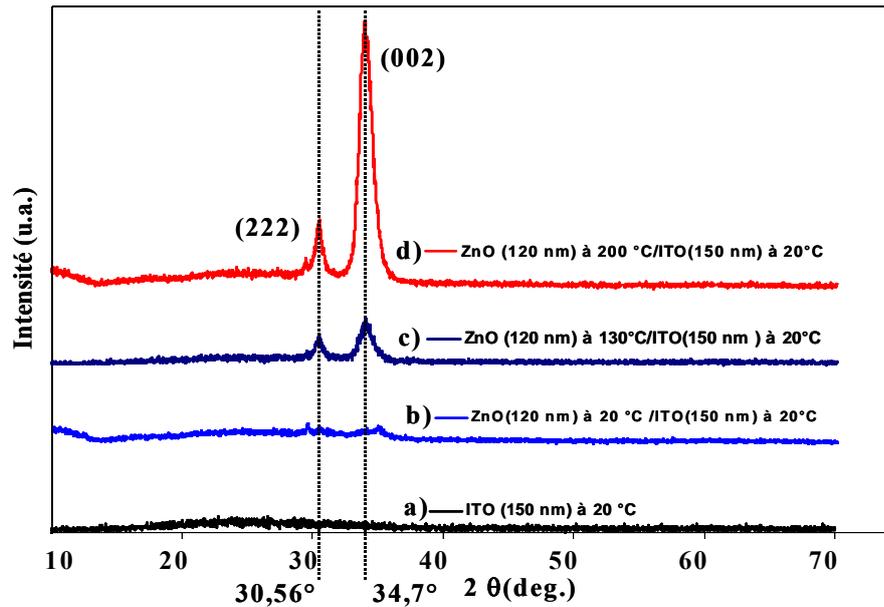


Figure 23 : Images DRX de films d'ITO (150nm) obtenus à 20°C et déposés sur: a) un substrat de verre, b) un film de ZnO (120nm) obtenu à 20°C, c) un film de ZnO (120nm) obtenu à 130°C et d) un film de ZnO (120nm) obtenu à 200°C.

Pour terminer, la transmission des bicouches réalisées (ITO(150nm)/ZnO(Xnm)) est en moyenne supérieure à 80 % dans le domaine visible et est relativement indépendante de l'épaisseur (figure 24) ; on observe des interférences (caractérisées par les ondulations de la transmission), qui sont fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO.

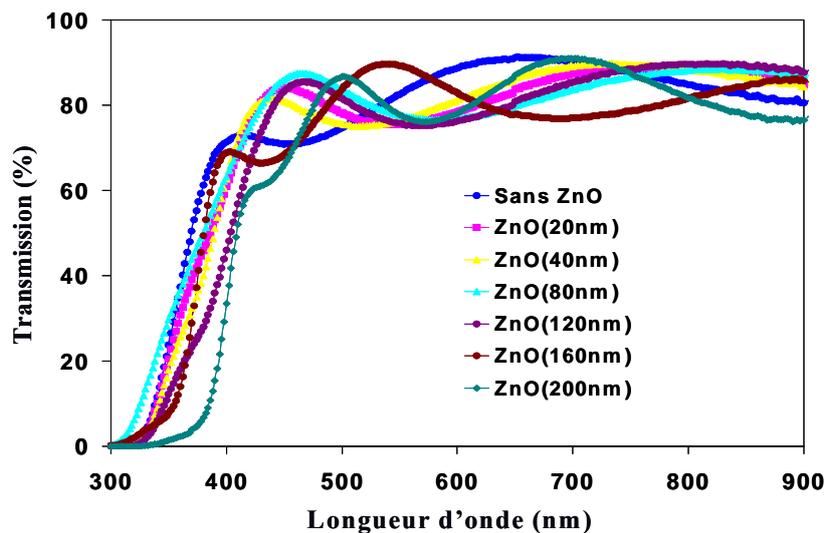


Figure 24 : Transmission de ITO/ZnO en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de ZnO.

Finalement, la stratégie visant à un dépôt d'ITO (réalisé à température ambiante) sur un substrat de ZnO (également réalisé à température ambiante) a permis, d'une part, d'optimiser les propriétés optiques et électriques d'électrodes bicouches et, d'autre part, d'envisager leur réalisation sur substrat plastique. Pour valider la qualité des électrodes ITO/ZnO et évaluer les modifications principalement électrique et structurale de la couche d'ITO, nous avons élaboré un composant OLED.

## **V Performances des OLEDs avec une anode ITO/ZnO :**

Dans ce paragraphe, nous débuterons par une présentation du mode opératoire de réalisation et de caractérisation des OLEDs. Puis nous terminons par une présentation des caractéristiques de densité de courant et de luminance en fonction de la tension de polarisation pour différentes configurations d'électrodes.

### **V.1 Principe de l'électroluminescence :**

Le phénomène d'électroluminescence dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) est maintenant bien connu<sup>[48]</sup>. Il se décompose en plusieurs étapes successives qui sont représentées sur la figure 25 : l'injection des porteurs (électrons par la cathode et trous par l'anode), leur transport à travers la ou les couches organiques sous forme d'entités chargées appelées polarons (l'apport de charge se traduit par la formation de polarons positif p<sup>+</sup> ou négatif p<sup>-</sup>), la recombinaison des porteurs de charges opposées en un état excité neutre appelé exciton, et en dernier lieu la désexcitation de l'exciton. L'exciton formé a 25% de chance d'être dans un état de symétrie singulet (S) et 75% d'être dans un état de symétrie triplet (T)<sup>[46]</sup>. L'exciton à l'état triplet a une valeur de spin égale à 1 et ne peut disparaître de façon radiative au cours d'une transition permise par la théorie des règles de transition. Seuls les états singulets peuvent se désexciter de façon radiative et donner lieu à l'émission de lumière.

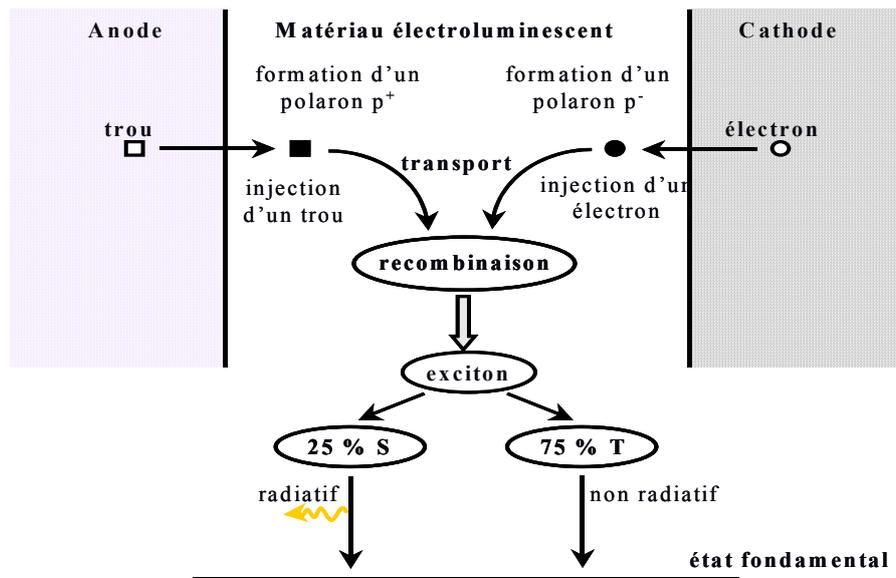


Figure 25 : Décomposition simplifiée du phénomène d'électroluminescence.

## V.2 Procédés de réalisation et de caractérisation des diodes électroluminescentes :

### V.2.1 Nettoyage de l'anode :

Il s'agit d'une étape importante dans la réalisation des diodes électroluminescentes. En effet, l'anode joue un rôle primordial dans le vieillissement des dispositifs et il est crucial d'avoir des états de surface aussi propres que possible.

Le procédé de nettoyage pour l'ITO (ou pour le ZnO) comprend plusieurs étapes où les échantillons passent successivement dans les bains suivants :

- Eau désionisée sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes,
- Acétone sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes
- Ethanol sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes
- Eau désionisée sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes
- Rinçage à l'eau désionisée,
- Etuvage à 60°C pendant 1h.

### V.2.2 Techniques de dépôt des couches organiques et dispositifs expérimentaux :

Nous avons utilisé deux méthodes de dépôt :

- Le dépôt à la tournette pour les polymères
- Le dépôt par évaporation sous vide pour les petites molécules et la cathode métallique.

### a. Dépôt à la tournette ou « spin-coating »:

Le « spin-coating » est une méthode de dépôt par centrifugation. Le matériau organique en solution est déposé sur un substrat à l'aide d'une pipette, le substrat étant fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. La mise en rotation permet au matériau de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge (figure 26). La vitesse de rotation et l'accélération de la tournette sont les deux principaux paramètres permettant de faire varier l'épaisseur du film organique. Cette méthode est essentiellement utilisée pour le dépôt de polymères.

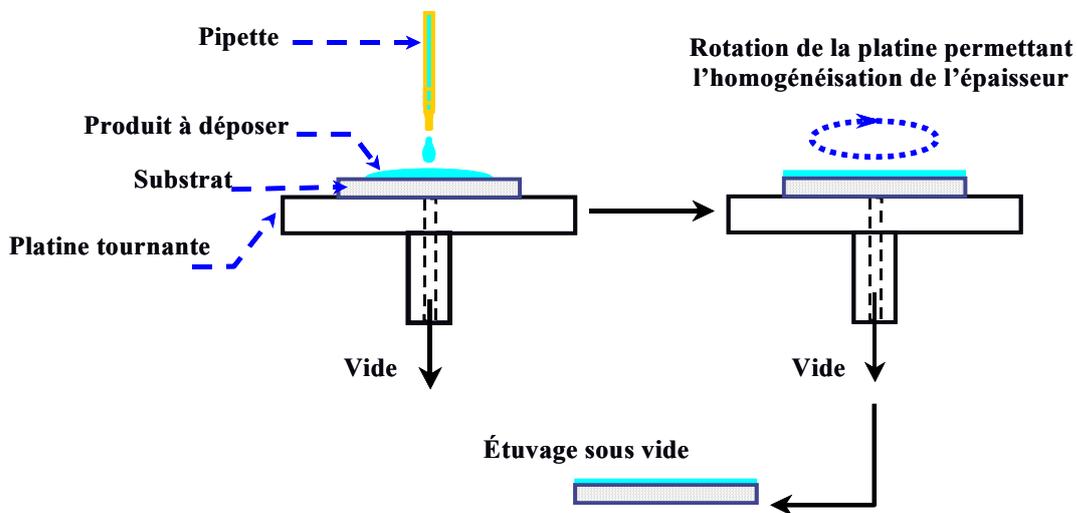


Figure 26 : Procédé de dépôt à la tournette.

Avantages :

- Faible coût du matériel utilisé
- Possibilité de dépôt de grande surface

Inconvénients :

- Le matériau doit être soluble
- Structures multicouches difficiles à réaliser (problème de solvant)
- Effets de bord (épaisseur plus importante sur les bords du substrat)
- Stockage (dégradation et altération).

### b. Dépôt en phase vapeur :

Le matériau est chauffé sous vide ( $<10^{-6}$  mbar) dans une nacelle métallique soumise à un fort ampérage (figure 27). Après évaporation ou sublimation, il va ensuite se condenser en

particulier sur le substrat en formant un film homogène dont l'épaisseur est contrôlée avec une balance à quartz.

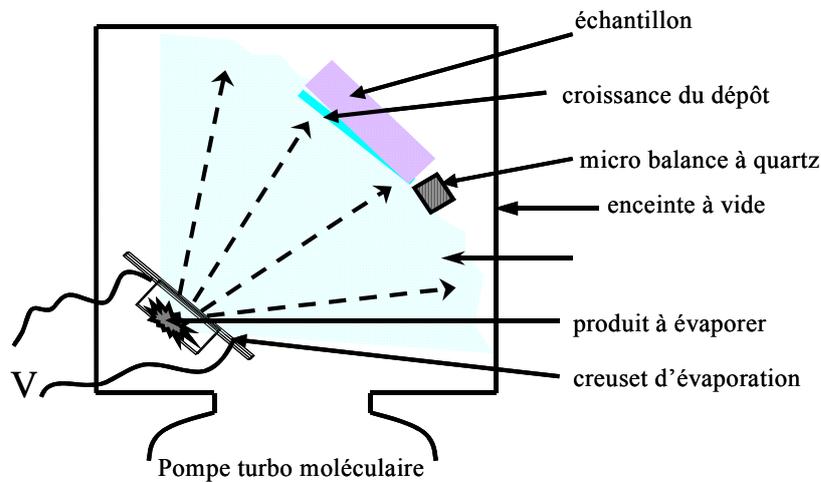


Figure 27 : Procédé de dépôt par évaporation.

Avantages :

- Utilisation multicreuset pour des structures multicouches
- Balance à quartz : contrôle de l'épaisseur du film en croissance
- Bonne qualité des interfaces : pas de pollution atmosphérique.

Inconvénients :

- Technique lourde et bâti coûteux
- Effet du rayonnement (creuset) : dégradation chimique, recristallisation
- Faible rendement du procédé
- Surface de dépôt plus réduite que pour les polymères

### c. Support d'échantillons pour le dépôt en phase vapeur :

Le support (Figure 28) est constitué d'un disque d'aluminium dans lequel sont découpés quatre trous carrés avec épaulement, de la taille d'un échantillon (12x12mm<sup>2</sup>). L'échantillon est maintenu entre l'épaulement et une lamelle en laiton amovible de manière à ne pas sortir de son emplacement durant les manipulations. Le transfert des échantillons du sas vers l'enceinte, ou inversement, est assuré par la tige de transfert qui vient se visser sur le trou fileté du support.

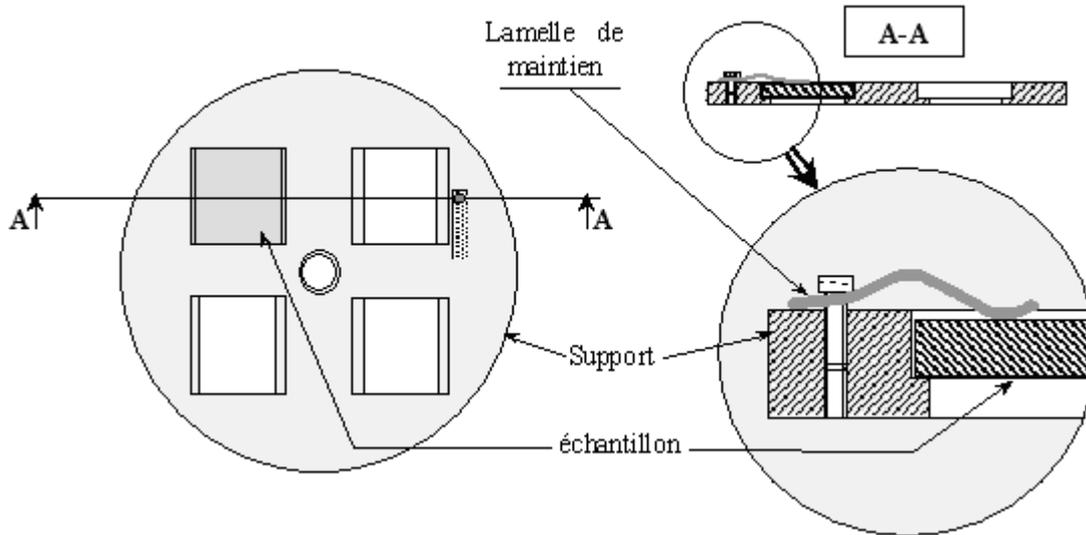


Figure 28 : Schéma du support d'échantillons.

#### d. Masque de dépôt de la cathode :

Le dépôt de la cathode en aluminium pour les composants OLEDs, s'effectue par évaporation sous vide ( $10^{-6}$ mbar) à travers un masque (figure 29) qui détermine la surface d'émission des diodes. Sur un même échantillon nous réalisons 6 diodes : quatre diodes de surface  $7,1\text{mm}^2$  et deux de surface  $1,77\text{mm}^2$ .

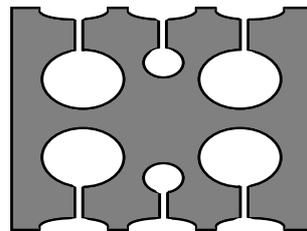
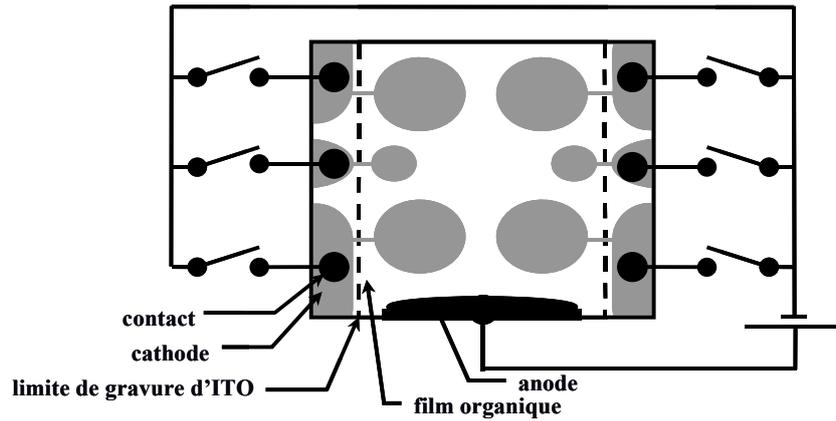


Figure 29 : Masques pour le dépôt de la cathode.

Ci-après nous présentons un exemple des diodes testées avec un système d'alimentation :



### V.2.3 Cellule de mesure :

La cellule de mesure (figure 30) a été réalisée spécialement pour des substrats dont la surface est égale à  $12 \times 12 \text{ mm}^2$ . Une tension continue est appliquée à la structure étudiée par l'intermédiaire d'une connexion électrique étanche reliée à des pointes métalliques par des fils de cuivre. La structure électroluminescente est plaquée sur les pointes qui font office de contacts. La cellule est placée dans son étui étanche sous une atmosphère d'azote afin de limiter les risques d'oxydation de la cathode. La quantité de lumière émise par les diodes est recueillie (par une photodiode), à travers un hublot en verre transparent.

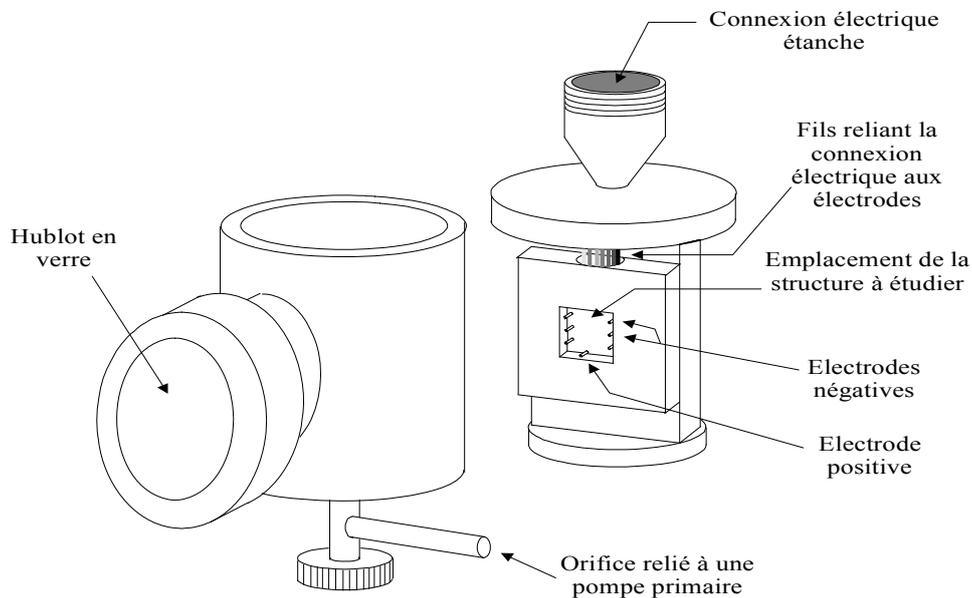


Figure 30 : La cellule de mesure et son étui étanche.

Pour mesurer l'intensité du courant et la luminance en fonction de la tension, un banc de mesure a été entièrement automatisé et mis en place au laboratoire (figure 31).

Ce banc de caractérisations est composé des éléments suivants :

- Une source de tension Thurlby Thandar Instruments (TTI) de type PL330P pour alimenter la diode sous une tension  $U$ .
- Un électromètre Keithley 617, remplacé par la suite par un multimètre Keithley 2700, pour mesurer l'intensité  $I$  du courant dans la diode.
- Un montage amplificateur pour amplifier l'intensité  $I_{ph}$  à la sortie de la photodiode.
- Un multimètre Keithley 175 pour mesurer la tension  $V_{ph}$  à la sortie de l'amplificateur.
- Un ordinateur pour contrôler la source de tension  $U$  et relever la tension  $V_{ph}$  et l'intensité  $I$  à la sortie du multimètre et de l'électromètre.

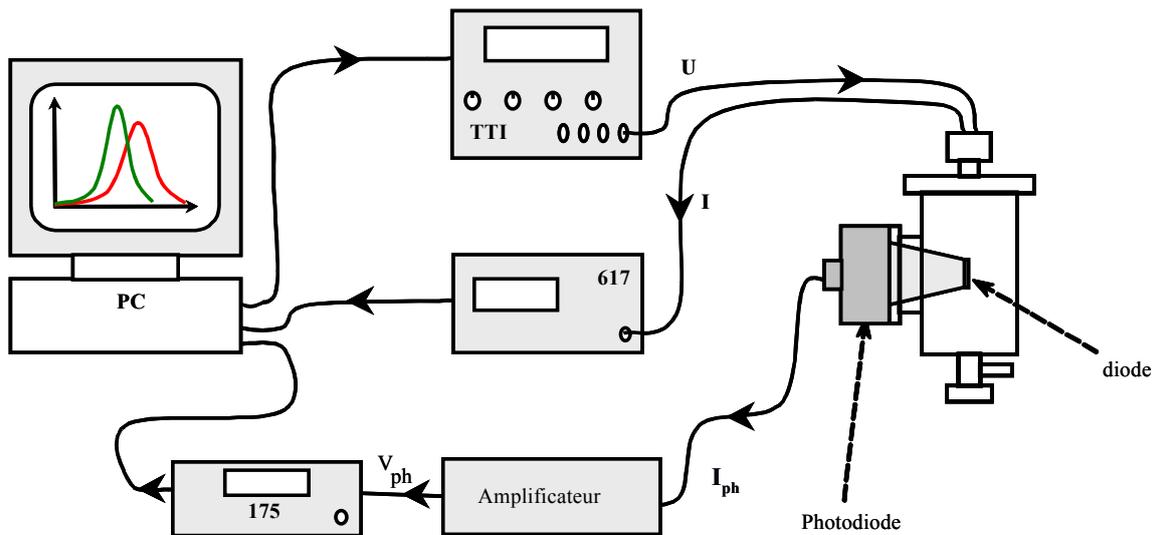


Figure 31 : Banc de caractérisations optoélectroniques.

### V.3 Caractéristiques $I(V)$ et $L(V)$ d'OLEDs obtenues avec une anode ITO (150nm)/ZnO(Xnm) :

Pour évaluer les modifications électriques de la couche d'ITO par un dépôt préliminaire d'une sous-couche de ZnO, nous avons élaboré un composant OLED classique (figure 32) avec deux couches organiques, l'une optimisée pour l'émission dans le vert ( $\lambda=550\text{nm}$ ) et le transport des électrons (Alq3 : tri(8 - hydroxyquinoline) aluminium) et l'autre optimisée avec l'anode pour le transport des trous (TPD : N, N' - diphenyl - N,N' - (3-méthylphényl) - 1, 1' - biphenyl - 4,4' - diamine) et de configuration verre/ZnO(Xnm)/ITO(150nm)/TPD(40nm)/Alq3(60nm)/Al. Ce type de composant est maintenant développé depuis plus d'une dizaine d'années dans le laboratoire.

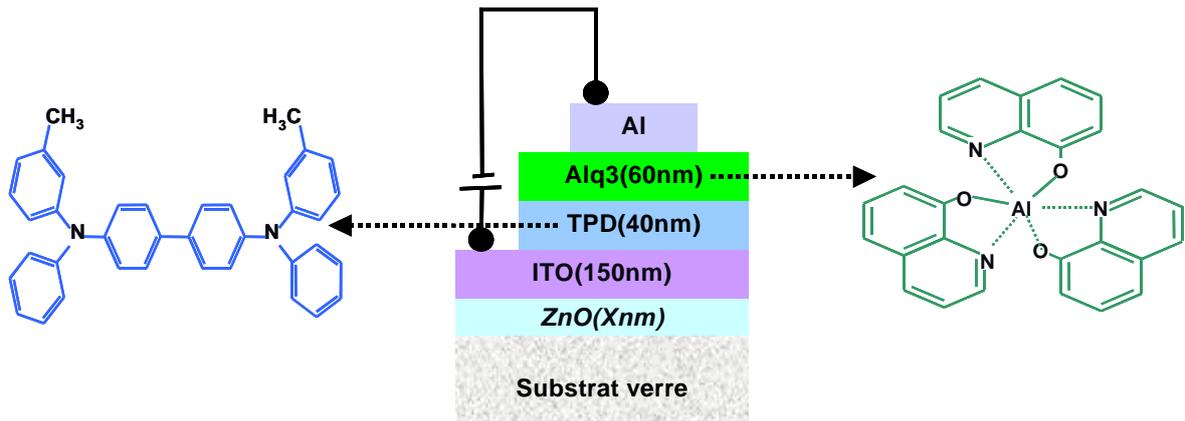


Figure 32 : OLED à base de TPD et d'Alq3.

Les diodes ainsi réalisées présentent la structure de bandes indiquée ci-après (figure 33) :

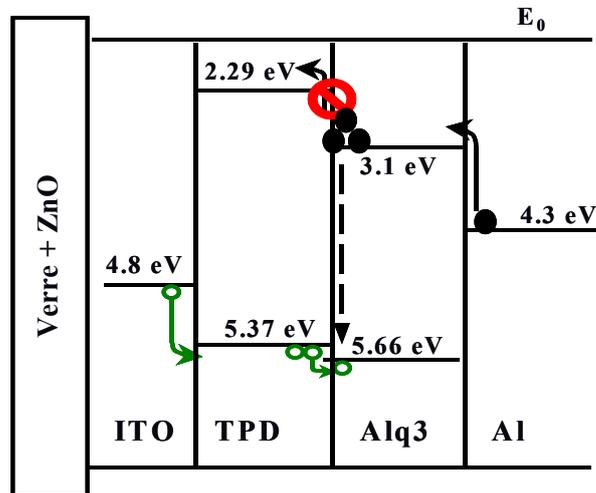


Figure 33 : Schéma de bandes de la structure ITO/TPD/Alq3/Al.

Dans cette structure, nous avons volontairement choisi une cathode en aluminium, dont le travail de sortie est de 4,3eV, et par conséquent très éloigné du niveau LUMO de l'Alq3 (avec une barrière de potentiel de 1,2eV). Par contre, les trous ne rencontrent que peu de résistance à leur circulation avec une faible barrière de potentiel ; ce qui va permettre de favoriser l'injection des trous tout en limitant celle des électrons et évaluer de façon univoque l'influence de l'épaisseur de la couche de ZnO sur les performances des diodes réalisées.

Nous reportons dans le tableau ci-après les valeurs de résistance carrée et de transmission optique pour les anodes qui ont été évaluées dans les composants OLEDs.

Épaisseur de la bicouche ITO (150nm)/ZnO(nm)	Résistance carrée ( $\Omega/\square$ )	Transmission (%) à 550 nm
150/0	89	86
150/40	84	76
150/80	91	77
<b>150/120</b>	<b>62</b>	<b>76</b>
150/160	91	87
150/200	91	78

Sur la figure 34a, nous avons représenté la densité de courant en fonction de la tension pour différentes épaisseurs de l'anode ITO(150nm)/ZnO(Xnm) (avec X variant de 0 à 200nm).

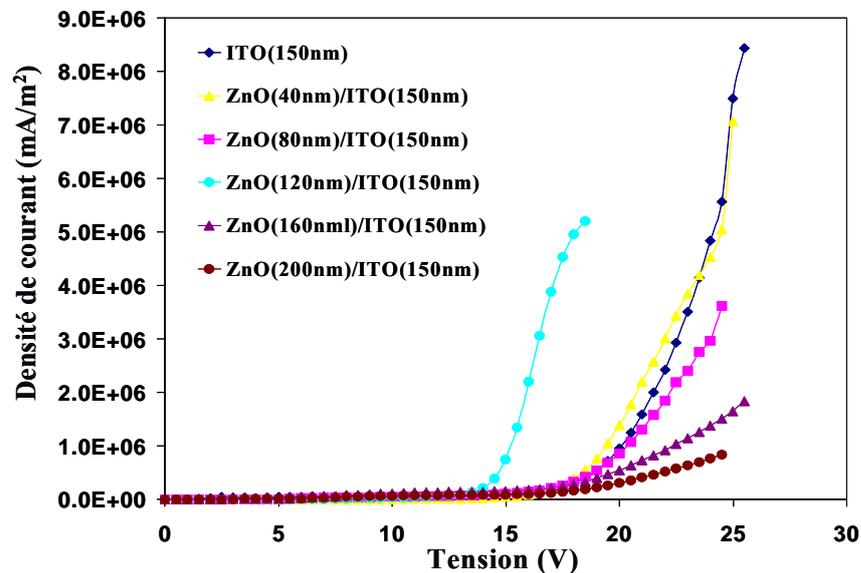


Figure 34a : Densité de courant en fonction de la tension pour la structure TPD(40nm)/Alq3(60nm)/Al avec différentes anodes (ITO(150 nm)/ ZnO(X nm)).

L'ensemble de ces caractéristiques J(V) paramétrées en épaisseur de ZnO font apparaître deux différences majeures, au niveau des pentes à hautes tensions et des valeurs de tension de seuil. On note, d'une part, que pour une épaisseur de ZnO supérieure ou égale à 120nm, la pente est d'autant plus faible et la tension de seuil d'autant plus élevée que l'épaisseur de ZnO est importante et d'autre part, que pour une épaisseur de ZnO inférieure à 120nm, les pentes et les tensions de seuil sont sensiblement identiques. Par conséquent, une épaisseur de ZnO de 120nm est le bon compromis pour obtenir à la fois une pente élevée et une plus faible tension de seuil. Ces différences de caractéristiques sont directement liées aux propriétés intrinsèques du ZnO et confirment les résultats précédemment obtenus sur les

propriétés électriques des couches de ZnO déposées (la résistance carrée est optimale pour une épaisseur d'environ 120nm). En effet, plus la résistance carrée est importante, plus le champ électrique sera élevé pour injecter un même nombre de porteurs dans la diode.

Maintenant, si l'on observe les caractéristiques de luminance en fonction de la tension (figure 34b), on remarque que les luminances crêtes sont d'autant plus élevées que l'épaisseur de ZnO est faible (sans ZnO, la luminance est de 6500cd/m<sup>2</sup> et pour une épaisseur de ZnO de 200nm, la luminance est de l'ordre de 1000cd/m<sup>2</sup>). Par contre, pour une même tension appliquée (autour de 17V), on obtient plus de recombinaisons radiatives dans le cas d'une épaisseur de ZnO de 120nm : à 17V, la luminance est de l'ordre de 3100cd/m<sup>2</sup> pour une épaisseur de ZnO de 120nm alors qu'elle est 10 fois plus petite dans le cas des autres épaisseurs de ZnO. Aux vues des caractéristiques I(V) et L<sub>m</sub>(V), on peut penser que l'on se rapproche des conditions optimales pour l'émission radiative avec une épaisseur de ZnO de 120nm.

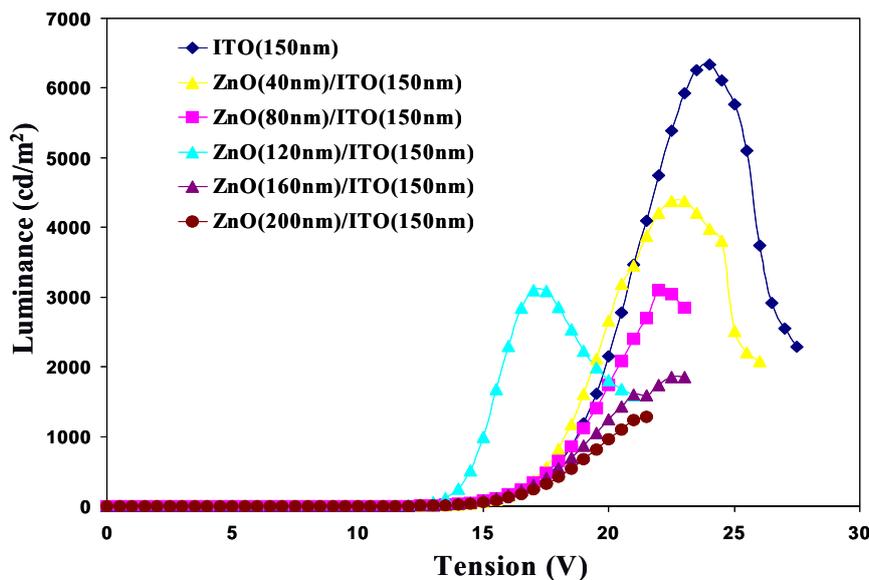


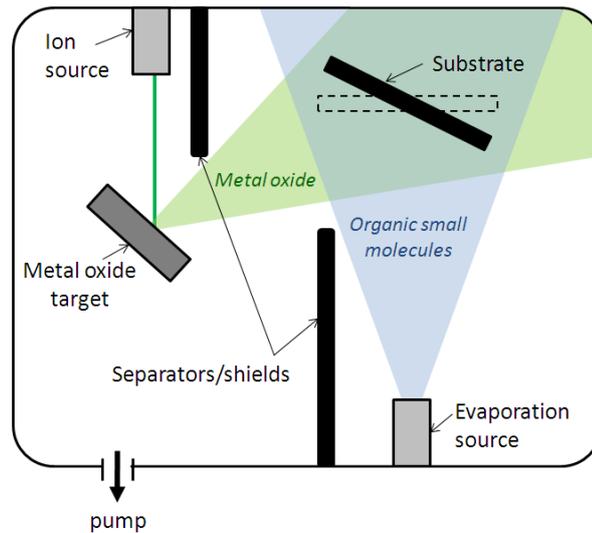
Figure 34b : Luminance en fonction de la tension pour la structure TPD(40nm)/Alq3(60nm)/Al avec différentes anodes (ITO(150 nm)/ ZnO(X nm)).

## VI Conclusion et perspectives :

L'amélioration des performances de dispositifs optoélectroniques de type anode(OTC)/couches organiques/cathode métallique passe, d'une part, par une bonne maîtrise des dépôts de films minces d'oxydes transparents et conducteurs et, d'autre part, par une bonne qualité d'interface; ainsi l'objectif de cette étude consistait à élaborer des films d'OTC polycristallins répondant aux exigences des procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques (dépôt par exemple effectué sur un matériau organique dans des

conditions douces de basses températures). Comme premiers résultats, l'ITO et le ZnO déposés par IBS à température ambiante sont amorphes; néanmoins, de l'ITO polycristallin a été obtenu suite à un traitement thermique du substrat ou par dépôt préliminaire d'une sous-couche de ZnO ayant subit également un traitement thermique, dans ce dernier cas l'ITO déposé sur le ZnO est obtenu à température ambiante. Pour ces deux procédures envisagées avec comme finalité une couche polycristalline, les résultats dépendent fortement de la température de dépôt (qui doit être supérieure à 100°C) et n'ont pas eu les effets attendus sur l'augmentation de la conductivité (ou sur la diminution de la résistance carrée). Par ailleurs, le fait de déposer une couche d'ITO (à température ambiante) sur un film de ZnO d'une épaisseur de 120 nm (réalisé à température ambiante) a permis d'obtenir une valeur minimale de la résistance carrée et nous avons pu vérifier qu'une électrode composée d'une telle bicouche ITO(150nm)/ZnO(120nm) inséré dans un composant OLED améliorerait nettement les performances de ce dernier : la luminance est plus élevée et la tension de seuil est plus faible, comparées à celles d'autres dispositifs où l'épaisseur de ZnO a varié de 0 à 240nm. Ces résultats sont plutôt encourageants pour la poursuite d'études puisque nous avons réussi à produire des électrodes à température ambiante et présentant des propriétés attractives pour l'optoélectronique plastique. Finalement, la bonne maîtrise des dépôts de ZnO nous permettra, d'une part, d'ajuster le niveau de conduction de ces films d'interface à celui de différents matériaux s'insérant dans les procédés de fabrication des dispositifs optoélectroniques, et d'autre part, de choisir l'ordre des couches dans la réalisation des composants (dépôt par exemple d'une couche de ZnO sur une couche organique).

Ainsi, on peut envisager d'autres rôles pour le ZnO semiconducteur comme par exemple celui de matériau de transport des espèces électroniques générées dans une cellule photovoltaïque hybride ; dans cette dernière, un matériau organique serait utilisé essentiellement pour absorber le rayonnement solaire, le transport des charges vers les électrodes étant alors assuré par la composante inorganique en ZnO. Pour réaliser des hétéro-jonctions hybride en volume de qualité, nous proposons un nouveau concept: la co-déposition d'un matériau organique par évaporation sous vide et d'un oxyde métallique par IBS comme représentée sur la figure ci-après. Le développement de ce procédé de dépôt physique repose sur le savoir faire du laboratoire en ce qui concerne, d'une part, les réseaux interpénétrés obtenus par co-évaporation de petites molécules<sup>[49]</sup> et, d'autre part, la qualité des couches d'oxyde métallique obtenues par IBS.



Par ailleurs, ces dernières années, les composants organiques ont montré de fortes potentialités mais avec des limitations intrinsèques dues aux matériaux organiques. Un des challenges technologiques qui doit être assuré pour les prochaines années est la durée de vie des dispositifs optoélectroniques, car les matériaux organiques semiconducteurs sont sensibles à l'oxygène et à l'humidité. Pour répondre à ces limitations, on peut insérer par exemple des couches barrières d'oxyde métallique ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ...) entre une électrode métallique (Au, Al par exemple) et une couche organique, cette stratégie a été initialement proposée par Lee et al<sup>[50]</sup> en insérant une couche de  $\text{TiO}_2$  dense avant le dépôt de la cathode d'aluminium dans un dispositif photovoltaïque. Toutefois des couches hybrides basées sur l'association de la matière organique et inorganique peuvent servir de couches barrières pour l'encapsulation des composants.

Ces études sur la réalisation de cellules hybrides et de couches barrières par un nouveau procédé d'élaboration physique sont en cours de projet au laboratoire mais ne font pas l'objet de cette thèse.

## **Chapitre III**

**Elaboration et caractérisation de composants phototransistors à base de pentacène.**



## **I Introduction :**

Comme nous l'avons déjà décrit dans le chapitre I, les processus photo-électriques correspondent aux processus engendrés par l'absorption ou l'émission d'un rayonnement par la matière. Différents effets peuvent être engendrés dans les semiconducteurs organiques, comme la photoconduction (conduction sous rayonnement) ou l'effet photovoltaïque (génération d'une tension sous éclairage), qui sont directement reliés aux mécanismes de transport. De nombreux composants optoélectroniques mettent en cause une excitation électronique avec absorption d'un rayonnement électromagnétique qui va se manifester par la création de porteurs libres, et/ou une désexcitation, c'est-à-dire une recombinaison électron-trou. En particulier, les détecteurs photoélectriques (ou photodétecteurs) sont des détecteurs de rayonnement qui absorbent un signal optique et le transforme en un signal électrique.

Ici nous nous proposons de réaliser des cellules photoconductrices et de façon plus élaborée des phototransistors à base de pentacène. Dans ces dispositifs, le phénomène à prendre en compte est la photoconduction. Ce processus de conduction induite par rayonnement ne peut avoir lieu que si plusieurs conditions sont réunies, d'une part, l'énergie des photons doit être supérieure à l'énergie du gap du matériau, et d'autre part, le coefficient d'absorption du matériau doit être adapté (suffisamment petit mais pas trop) pour que la lumière puisse contribuer de façon efficace à la génération de porteurs de charges dans tout le volume du semiconducteur ou dans le canal du phototransistor.

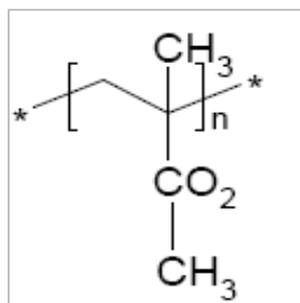
L'objectif de ce chapitre est de présenter les propriétés photoélectriques statiques et dynamiques de cellules photoconductrices (en géométrie «bottom contact» et «top contact») et de phototransistors à base de pentacène. Dans un premier temps, nous allons optimiser l'effet du photocourant produit dans la couche active en fonction de la longueur d'onde (365nm et 632nm), de la direction d'illumination (côté substrat ou côté opposé), de la tension appliquée aux électrodes (drain et source). Dans un deuxième temps, nous allons observer, d'une part, l'effet de différents paramètres caractéristiques d'un transistor sous éclairage et, d'autre part, l'influence de la puissance lumineuse sur les propriétés électriques du transistor organique qui peut engendrer deux modes de fonctionnement selon l'état de polarisation du transistor : un effet photoconducteur dans le régime de déplétion et un effet photovoltaïque dans le régime d'accumulation.

## II Matériaux utilisés et description de l'appareillage pour la caractérisation de cellules photoconductrices et de phototransistors :

### II.1 Matériaux organiques utilisés :

Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux ont été effectués concernant la réalisation de transistors organiques ; parmi les matériaux les plus cités et présentant d'excellentes propriétés de transport (avec des mobilités pouvant être supérieures à  $1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) on trouve les oligothiophènes, les phtalocyanines et les polyacènes. Pour notre étude, nous nous sommes intéressés au pentacène (Pn) ; il s'agit d'une molécule conjuguée dont le mode d'assemblage dans l'état solide conduit à des matériaux très ordonnés pouvant aller jusqu'au monocristal<sup>[1]</sup> ; cette molécule a été présentée dans le chapitre I.

En ce qui concerne les polymères les plus utilisés comme diélectriques de grille, on a le polyvinylphénol (PVP)<sup>[2]</sup>, le polyméthylméthacrylate (PMMA)<sup>[3]</sup>, le benzocyclobutène (BCB)<sup>[4]</sup> et le polyvinylalcool (PVA)<sup>[5]</sup>. Notre choix s'est porté sur le PMMA (réf. 950 de chez MicroChem avec une concentration de 7% en chlorobenzène) ; ce polymère a été déposé par la technique de sping-coating décrite dans le deuxième chapitre. Le PMMA a une résistivité élevée ( $>2 \cdot 10^{15}\Omega.\text{cm}$ ), une faible constante diélectrique ( $\epsilon = 2,6$  à 1MHz,  $\epsilon = 3,9$  à 60 Hz) et une rugosité de l'ordre de 0,4nm. En outre, sa bonne stabilité mécanique, sa température de polymérisation à température ambiante (ou un recuit après dépôt inférieur à 160°C), sa transparence dans le visible font que ce polymère peut être utilisé dans des dispositifs flexibles transparents. La fonction chimique du PMMA est représentée sur le schéma ci-après :



Pour toutes les études portant sur la réalisation de transistors, nous avons fixé l'épaisseur du PMMA autour de  $1\mu\text{m}$  après étalonnage de cette dernière en fonction de la vitesse de dépôt (figure 1).

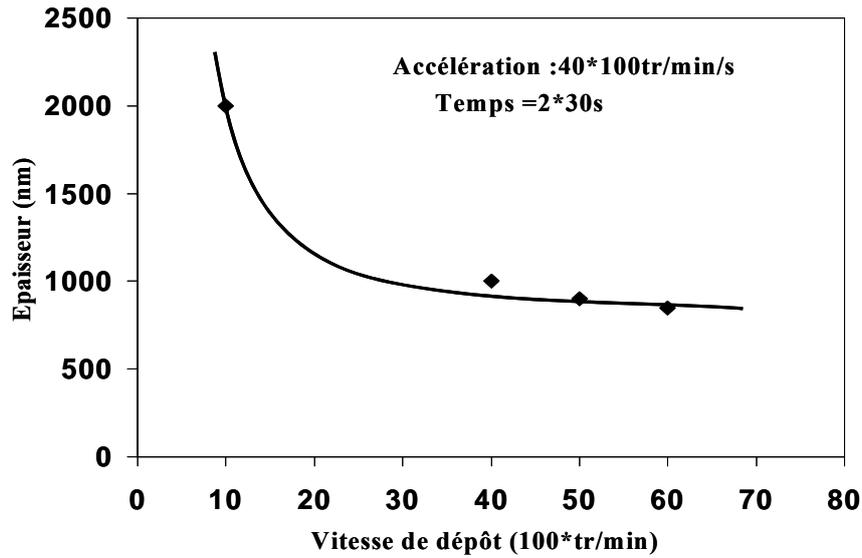


Figure 1 : Variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de la tournette pour un PMMA de concentration 7% en chlorobenzène.

## II.2 Description du banc expérimental de caractérisations :

Le banc de mesure (figure 2a) pour les caractérisations électriques est composé des éléments suivants :

- un Keithley 4200 SMU piloté par un ordinateur pour contrôler et enregistrer les différentes caractéristiques optoélectroniques (en statique et en dynamique).
- une cellule de mesure dans laquelle on place l'échantillon ; elle est reliée au Keithley par des câbles coaxiaux et des pointes de test.

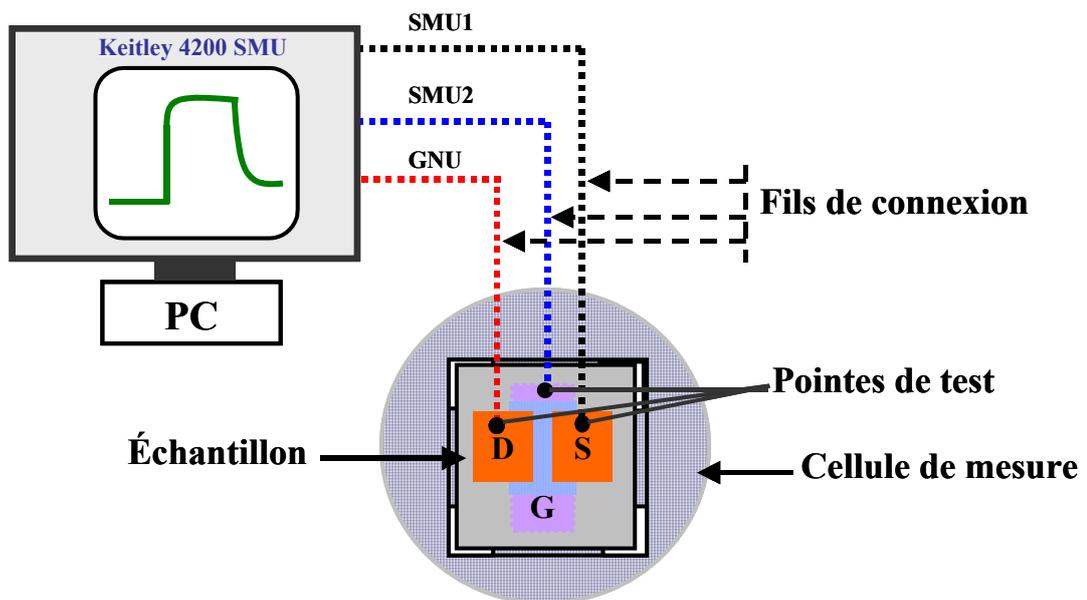


Figure 2a : Banc de caractérisations.

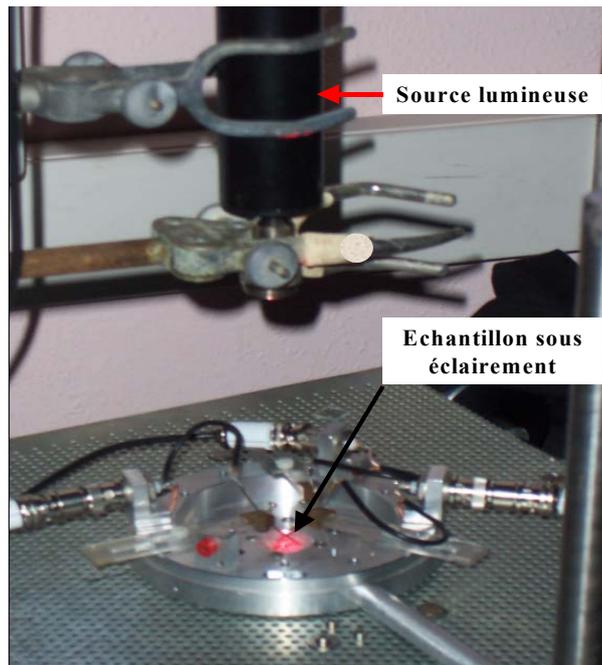


Figure 2b : Dispositif sous éclairage avec un laser He-Ne.

Le dispositif tel qu'il a été conçu (figure 2b) permet d'éclairer l'échantillon du côté de la couche active du composant et du côté du substrat transparent. Pour éclairer l'échantillon, nous avons utilisé soit un laser He-Ne (632nm), soit une lampe UV (modèle B 100 AP UVP) avec un pic d'émission centré autour de 365nm ; le rayonnement émis par ces sources est relativement monochromatique ; leur puissance est de l'ordre de quelques  $\text{mW}/\text{cm}^2$  quand elles sont situées à une vingtaine de centimètres. Toutes les mesures en dynamique et en statique ont été effectuées à température ambiante et à l'air.

### II.3 Paramètres caractéristiques des phototransistors : <sup>[6]</sup>

Les performances d'une cellule photoconductrice dépendent de différents paramètres dont les principaux sont : la réponse spectrale, la sensibilité, la photosensibilité (ou le rapport signal au bruit), la détectivité, l'efficacité quantique, les temps de réponse (rapidité du composant)...Nous ne définirons ici que ceux qui ont été utilisés du point de vue expérimental.

### II.3.1 Gain en photocourant (ou photosensibilité) :

De façon pratique, le gain en photocourant est défini comme le rapport du photocourant  $I_{ph}$  (accroissement du courant sous illumination) sur le courant d'obscurité, il est défini de la façon suivante :

$$g = \frac{I_{ph}}{I_{ds-obscur}} = \frac{I_{ds-illum} - I_{ds-obscur}}{I_{ds-obscur}} \approx \frac{I_{ds-illum}}{I_{ds-obscur}}, \text{ (si } I_{ds-illum} \gg I_{ds-obscur} \text{)} \quad \text{(III-1)}$$

où  $I_{ds-illum}$  (ou noté simplement  $I_{ds}$ ) est le courant total sous illumination et  $I_{ds-obscur}$  le courant d'obscurité.

### II.3.2 Sensibilité et efficacité quantique :

Un autre paramètre important est la sensibilité (ou la réponse) du photodétecteur, elle est définie comme le rapport du photocourant sur la puissance incidente de la lumière (exprimée en A/W) :

$$S = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} \quad \text{(III-2)}$$

où  $I_{ph}$  est le photocourant et  $P_{opt}$  est défini par le produit de la puissance incidente de la lumière par unité de surface et de la surface active de photodétection.

Connaissant la sensibilité, on peut obtenir l'efficacité quantique externe donnée par la relation :

$$\eta = S \cdot \frac{h\nu}{q} \quad \text{(III-3)}$$

### II.3.3 Temps de réponses :

Les temps de réponses correspondent au temps de montée et de descente lorsque le photoconducteur est soumis à une variation temporelle de l'éclairement soit de façon impulsionnelle, soit par des arrêts et marches de la lumière. Ils sont fonction du taux de génération et de recombinaisons et de la durée de vie des porteurs.

### **III Etude préliminaire : optimisation et caractérisation d'un matériau photoconducteur, le pentacène**

Lors de cette étude, nous nous proposons d'optimiser, d'une part, différentes configurations d'électrodes (« top contact » ou « bottom contact »), et d'autre part, la direction d'éclairement (côté substrat ou côté opposé à la face du substrat) à l'aide d'un laser He-Ne et d'une lampe UV. Nous avons limité cette étude à deux excitations lumineuses qui correspondent à un rayonnement visible ( $\lambda=632\text{nm}$  (1,96eV)) et proche UV ( $\lambda=365\text{nm}$  (3,4eV)) où l'énergie des photons émis est supérieure au gap du pentacène, de l'ordre de 1,8eV<sup>[7,8]</sup>. Ainsi, nous allons débiter ce paragraphe par des caractérisations morphologique, cristalline et optique du pentacène, et poursuivre par des caractérisations électriques sous excitation lumineuse.

#### **III.1 Propriétés morphologique, cristalline et optique du pentacène :**

Des couches de pentacène d'une épaisseur de 25nm à 100nm ont été déposées sur un substrat de verre. Ces différentes couches ont été analysées par AFM et par diffraction X ; des mesures de coefficient d'absorption et d'énergie de gap ont également été effectuées.

##### **III.1.1 Analyses AFM et diffraction par rayon X :**

Les images AFM (figure 3) montrent la croissance et la morphologie de surface de films de pentacène d'épaisseur 25nm à 100nm. De façon générale, on observe des amas de grains de plus en plus gros en fonction de l'épaisseur du film avec une rugosité de surface qui varie de 4nm à 7,5nm pour l'épaisseur la plus élevée. Par ailleurs, les zones inter-grains sont d'autant plus fines que la couche de pentacène est importante avec des amas de grains qui ont une forme dendritique à partir d'une épaisseur de 50nm ; cela favorise le transport des charges<sup>[9,10]</sup>.

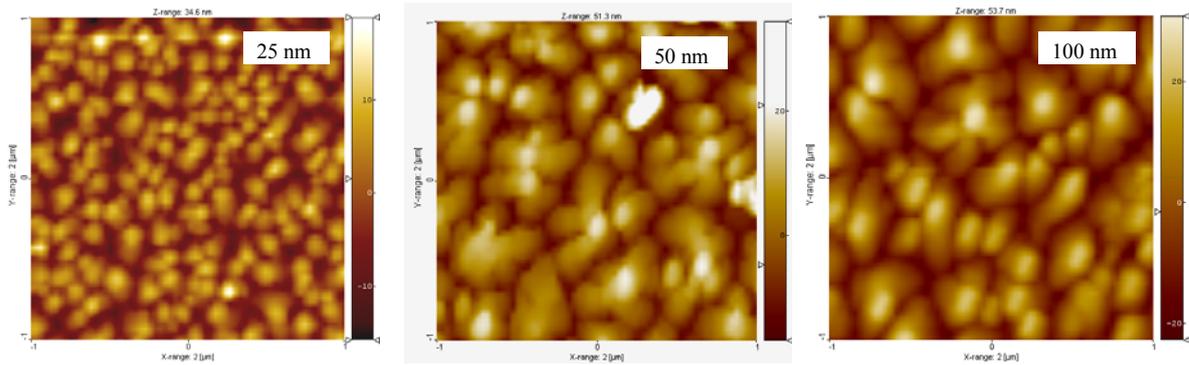
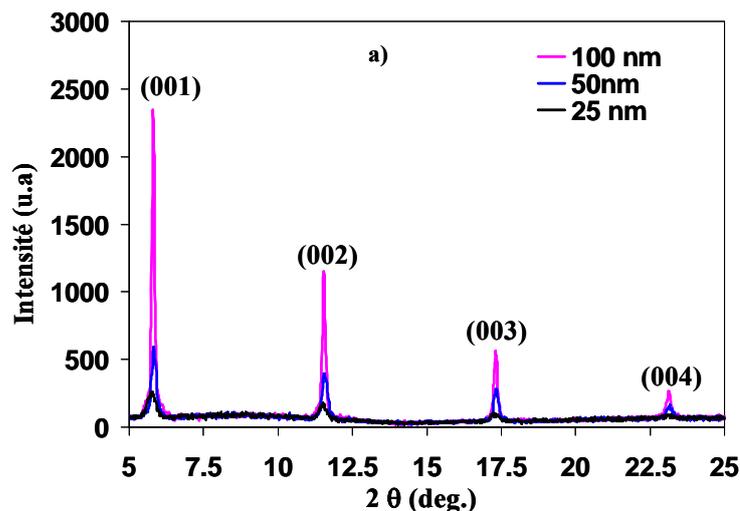


Figure 3 : Images AFM 2D ( $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ ) pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) déposées sur verre.

L'analyse par RX (figure 4) a permis de vérifier pour l'ensemble des épaisseurs des films que les couches sont bien organisées avec des plans diffractants connus dans la littérature pour le pentacène<sup>[11]</sup> : (001) à  $2\theta=5,8^\circ$  soit une distance interplan  $d=1,519\text{nm}$ , (002) à  $2\theta=11,5^\circ$  soit  $d=1,524\text{nm}$ , (003) à  $2\theta=17,4^\circ$  soit  $d=1,543\text{nm}$  et (004) à  $2\theta=23,2^\circ$  soit  $d=1,536\text{nm}$  ; les films de pentacène sont polycristallins ; la phase du film fin est largement prépondérante. De plus, les mesures de diffraction X montrent que plus les films sont épais, plus la taille des grains est importante, ce qui est en parfait accord avec l'analyse AFM. A partir de l'équation de Scherrer<sup>[12]</sup>, nous avons pu estimer la taille des grains dans la phase du film mince : 140nm pour une épaisseur de 100nm, 55nm pour 50nm et 30nm pour 25nm.



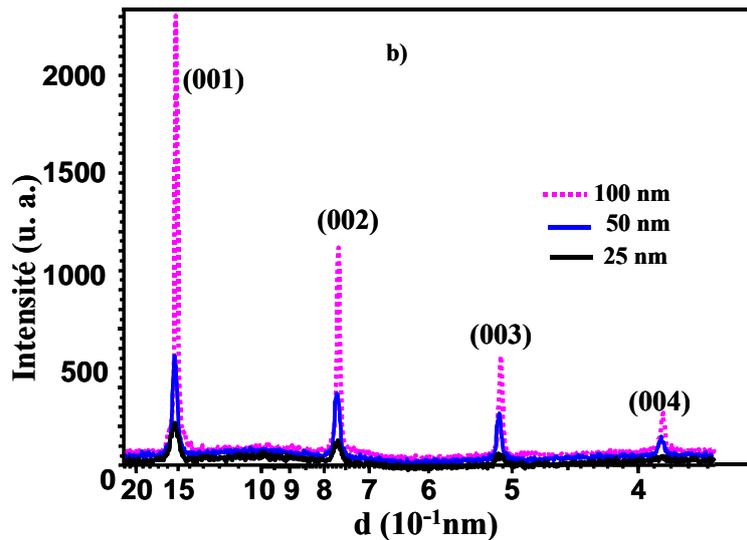


Figure 4 : Spectres de diffraction X pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) déposées sur verre ; a) en fonction de l'angle de diffraction, b) en fonction de la distance interplan.

### III.1.2 Détermination de l'énergie du gap du pentacène ( $E_g$ ) à partir de la mesure du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) :

Nous avons calculé le coefficient d'absorption pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100 nm) en fonction de la longueur d'onde (de 350nm à 850nm). La figure 5a fait apparaître un coefficient d'absorption qui est sensiblement indépendant de l'épaisseur du film dans la gamme UV-visible avec un fort pic d'absorption autour de 670nm (1,85eV). Dans le cas d'une épaisseur moyenne de pentacène de 50nm, le coefficient d'absorption est divisé par 2 à 365nm comparé au pic d'absorption à 632nm.

Pour calculer le gap optique  $E_g$  du pentacène, nous avons utilisé la relation de Tauc décrite dans le chapitre précédent. Ainsi, nous avons vu que le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons permet de déterminer  $E_g$  : il suffit de tracer la pente dans la région d'absorption comme illustrée sur la figure 5b et l'intersection de cette droite (en pointillé) avec l'axe des abscisses (pour  $\alpha h\nu=0$ ) donne directement  $E_g$  soit environ 1,8eV pour toutes les épaisseurs de pentacène considérées ; ce résultat est identique à la valeur donnée précédemment par Chu et al.<sup>[7]</sup>.

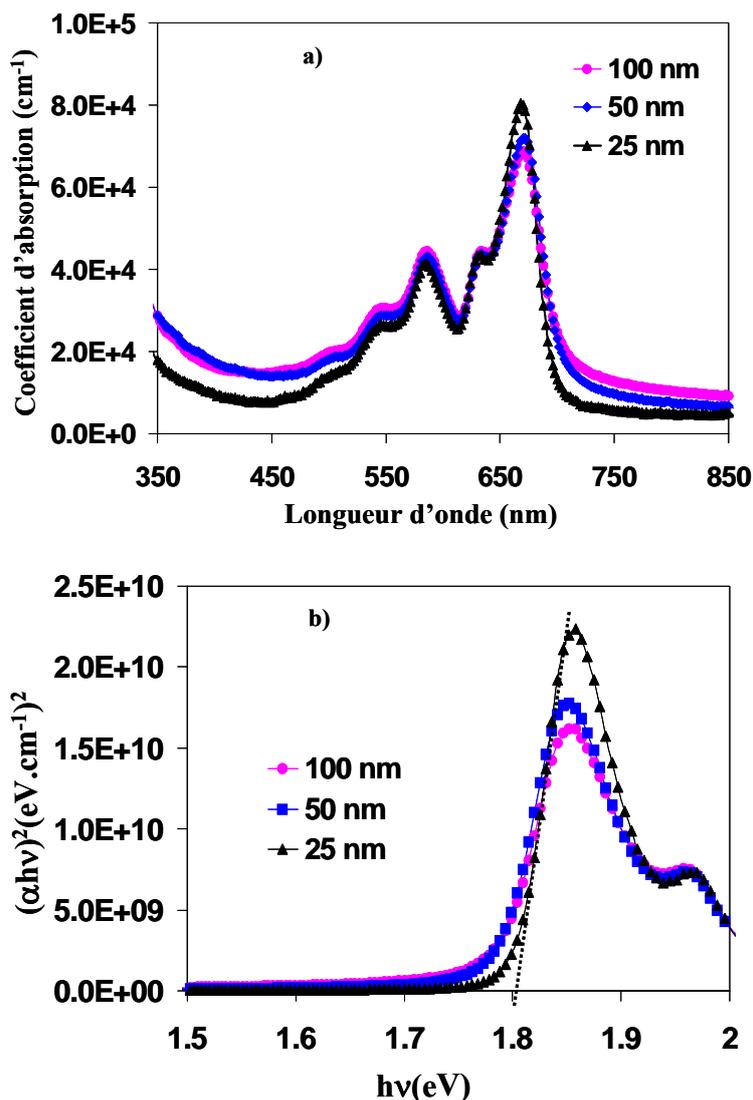


Figure 5 : a) Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 350nm–850nm. b) tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm).

### III.2 Caractérisations de dispositifs photoconducteurs organiques en configuration « bottom contact » ou « top contact » :

Dans cette partie, nous présentons les caractérisations photoélectriques (en statique et en dynamique) en structure planaire : ITO(100nm)/Pn(50nm)/ITO(100nm) avec une barrière de potentiel de l'ordre de 0,2eV entre le contact métallique ( $W_{ITO}=4,8\text{eV}$ ) et le semi-conducteur. Nous avons choisi un film de pentacène d'une épaisseur moyenne de 50nm qui semble être un bon compromis (aux vues des résultats précédents) pour la suite de l'étude. Le film de pentacène sera déposé soit sur un substrat de verre (figure 7 : géométrie « top

contact »), soit sur les électrodes de drain et de source (figure 6 : géométrie « bottom contact ») qui forment le canal du semiconducteur.

Les dispositifs ont été éclairés successivement avec une lampe UV à 365nm et un laser He-Ne à 632nm du côté du substrat transparent (illumination en bottom) ou du côté du pentacène (illumination en top) suivant les deux configurations d'électrodes qui ont été proposées. Pour les deux géométries, la distance entre les deux électrodes d'ITO est de 100µm et le verre utilisé est transparent aux longueurs d'ondes étudiées. Les électrodes en ITO ont été déposées (suivant la géométrie de la figure 6 ou figure 7) par IBS à température ambiante dans les conditions qui ont été établies au chapitre II.

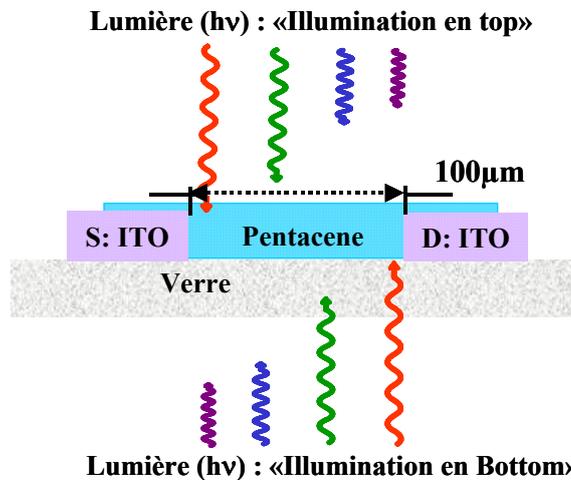


Figure 6 : Photoconducteur sous excitation lumineuse (illumination en top et en bottom) en géométrie « bottom contact » .

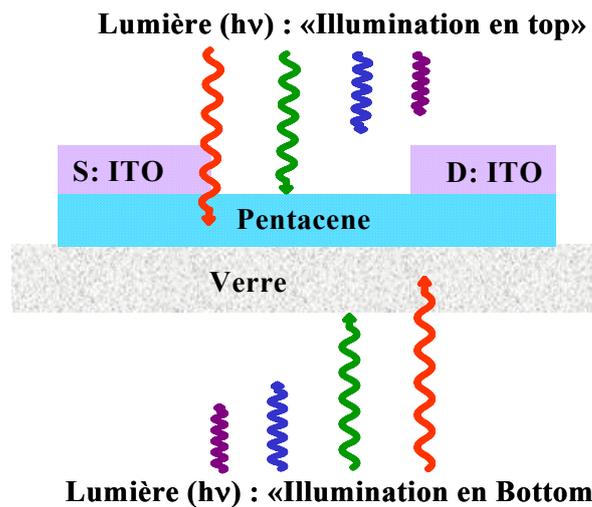


Figure 7 : Photoconducteur sous excitation lumineuse (illumination en top et en bottom) en géométrie « top contact ».

### III.2.1 Caractérisations photoélectriques en géométrie « bottom contact » :

#### III.2.1.1 Cas où l'énergie des photons est légèrement supérieure à celle du gap du pentacène (1,8eV) : éclairage dans le rouge à 632nm (1,96eV)

Pour un rayonnement proche du gap du matériau, on peut penser que les photons ne vont pas restituer suffisamment d'énergie aux électrons de la bande HOMO pour accéder à la bande LUMO. Par conséquent, les propriétés photoconductrices du matériau ne seront pas exploitées dans leur totalité. C'est la raison pour laquelle nous avons également envisagé le cas où l'énergie des photons est très supérieure à  $E_g$  (paragraphe suivant).

La figure 8 montre les caractéristiques du courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  dans le cas d'une cellule photoconductrice en géométrie « bottom contact » éclairée en top et en bottom. De façon générale, on note une augmentation quasi-linéaire du courant avec la tension de polarisation, grâce au quasi alignement du niveau de Fermi de l'ITO avec la bande HOMO du pentacène (5eV) ; ce qui laisse penser que le contact entre l'électrode d'ITO et le semiconducteur est ohmique.

Le courant dans l'obscurité est de l'ordre de  $10^{-10}$  A pour une tension de  $-100$  V ; sous illumination en top puis en bottom, nous obtenons respectivement un courant  $I_{ds}$  de l'ordre de  $5.10^{-10}$  A et  $9.10^{-10}$  A, soit respectivement un gain de 5 et de 9. Cependant, les gains obtenus sont très faibles et leur différence (facteur 2) ne nous permet pas de conclure sur l'efficacité de la direction d'illumination. Il est probable qu'il y ait moins de pièges, moins de défauts du côté du substrat et par conséquent un taux de génération de porteurs plus conséquent.

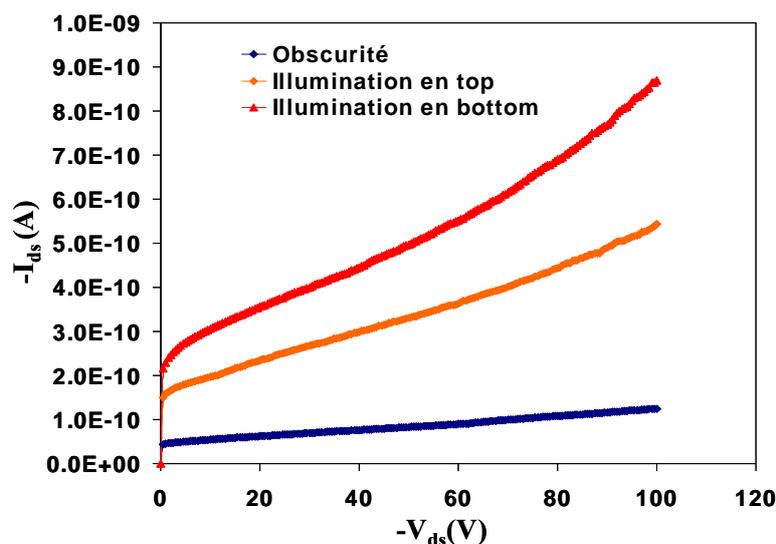


Figure 8 : Courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  pour un photoconducteur éclairé à 632nm en géométrie « bottom contact ».

### III.2.1.2 Cas où l'énergie des photons est très supérieure à celle du gap du pentacène (1,8eV) : éclairage sous UV à 365nm (3,4eV)

Comme nous l'avons déjà signalé, pour obtenir une efficacité maximale des composants récepteurs de lumière, il vaut mieux une énergie de photons très supérieure à la fréquence à l'énergie du gap du matériau. Par conséquent, si le pentacène est éclairé avec des photons d'énergie 3,4eV, on peut penser que le nombre croissant de porteurs libres contribue à l'augmentation de la conductivité du semiconducteur et par suite du courant.

Sur la figure 9, nous avons représenté les caractéristiques du courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  dans le cas d'un photoconducteur en géométrie « bottom contact » éclairé sous UV. A nouveau, nous constatons une réponse linéaire du courant  $I_{ds}$  avec des gains maximums (à  $V_{ds}=-100V$ ) de 9 et de 27 respectivement pour l'illumination en bottom et en top.

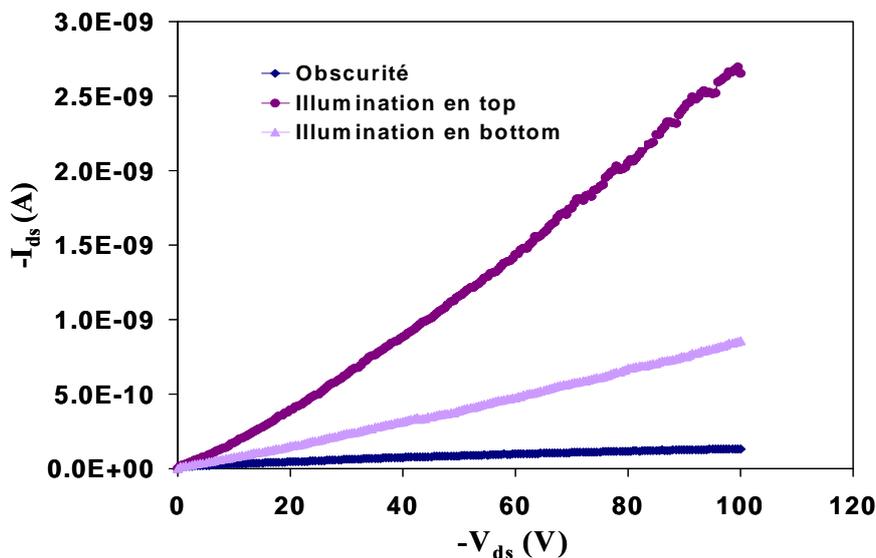


Figure 9 : Courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  pour un photoconducteur éclairé à 365nm en géométrie « bottom contact ».

Le fait d'obtenir dans ce cas un gain moins élevé pour un éclairage du côté du substrat n'est pas lié à l'absorption du verre car ce dernier a une transmission supérieure à 80% à 365nm (et voisine de celle obtenue à 632nm). Par conséquent, l'absorption de photons d'énergies très différentes conduit à des résultats différents en terme de variation de gain ; ce qui semblerait indiquer qu'il faut tenir compte de plusieurs processus tels que le piégeage/dépiégeage des porteurs, les phénomènes de recombinaisons qui sont liés à la durée de vie des porteurs minoritaires et aussi l'atténuation progressive des photoporteurs qui dépend du coefficient d'absorption du matériau. Une étude en dynamique s'avère donc

nécessaire pour tenter de dissocier les processus de génération, de recombinaison et de durée de vie. Comme effet marquant lors de cette première étude pour une illumination du côté de la face opposé au substrat, le photocourant est inversement proportionnel au coefficient d'absorption du pentacène : il est maximum à 365nm alors que son coefficient d'absorption est divisé par 2 comparé à celui obtenu à 632nm (voir figure 5a) ; c'est un effet dit « antibatique » dans la littérature [13,14].

### III.2.2 Caractérisations photoélectriques en géométrie « top contact » :

#### III.2.2.1 Cas où l'énergie des photons est légèrement supérieure à celle du gap du pentacène (1,8eV) : éclairage dans le rouge à 632nm (1,96eV)

Sur la figure 10, nous avons reporté les caractéristiques du courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  pour un photoconducteur en géométrie « top contact » éclairé à 632nm des deux côtés. Cette configuration en « top contact » fait également apparaître un comportement linéaire sur tout le domaine de polarisation avec des gains maximums (à  $V_{ds}=-100V$ ) de 85 et de 26 respectivement pour l'illumination en top et en bottom.

La configuration des électrodes en « top contact » permet d'obtenir des gains en photocourant beaucoup plus élevés. Il est généralement admis [15,16] que l'utilisation de cette géométrie d'électrodes dans le fonctionnement des transistors organiques est plus performante qu'une configuration « bottom contact » ; l'une des principales raisons donnée par les auteurs est la grande surface de contact des électrodes pour les lignes de champ qui définissent le canal conducteur.

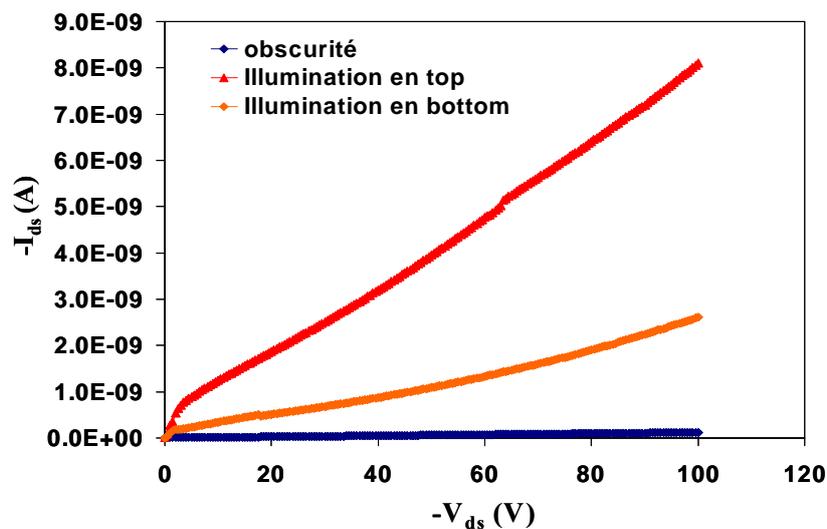


Figure 10 : Courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  pour un photoconducteur éclairé à 632nm en géométrie « top contact ».

### III.2.2.2 Cas où l'énergie des photons est très supérieure à celle du gap du pentacène (1,8eV) : éclairage sous UV à 365nm (3,4eV)

Pour terminer, nous avons représenté les caractéristiques  $I_{ds}$ - $V_{ds}$  dans le cas d'une cellule photoconductrice en géométrie « top contact » éclairée sous UV. Le courant d'obscurité étant toujours de l'ordre de  $10^{-10}$  A à  $V_{ds}=-100$ V, nous obtenons ainsi des gains en photocourant de 120 et de  $1,2 \cdot 10^3$  respectivement pour l'illumination en bottom et en top (figure 11).

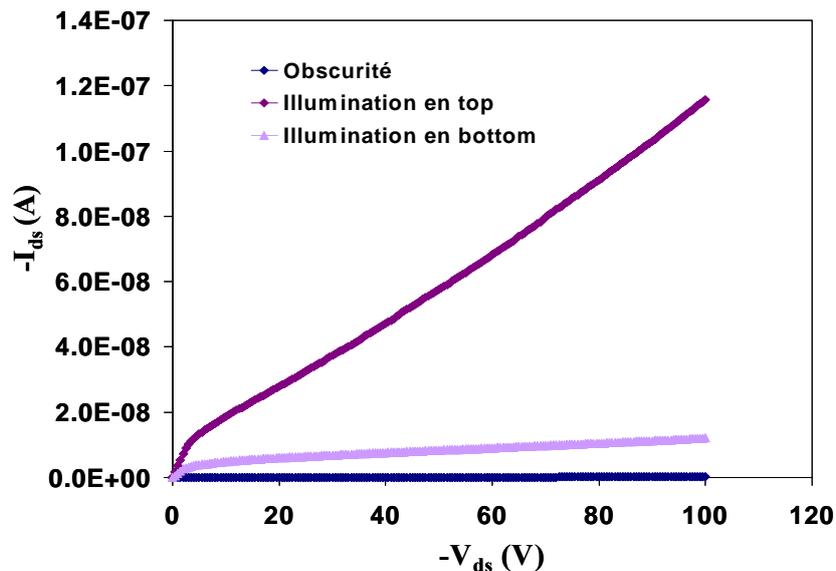


Figure 11 : Courant total  $I_{ds}$  en fonction de la tension  $V_{ds}$  pour un photoconducteur éclairé à 365nm en géométrie « top contact ».

De façon générale, les courants sous illumination sont plus élevés, d'une part, dans le cas d'une géométrie en « top contact », et d'autre part, dans le cas de l'illumination du côté opposé au substrat. Une possible explication du gain élevé pour la géométrie « top contact » peut être liée à l'ordre structural lorsque le pentacène est déposé sur un substrat de verre (figure 12a), ou directement sur un film d'ITO (figure 12b). Ces images AFM montrent que la croissance d'un film de pentacène sur une couche d'ITO présente plus de défauts comme des joints de grains, des grains mal connectés les uns aux autres... Ces petits grains (figure 12b) entraînent une multiplication des joints de grains, ce qui peut expliquer les faibles courants obtenus sous excitation optique dans le cas de la structure en géométrie « bottom contact » : structure très désordonnée aux bords des contacts, ce qui ne facilite pas l'injection du courant. Une autre explication concernant la valeur élevée du gain est liée à l'électrode transparente de

l'ITO qui sert de fenêtre optique pour les photons et permet ainsi d'enrichir la photogénération des porteurs sous l'électrode transparente<sup>[17]</sup>.

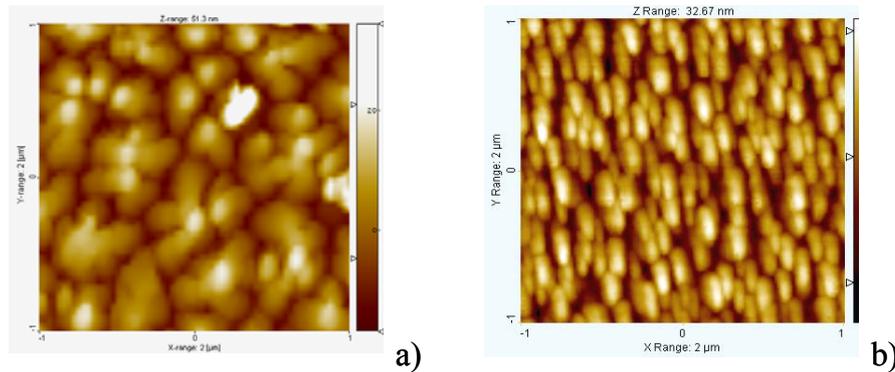


Figure 12 : Images AFM 2D ( $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ ) pour un film de pentacène de 50nm déposé (a) sur verre et (b) sur ITO.

Pour la suite de l'étude, nous présenterons uniquement des caractérisations de dispositifs en géométrie « top contact » éclairés du côté de la couche photoactive puisque ces composants photoconducteurs présentent de meilleures performances.

### III.2.3 Caractéristiques dynamiques en géométrie «top contact» :

La figure 13 montre les réponses temporelles du photoconducteur éclairé à 632nm et 365nm ; ces deux graphes font apparaître deux types de profils : le temps de montée qui correspond à la durée de l'excitation optique et le temps de descente qui correspond au temps mis pour revenir à l'état initial. Ce dernier est surtout fonction des processus de recombinaisons et des durées de vie des photoporteurs.

La figure 13a montre le comportement transitoire du courant dans le cas du pentacène éclairé à 632nm. A l'instant  $t$  où l'on illumine le semiconducteur (état ON) , le taux de génération des paires électrons-trous va augmenter rapidement tout en restant supérieur au taux de recombinaisons. Et au bout d'un certain temps, le nombre de recombinaisons aura égalé le nombre de paires électrons-trous générées, on aura alors atteint un régime d'équilibre qui est obtenu d'autant plus rapidement que la tension de polarisation  $V_{ds}$  est faible (ou que le temps de transit des porteurs majoritaires est élevé) ; autrement dit, les processus de recombinaisons sont favorisés lorsque la tension de polarisation est faible. Lorsque l'on coupe l'illumination (état OFF au bout d'environ 60s), les populations d'électrons et de trous ainsi que le taux de recombinaison vont diminuer rapidement et c'est la durée de vie de porteurs minoritaires qui va conditionner le retour à l'équilibre plus ou moins rapidement. Comme le

montre la figure 13a, on a une décroissance exponentielle qui s'atténue d'autant plus rapidement que la tension  $V_{ds}$  est faible ; dans le cas du pentacène, plus le temps de transit des trous est important, plus la probabilité pour qu'un trou puisse rencontrer un électron est importante.

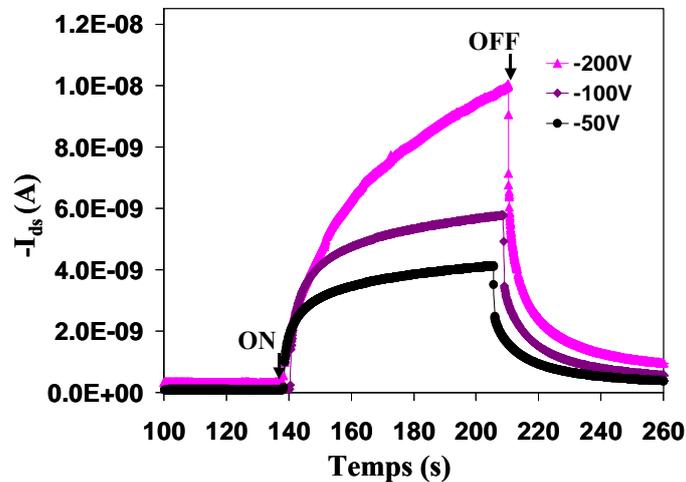


Figure 13a : Réponses temporelles du photoconducteur sous illumination à 632nm pendant environ 60s pour différentes tensions de polarisation  $V_{ds}$  (-50V, -100V et -200V).

Sur la figure 13b, nous avons représenté les profils dynamiques du photoconducteur éclairé sous UV. De façon globale, on observe un comportement sensiblement identique au cas précédent excepté pour le retour à l'état d'équilibre thermodynamique qui s'effectue plus rapidement : on est revenu à l'équilibre au bout d'une dizaine de secondes. Pendant la relaxation, les processus de recombinaisons sont suffisamment rapides de sorte qu'il n'y ait pas de photocourant qui persiste.

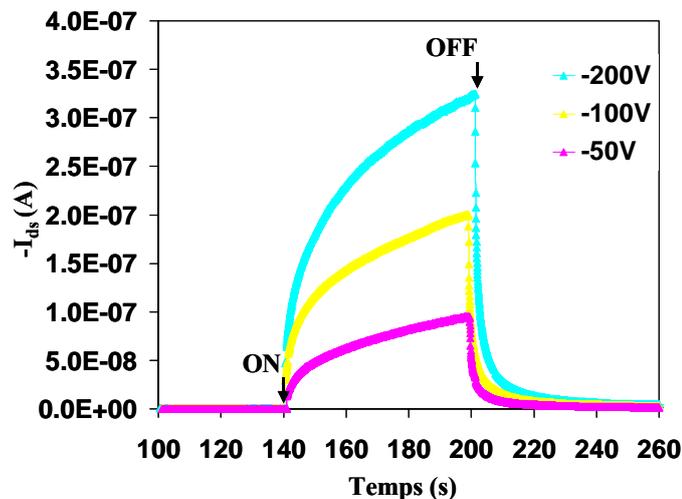


Figure 13b : Réponses temporelles du photoconducteur sous illumination UV à 365nm pendant environ 60s pour différentes tensions de polarisation  $V_{ds}$  (-50V, -100V et -200V).

Finalement les cellules photoconductrices présentent des temps de réponses (temps de montée et de descente lors du changement d'état de la lumière ON ou OFF) à 365nm et 632nm sensiblement identiques et petits (inférieurs au dixième de seconde). La différence majeure se situe au niveau des gains en photocourant qui sont largement plus élevés à 365nm en raison d'une énergie très supérieure à celle du gap du pentacène. De plus, à 632nm, nous avons vu que la profondeur de pénétration est plus faible, ce qui entraîne plus de recombinaisons à la surface (car les constantes de temps sont petites dans ce cas<sup>[18]</sup>), et par suite un gain plus faible.

Etant donné les premiers résultats encourageants sur les cellules photoconductrices, nous nous proposons de réaliser et d'étudier des composants phototransistors organiques à base de pentacène qui combinent à la fois les fonctions propres du transistor et de photodétection. De plus, ce type de composant peut fonctionner en mode photoconducteur ou en mode photovoltaïque suivant la polarisation de la tension de grille du transistor.

#### **IV Elaboration et caractérisation de phototransistors organiques :**

Nous avons étudié des transistors organiques à films minces (OTFTs) en pentacène avec du polyméthylméthacrylate (PMMA) comme diélectrique ; ces transistors présentent des performances qui sont dans la moyenne de celles que l'on peut trouver dans la littérature<sup>[19,20,21]</sup> : les tensions de fonctionnement sont généralement élevées et les mobilités varient entre  $10^{-2} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $10^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Il est possible aujourd'hui d'atteindre des mobilités supérieures au  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  avec le pentacène mais en utilisant d'autres isolants de grille. Les avantages des dispositifs avec du PMMA sont leur excellente stabilité, leur bonne transparence dans l'UV proche-Visible et surtout des courants d'obscurité très faibles de l'ordre du pA, ce qui est un atout pour les composants photodétecteurs.

##### **IV.1 Réalisation et optimisation des performances des transistors organiques à base de pentacène avec du PMMA comme isolant :**

Nous avons opté pour un transistor organique à film mince en géométrie « top contact » (pour les raisons évoquées au paragraphe précédent). Il est constitué de l'empilement successif d'une couche d'ITO (électrode de grille transparente), recouverte d'une couche de PMMA d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$  (isolant de grille) puis d'une couche de pentacène suivant la configuration de la figure 14. Le drain et la source ont été obtenus par évaporation thermique sous vide ( $10^{-6}$  mbar) de fils d'or ; les films obtenus ont une épaisseur entre 50nm et

100nm. Ces électrodes en or (Au) présentant un travail de sortie élevé (autour de  $5\text{eV}^{[22]}$ ) permettent une bonne injection des trous vers la bande HOMO du pentacène ; de plus, l'interface Au/pentacène a été réalisée dans la même enceinte sous vide sans remise à l'air. En ce qui concerne l'électrode de grille en ITO, elle a été réalisée par la technique IBS développée dans le chapitre II.

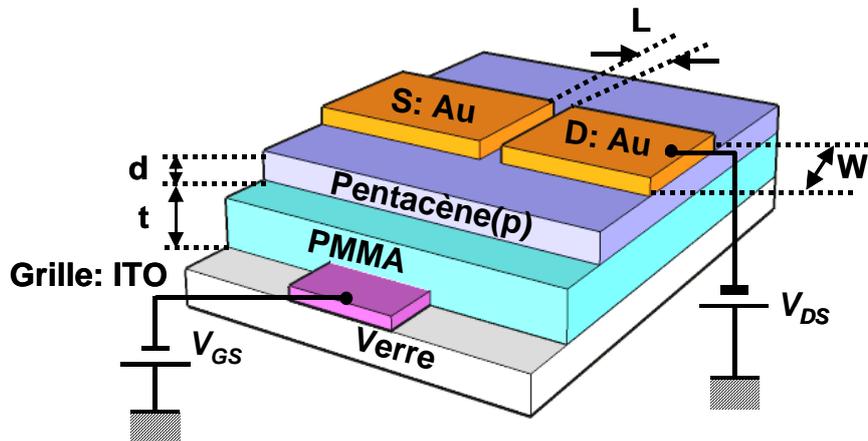


Figure 14 : Transistor organique en géométrie « top contact » ( $L$  : longueur du canal,  $W$  : largeur du canal,  $d$  : épaisseur du semiconducteur et  $t$  : épaisseur du diélectrique).

Plusieurs paramètres sont importants dans la compréhension du fonctionnement du transistor organique et sur les conséquences du transport dans le canal du transistor. Ici, nous allons nous limiter à l'effet de l'épaisseur de la couche active, de la longueur du canal, ainsi qu'à l'influence de la polarisation de la tension de grille. Pour terminer, nous observerons le caractère relativement stable de ces dispositifs.

#### IV.1.1 Effet de l'épaisseur du pentacène sur les performances de transistor :

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'effectuer des caractérisations morphologique, structurale et électrique de films de pentacène (pour des épaisseurs variant de 25nm à 100nm) déposés sur une couche de PMMA, elle-même déposée sur un substrat d'ITO.

##### IV.1.1.1 Propriétés morphologique et structurale de films de pentacène déposés sur du PMMA :

Les images AFM (figure 15a) montrent la morphologie de surface de films de pentacène d'épaisseur 25nm à 100nm déposés sur du PMMA ( $1\mu\text{m}$ ). On observe des amas de grains de plus en plus gros en fonction de l'épaisseur du film avec une rugosité de surface qui

varie de 4,14nm à 8,56nm pour l'épaisseur la plus élevée. Par ailleurs, les zones inter-grains sont d'autant plus fines que le film de pentacène est épais avec des amas de grains qui peuvent présenter une forme dendritique, en particulier pour une épaisseur de 50nm. Nous avons déjà observé ce mode de croissance lorsque le pentacène est déposé sur du verre. Par contre, pour une épaisseur de 100nm, l'organisation de la couche se fait en forme de terrasses constituées de gros grains.

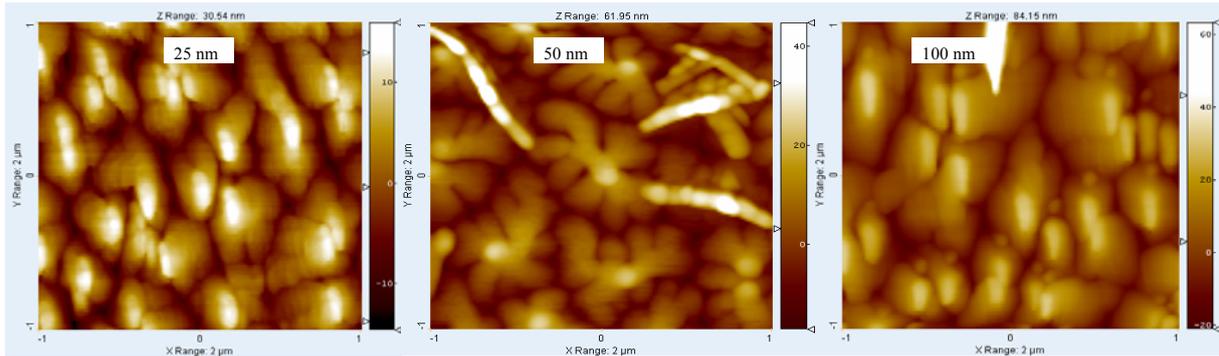


Figure 15a : Images AFM 2D ( $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ ) pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) déposées sur un substrat de PMMA ( $1\mu\text{m}$ )/ITO(150nm)/Verre.

L'analyse de diffraction par rayon X (figure 15b) a permis de vérifier pour l'ensemble des épaisseurs des films que les couches sont bien organisées avec des plans diffractants déjà observés dans le cas d'un dépôt de pentacène sur verre : (001) à  $2\theta=5,8^\circ$ , (002) à  $2\theta=11,5^\circ$ , (003) à  $2\theta=17,4^\circ$  et (004) à  $2\theta=23,2^\circ$  ; les films de pentacène sont bien polycristallins.

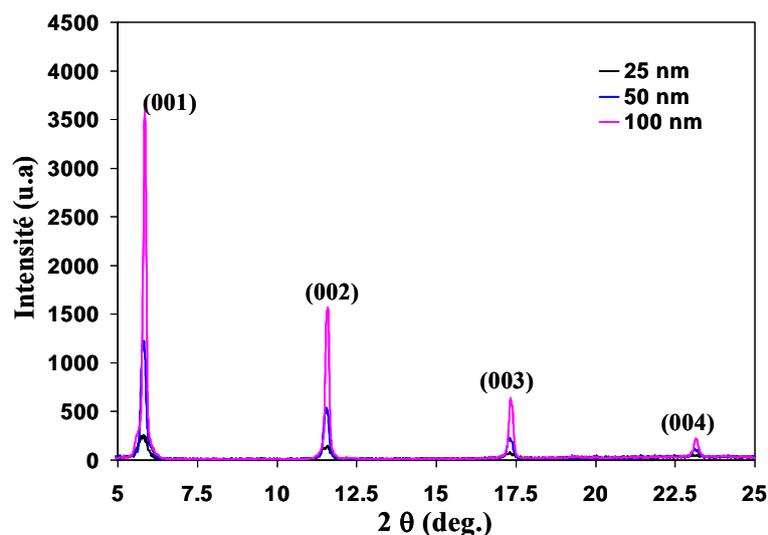


Figure 15b : Spectres XRD pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) déposées sur un substrat de PMMA ( $1\mu\text{m}$ )/ITO(150nm)/Verre.

#### IV.1.1.2 Caractérisations électriques de transistors pour différentes épaisseurs de pentacène :

Les transistors ont été élaborés suivant l'architecture de la figure 14 ( $L=100\mu\text{m}$  et  $W=4\text{mm}$ ) avec une épaisseur de PMMA de  $1\mu\text{m}$ ; sur la figure 16a, nous avons représenté les caractéristiques de transfert (en échelle logarithmique) des transistors pour différentes épaisseurs de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) et pour une tension de drain  $V_{ds}=-30\text{V}$ . On note, d'une part, que le courant de drain dans le régime d'accumulation est d'autant plus élevé que le film est épais (par exemple à  $V_{gs}=-30\text{V}$ , le courant est de  $3,5 \cdot 10^{-7}\text{A}$  pour 100nm, 100 fois plus grand que celui enregistré à 25nm), et d'autre part, que l'inverse des pentes sous le seuil augmente avec l'épaisseur de 1,3V/décade à 3,3V/décade. De plus, les gains en courant maximums  $I_{on}/I_{off}$  sont de l'ordre de  $10^3$ ,  $10^5$  et  $5 \cdot 10^3$  respectivement pour une épaisseur de pentacène de 25nm, 50nm et 100nm.

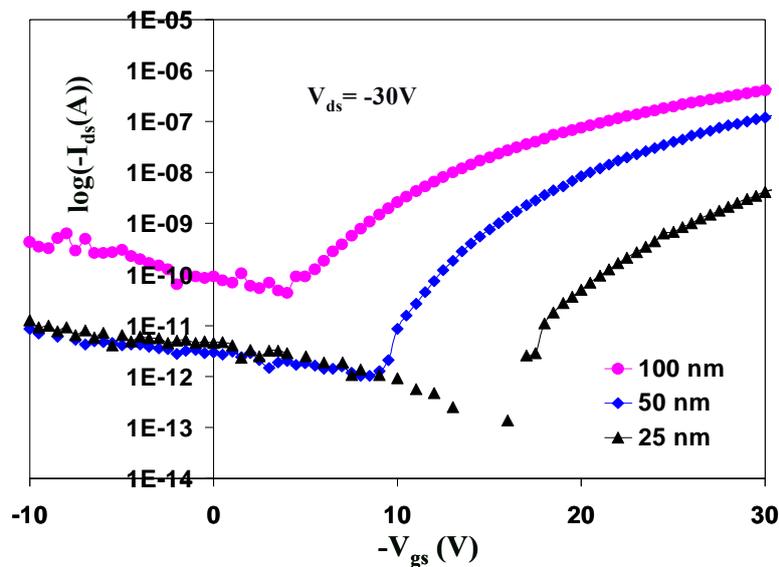


Figure 16a : Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(-V_{gs})$  pour trois épaisseurs de film de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) à  $V_{ds}=-30\text{V}$ .

Sur la figure 16b, nous présentons les caractéristiques qui permettent de déterminer la mobilité dans le régime de saturation  $\mu_{sat}$  et la valeur de la tension de seuil  $V_{Th}$

$$\left( \mu_{sat} = \left( \frac{\partial (I_{ds,sat})^{1/2}}{\partial V_{gs}} \right)_{V_{ds}=cte} \right)^2 * \frac{2L}{WC_i} \text{ où } C_i \text{ est la capacité par unité de surface et pour } 1\mu\text{m de PMMA}$$

et de constante diélectrique  $\epsilon=2,6$  :  $C_i=2,3\text{nF/cm}^2$ ). A partir de la valeur des pentes à hautes tensions, on obtient des mobilités de  $0,001\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $0,02\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $0,03\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

respectivement pour 25nm, 50nm et 100nm de pentacène, les tensions de seuil associées sont de l'ordre de -20V, -16V et -12V. Par conséquent, les propriétés de transport sont améliorées avec la croissance en épaisseur des films de pentacène ; cela est principalement dû à moins de défauts (comme les joints de grains, les dislocations...) et à l'augmentation de la taille des grains (figures 15a et 15b), ce qui induit une moindre diffusion de porteurs de charges aux niveaux des joints de grains. En revanche, le courant de fuite ( $I_{\text{off}}$  à  $V_{\text{gs}}=0\text{V}$ ) est d'autant plus élevé que l'épaisseur du film est importante.

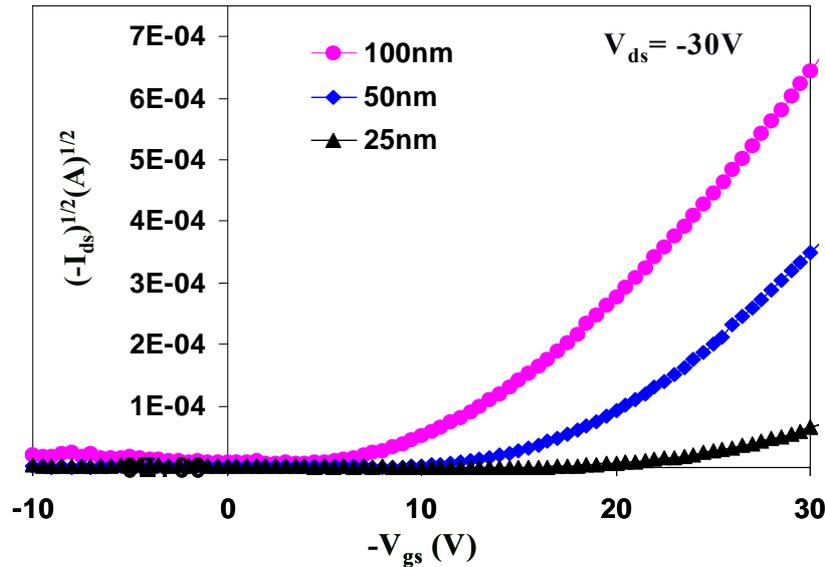


Figure 16b : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) à  $V_{ds}=-30\text{V}$ .

Les principaux résultats concernant les trois différentes épaisseurs de pentacène sont reportés dans le tableau ci-après :

Epaisseur du pentacène (nm)	$I_{\text{on}} (10^{-7}\text{A})$ à $V_{\text{gs}} = -30\text{V}$	$I_{\text{off}} (10^{-12}\text{A})$ à $V_{\text{gs}} = 0\text{V}$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$-V_{\text{Th}} (\text{V})$	S (V/décade)	$\mu_{\text{sat}} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
25	0,04	4,5	$\sim 10^3$	20	$\sim 1,3$	0,001
50	1,2	2	$\sim 10^5$	16	$\sim 1,6$	0,02
100	3,5	93	$\sim 5.10^3$	12	$\sim 3,3$	0,03

L'ensemble de ces résultats montre qu'une épaisseur de pentacène de 50nm semble être un bon compromis pour obtenir des performances optimales. Par conséquent, pour la suite de l'étude, nous continuerons à utiliser une épaisseur de pentacène de 50nm.

#### IV.1.2 Effet de la longueur du canal sur les performances du transistor :

En ce qui concerne les dimensions du canal du pentacène, nous avons utilisé un masque constitué de différentes longueurs de canal ; la longueur est fixée par le diamètre du film de cuivre (figure 17).

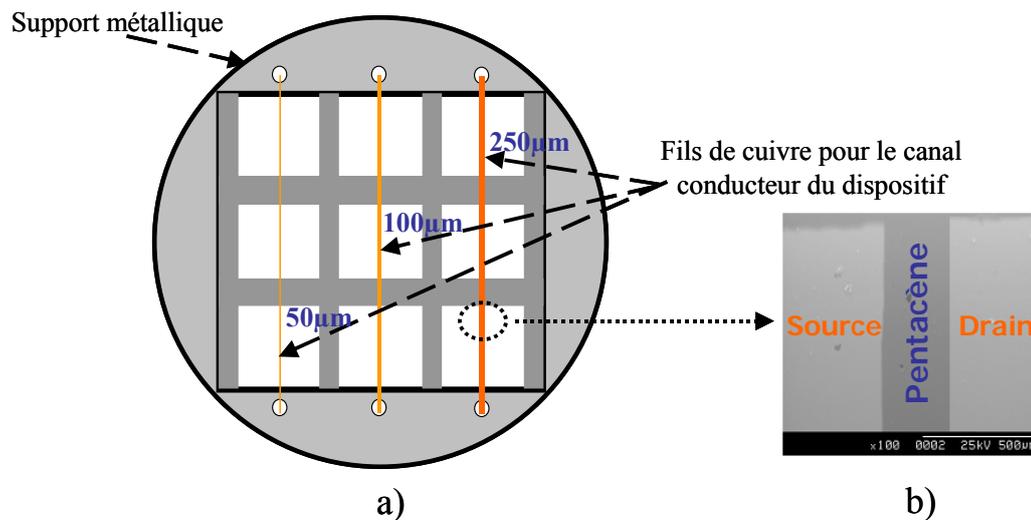


Figure 17 : a) Masques utilisés pour réaliser le canal du semiconducteur (50µm, 100µm et 250µm), b) Image au microscope électronique à balayage d'un canal de 250µm.

De façon générale, la diminution de la longueur du canal du transistor entraîne une réduction de la tension de seuil sans modifier la mobilité dans le régime de saturation (figure 18a) : la tension de seuil passe de -20V à -14V lorsque la longueur de canal varie de 250µm à 50µm. Ainsi, du fait que la mobilité n'ait pas été modifiée (de l'ordre de  $0,02\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) à cette échelle de longueur du canal, le décalage de la tension de seuil vers les tensions positives est lié à la longueur du canal qui diminue et donc à un nombre de porteurs ayant traversé le semiconducteur plus important car le temps de transit a diminué ( $t_r \propto L^2$ ) à champ constant. Un tel comportement peut aussi être expliqué par un abaissement de la barrière de potentiel dans le régime de déplétion à l'interface drain/semiconducteur<sup>[23]</sup>, ce qui favorise l'injection des trous.

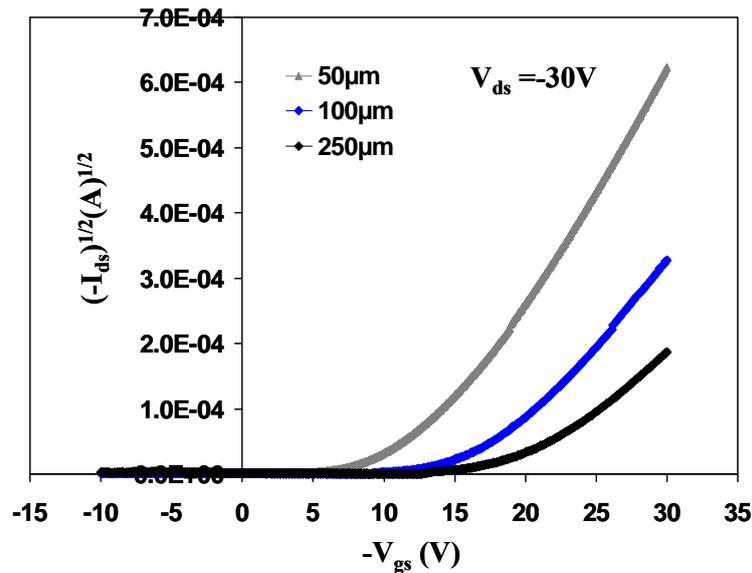


Figure 18a : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  pour trois longueurs de canal ( $250\mu\text{m}$ ,  $100\mu\text{m}$  et  $50\mu\text{m}$ ) à  $V_{ds}=-30V$ .

Les caractéristiques de transfert en échelle log (figure 18b) montrent que les rapports  $I_{on}/I_{off}$  restent largement supérieurs à  $10^4$  et, par conséquent, il n'y a pratiquement pas d'impact sur la longueur du canal. Pour la suite de l'étude, nous utiliserons des longueurs de canal entre  $50\mu\text{m}$  et  $100\mu\text{m}$ .

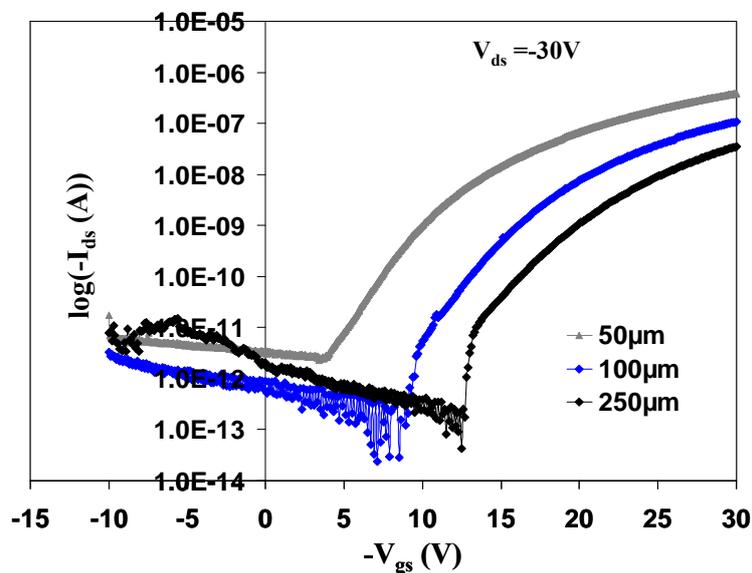


Figure 18b : Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(-V_{gs})$  pour trois longueurs de canal ( $250\mu\text{m}$ ,  $100\mu\text{m}$  et  $50\mu\text{m}$ ) à  $V_{ds}=-30V$ .

Les résultats de cette étude sont récapitulés dans le tableau ci-après :

Longueur de canal (nm)	$I_{on}$ ( $10^{-7}$ A) à $V_{gs} = -30V$	$I_{off}$ ( $10^{-12}$ A) à $V_{gs} = 0V$	$I_{on}/I_{off}$	$-V_{Th}$ (V)	$\mu_{sat}$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )
250	0,35	1,5	$\sim 2.10^4$	20	0,019
100	1,07	1	$\sim 10^5$	16	0,016
50	4,8	3,5	$\sim 10^5$	12	0,016

#### IV.1.3 Détermination de la mobilité en fonction de la tension de grille :

Sur la figure 19, nous avons représenté de façon classique les caractéristiques de sortie et de transfert du transistor à base de pentacène (avec une longueur de canal de  $50\mu m$ ) en faisant varier la tension  $V_{gs}$  de 0V à -50V et la tension  $V_{ds}$  de -5V à -40V.

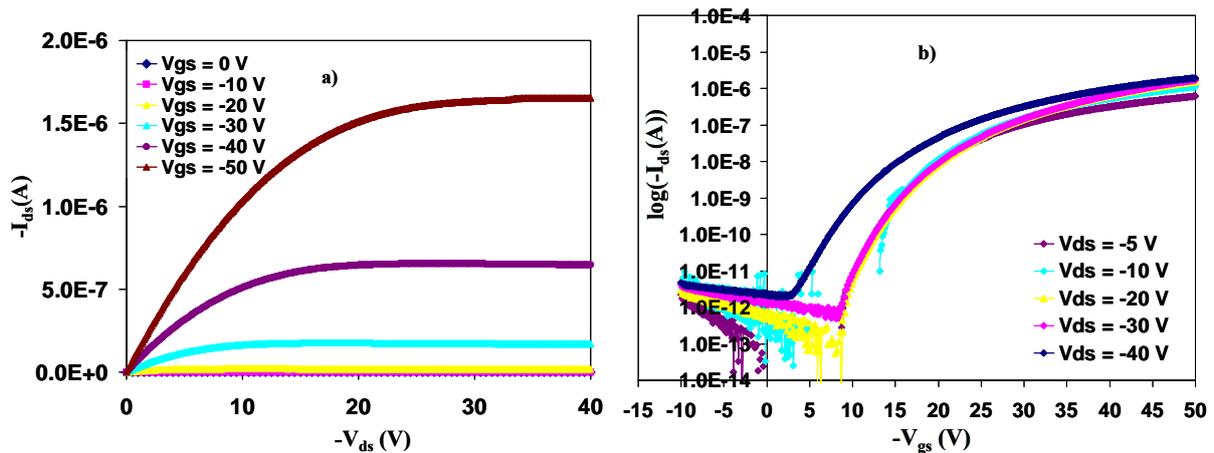


Figure 19 : a) Représentation de  $I_{ds} = f(-V_{ds})$  pour différentes tensions de grille  $V_{gs}$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) avec  $1\mu m$  de PMMA et une longueur de canal de  $50\mu m$ .

b) Représentation du  $\log(-I_{ds}) = f(-V_{gs})$  pour différentes tensions de drain  $V_{ds}$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) avec  $1\mu m$  de PMMA et une longueur de canal de  $50\mu m$ .

Les valeurs de mobilité dans le régime linéaire  $\mu_{lin}$  (à  $V_{ds} = -5V$ ) et de saturation  $\mu_{sat}$  (à  $V_{ds} = -30V$ ) en fonction de la tension de grille sont extraites à partir des caractéristiques de transfert représentées sur la figure 20a.

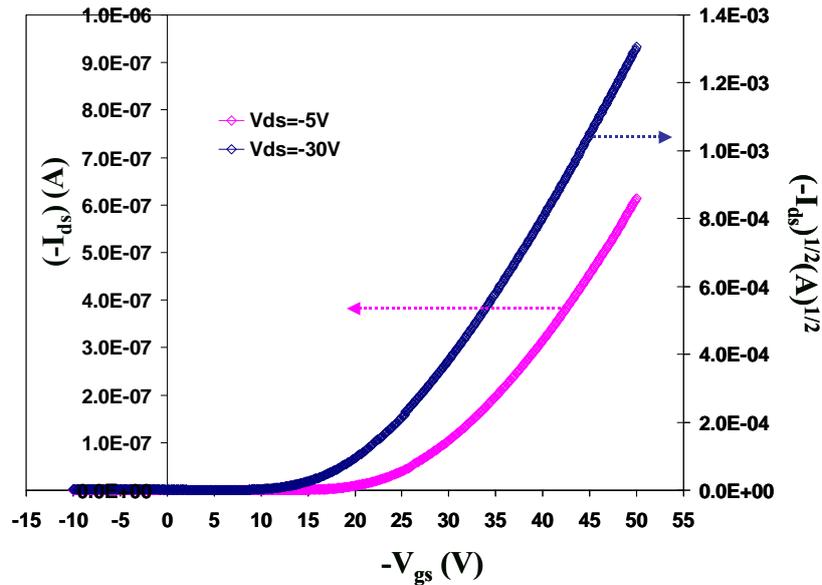


Figure 20a : Représentation de  $I_{ds} = f(-V_{gs})$  pour  $V_{ds} = -5V$  et de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  pour  $V_{ds} = -30V$ .

Comme nous l'avons vu au chapitre I (paragraphe III), la dépendance de la mobilité en fonction de la tension  $V_{gs}$  est une spécificité des transistors organiques à effet de champ. Nous avons représenté sur la figure 20b la variation de la mobilité dans le régime linéaire et dans le régime de saturation, pour la tension de grille la plus élevée (notée  $V_{gs-max}$ ). Les mobilités sont sensiblement du même ordre de grandeur dans les deux régimes : elles varient entre  $5.10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $V_{gs-max} = -10V$  et  $0,04 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $V_{gs-max} = -50V$  ; soit un facteur 1000 quand la tension de grille passe de  $-10V$  à  $-50V$ .

Pour les deux régimes, la mobilité (liée à la concentration des porteurs dans le canal conducteur) augmente de façon quasi-linéaire avec la tension de grille et sature pour les tensions les plus élevées ; un tel comportement a été mentionné par de nombreux auteurs<sup>[24,25]</sup>. La saturation s'explique par l'effet de la résistance de contact du drain et de la source qui diminue lorsque la tension de grille augmente<sup>[26,27]</sup>. Par ailleurs, des modèles basés sur les mécanismes de piégeages suggèrent que le transport des charges est déterminé par la contribution des joints de grain. Une étude expérimentale<sup>[25]</sup> montre que la hauteur de la barrière de potentiel au niveau des joints de grain diminue avec la tension de polarisation  $V_{gs}$ , ceci correspond effectivement à une augmentation de la mobilité en fonction de  $V_{gs}$ .

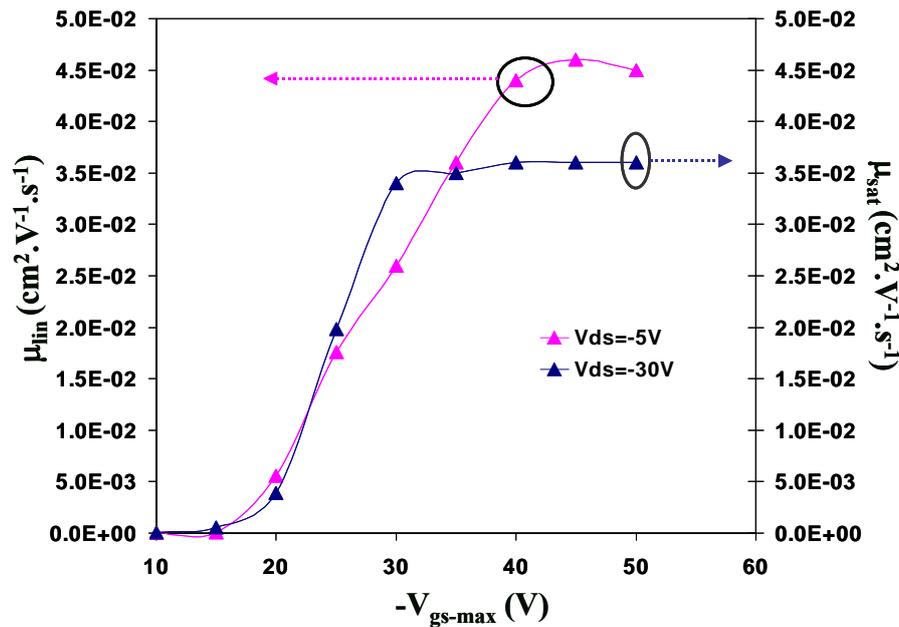


Figure 20b : Variation de la mobilité dans le régime linéaire et de saturation en fonction de la tension de grille  $V_{gs-max}$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) avec  $1\mu m$  de PMMA et une longueur de canal  $L=50\mu m$ .

#### IV.1.4 Etude de la stabilité du transistor à l'air ambiant :

Avant d'aborder l'effet de la lumière sur les performances de transistors en pentacène, il est important d'évaluer la stabilité du transistor dans l'obscurité sous atmosphère non contrôlée. Les études de stabilité de transistors organiques ont été réalisées dans un intervalle de temps entre 1 minute et 24 heures de façon continue.

Lors de l'exposition du dispositif à l'air ambiant pendant une durée de 24 heures (figure 21a), la mobilité enregistrée dans le régime de saturation reste sensiblement constante, de l'ordre de  $0,017cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  ; l'oxygène et le taux d'humidité en présence ne semblent pas affecter le transport de charges dans le canal du semiconducteur. Par contre, on note une évolution de la tension de seuil au bout d'une dizaine d'heures d'exposition continue, la tension de seuil a tendance à se décaler vers les tensions positives : elle passe de  $-14V$  à  $-11V$  ; ce phénomène ne peut être attribué qu'à l'instabilité du nombre de porteurs de charges et l'incorporation d'impuretés dans le pentacène a pour conséquence d'augmenter le courant dans le canal du transistor. Ainsi le dopage du pentacène à l'air ambiant conduit à une augmentation de la densité des porteurs qui peut être calculée en utilisant la relation<sup>[28]</sup> :

$$\Delta N = \frac{C_i |\Delta V_{Th}|}{e} \quad III.4$$

où  $C_i$  est la capacité par unité de surface de la couche diélectrique,  $e$  la charge élémentaire et  $|\Delta V_{Th}|$  correspond au décalage de la tension de seuil.

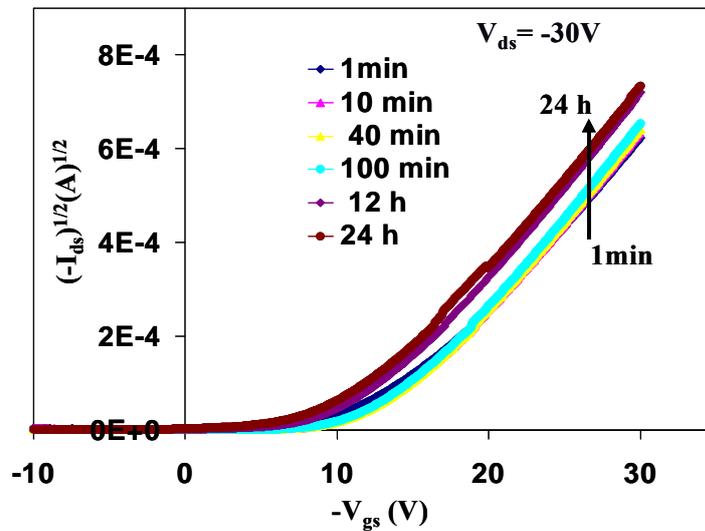


Figure 21a : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  en fonction du temps d'exposition à l'air ambient à  $V_{ds} = -30V$ .

Au bout de 24 heures, le nombre de porteurs qui a été créé est de l'ordre de  $5.10^{10} \text{cm}^{-2}$ , ce qui augmente légèrement la conductivité du pentacène.

Par ailleurs, nous avons représenté les caractéristiques de transfert du transistor aller-retour (figure 21b). Les caractéristiques aller et retour sont identiques dans le régime d'accumulation : la mobilité et la tension de seuil sont les mêmes à l'aller et au retour. Seul un effet d'hystérésis est observé pour le courant de fuite dans l'obscurité : le courant off a augmenté lors du changement du balayage de la tension de grille d'un facteur 40 (on est passé de  $10^{-11} \text{A}$  à  $4.10^{-10} \text{A}$  à  $V_{gs} = 0V$ ). Ce phénomène d'hystérésis<sup>[29]</sup> peut être dû soit à des charges qui sont injectées à partir de l'électrode de grille puis piégées dans le volume du diélectrique, soit à des électrons piégés à l'interface diélectrique/semiconducteur.

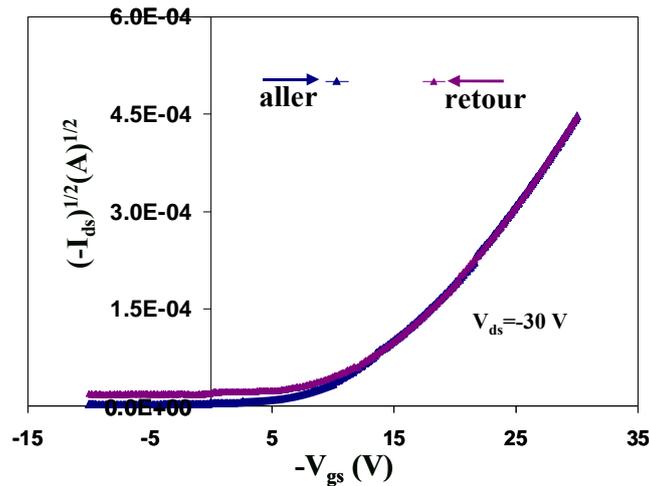


Figure 21b : Caractéristiques de transferts aller-retour pour  $V_{ds} = -30V$ .

Les résultats concernant le temps d'exposition du transistor à l'air ambiant sont résumés dans le tableau ci-après :

Temps	$I_{on} (10^{-7}A)$ à $V_{gs} = -30V$	$I_{off} (10^{-12}A)$ à $V_{gs} = 0V$	$I_{on}/I_{off}$	$-V_{th} (V)$	$\Delta N (10^{10}cm^{-2})$	$\mu_{sat} (cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$
1 min	3,88	3,4	$1,2 \cdot 10^5$	14	/	0,017
10 min	4	3,7	$1,1 \cdot 10^5$	14	/	0,017
40 min	4,15	2,7	$1,5 \cdot 10^5$	14	/	0,017
100 min	4,27	2,1	$2 \cdot 10^5$	13,5	0,7	0,017
12 h	7,36	3,6	$2 \cdot 10^5$	11,5	3,6	0,017
24 h	7,64	10	$0,8 \cdot 10^5$	11	4,3	0,017

#### IV.2 Caractérisations de phototransistors organiques éclairés à 632nm et à 365nm <sup>[30]</sup>

31]

Après avoir optimisé la géométrie des électrodes et la direction d'éclairement à 632nm et à 365nm dans le cas d'une cellule photoconductrice, nous nous sommes intéressés aux performances d'un transistor organique à base de pentacène avec comme diélectrique de grille, le PMMA. Suite à ces travaux, nous proposons d'étudier des phototransistors organiques et de montrer que ces dispositifs sont des composants multifonctions.

#### IV.2.1 Caractérisations électriques de transistors à films minces éclairé par un laser He-Ne à 632nm :

Cette étude concerne la caractérisation d'un transistor organique en géométrie « top contact » éclairé par la face opposée au substrat avec une source lumineuse à 632nm (figure 22).

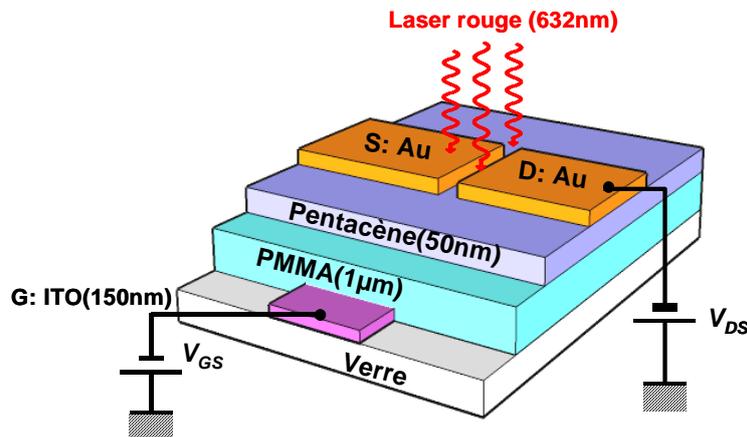


Figure 22 : Structure d'un transistor organique en « top contact » sous excitation lumineuse avec un laser He-Ne (632nm) ; la longueur et la largeur de canal sont respectivement de  $50\mu\text{m}$  et  $4\text{mm}$ .

Les caractéristiques de sortie et de transfert du dispositif sont données sur la figure 23 ; ces premières mesures sur ces phototransistors à trois électrodes montrent clairement l'effet de la lumière tant que la tension de grille reste inférieure ou égale à 10V. Lorsque l'on éclaire le composant avec une tension de polarisation de grille supérieure à 10V (figure 23b), on observe rapidement un effet d'extinction optique associé à une photoconductivité négative (conductivité sous irradiation inférieure à celle dans l'obscurité). Ce phénomène est lié à une chute de la mobilité sous excitation optique et a été expliqué dans le cas du modèle de centre de recombinaisons à deux pièges<sup>[32]</sup> (figure 24) : la photoexcitation élève un électron de la bande de valence jusqu'à un niveau piège vide qui joue le rôle d'accepteur (processus 1). Mais le temps de séjour de l'électron dans le piège peut être long, ainsi, le trou qui a été photoexcité peut être capturé (processus 2) pour être recombinaison avec un électron libre qui a été capturé sur un autre niveau piège (processus 3) avant que le premier électron soit thermiquement excité dans la bande de conduction.

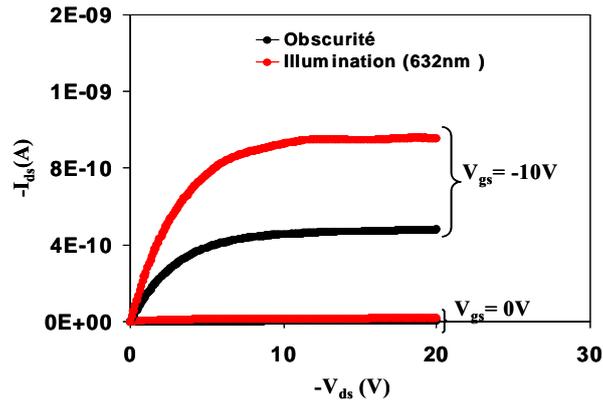


Figure 23a : Représentation de  $I_{ds} = f(-V_{ds})$  pour  $V_{gs} = 0V$  et  $V_{gs} = -10V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (632nm).

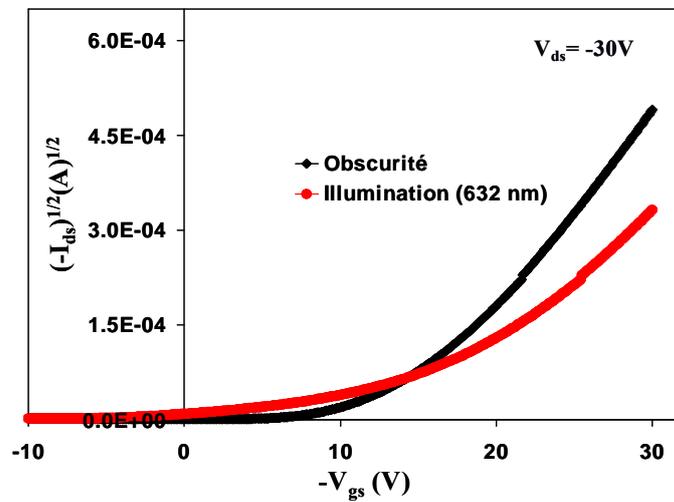


Figure 23b : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (632nm).

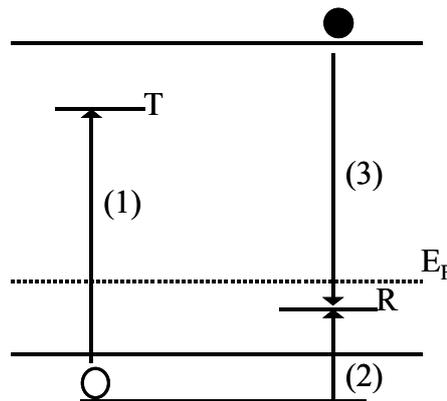


Figure 24 : Diagramme d'énergie illustrant la photoconductivité négative : modèle de centre de recombinaisons à deux pièges.

D'un point de vue théorique, lorsque le transport est assuré par des trous, une photoconductivité négative ( $\Delta\sigma < 0$ ) conduit à l'équation (I-2.3) du chapitre I :

$$qp_0\Delta\mu_p + q\mu_p\Delta p < 0 \text{ avec } \mu_p = \mu_{p_0} + \Delta\mu_p$$

$$\text{d'où } -\frac{\Delta\mu_p}{\mu_p} > \frac{\Delta p}{p_0} \text{ ou } \frac{\mu_{p_0}}{\mu_p} > \frac{p}{p_0}.$$

Dans notre cas,  $p_0 \gg \Delta p$  donc  $\mu_{p_0} \gg \mu_p$ .

De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la présence de barrières de potentiel aux joints de grains affecte le transport des charges et par conséquent la mobilité des porteurs majoritaires. L'expérience montre que lorsque l'on applique une tension de grille supérieure à la tension de seuil pour augmenter le nombre de porteurs dans le canal du transistor, la mobilité diminue alors que le canal devrait être suffisamment peuplé de porteurs pour diminuer la barrière et augmenter la mobilité. Une explication possible de ces phénomènes peut être due, d'une part, au fait que l'énergie des photons à 632nm est proche de la valeur du gap optique du pentacène ; ainsi la lumière est facilement absorbée et a un effet réducteur sur le courant, et d'autre part, du fait que la profondeur de pénétration à 632nm soit faible, la probabilité d'obtenir des recombinaisons en surface est importante, notamment à cause de nombreux défauts et impuretés existant à la surface du semiconducteur organique.

Par ailleurs, le gain en photocourant (figures 25a ou 25b) est maximum dans l'état off du transistor ; il est de l'ordre de 80 pour une tension de grille  $V_{gs}=0V$  ou encore de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^2$  pour une tension autour de  $V_{gs}=-3,5V$  (tension de bandes plates<sup>[33]</sup>) comme le montre la figure 25b.

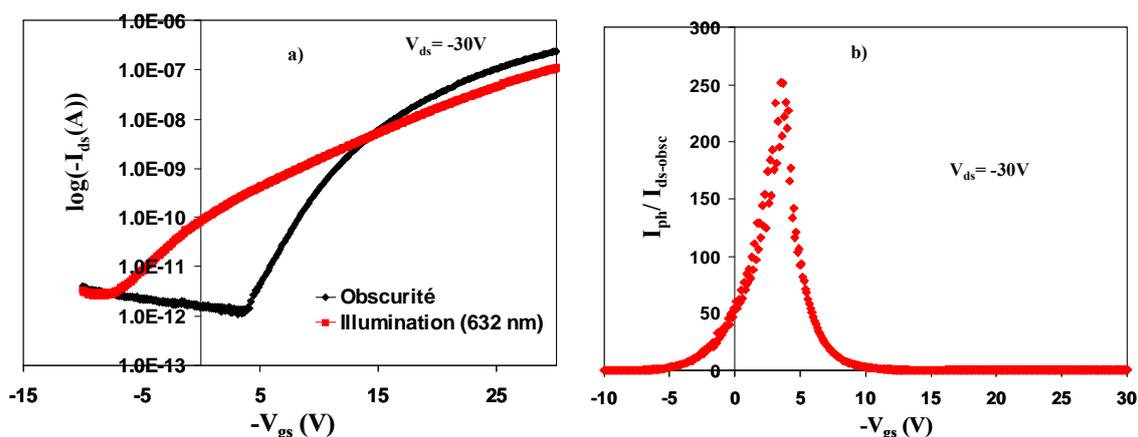


Figure 25 : a) Représentation de  $\log(-I_{ds})=f(-V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (632nm). b) Gain en photocourant du transistor à base de pentacène (50nm) en fonction de la tension de grille  $V_{gs}$  ( $V_{ds}=-30V$ ).

#### IV.2.2 Caractérisations électriques de transistors à films minces éclairés sous UV à 365nm :

De façon similaire, nous avons étudié l'effet de la lumière UV à 365nm sur les propriétés électriques de transistors à base de pentacène suivant la configuration de la figure 26.

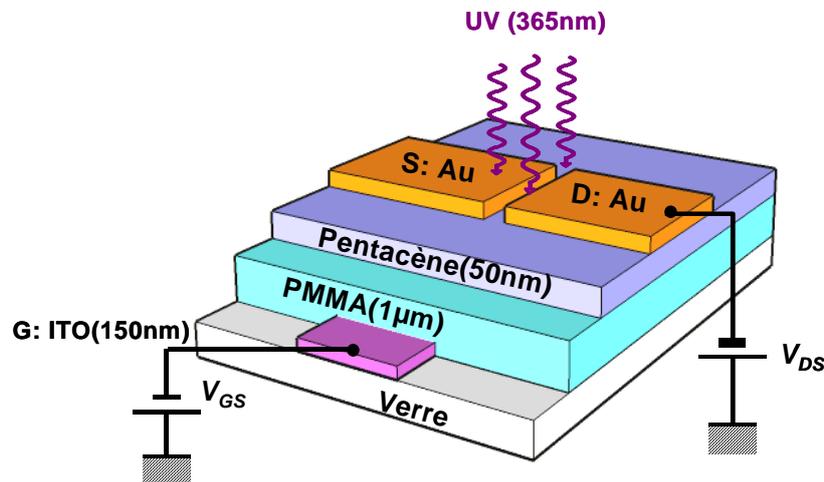


Figure 26 : Structure d'un transistor organique en « top contact » sous excitation lumineuse UV (365nm) ; la longueur et la largeur de canal sont respectivement de 50µm et 4mm.

Les caractéristiques de sortie et de transfert du phototransistor sont données sur la figure 27. Dans l'obscurité, la mobilité et la tension de seuil sont respectivement de l'ordre de  $0,02\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et  $-14\text{V}$  (figure 27b). Puis, sous éclairage, on note une forte augmentation du courant de drain sans modifier la mobilité (elle est toujours de l'ordre de  $0,02\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  puisque les pentes dans la représentation  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  sont sensiblement identiques dans l'obscurité et sous UV(356nm). Le courant maximal sous éclairage est de  $0,72\mu\text{A}$  à  $V_{gs}=V_{ds}=-30\text{V}$ , soit une augmentation de  $0,23\mu\text{A}$  par rapport à la valeur dans l'obscurité ; le phénomène est principalement dû à la photogénération de porteurs supplémentaires. De plus, la tension de seuil nécessaire pour atteindre le régime d'accumulation diminue sous irradiation, ce qui laisse penser que la densité de porteurs augmente dans le canal ; on obtient ainsi un décalage de la tension de seuil  $\Delta V_{Th}$  de l'ordre de  $6,5\text{V}$  ( $V_{Th} = -14\text{V}$  dans l'obscurité et  $V_{Th} = -7,5\text{V}$  sous irradiation UV), ce qui correspond à une augmentation du nombre de porteurs de l'ordre de  $10^{11}\text{cm}^{-2}$ .

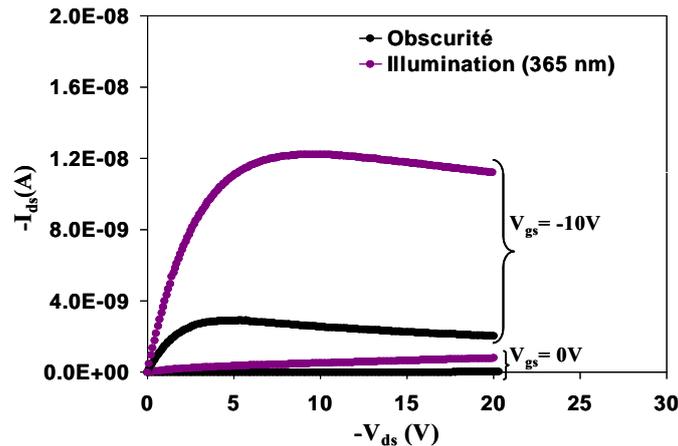


Figure 27a : Représentation de  $I_{ds} = f(-V_{ds})$  pour  $V_{gs}=0V$  et  $V_{gs}=-10V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (365nm).

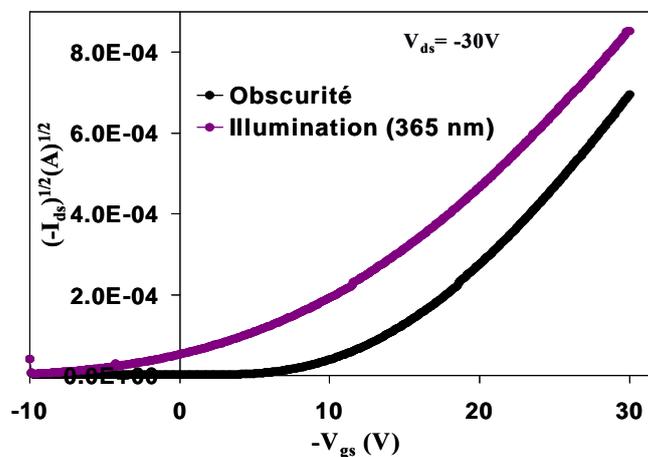


Figure 27b : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (365nm).

Pour évaluer le rapport du courant sous illumination et du courant dans l'obscurité, nous avons représenté le  $\log(-I_{ds})$  et le gain en photocourant en fonction de la tension  $V_{gs}$  respectivement sur les figures 27c et 27d : on obtient un gain de l'ordre de  $10^3$  à  $V_{gs}=0V$ , qui devient maximum, de l'ordre de  $2,3 \cdot 10^3$  pour une tension  $V_{gs}$  autour de  $-3V$ . Ces résultats confirment les précédents obtenus à 632nm et indiquent que lorsque l'une des deux grilles (électrique ou optique) est inactive (c'est-à-dire respectivement pour  $V_{gs}=0V$  ou sans excitation lumineuse), l'effet de l'autre grille est maximisé : par exemple, d'une part, le rapport  $I_{on}/I_{off}$  est beaucoup plus élevé à  $V_{gs}=-30V$  sans illumination ( $I_{on}/I_{off}$  de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^5$  dans l'obscurité et de l'ordre de 300 sous illumination), et d'autre part, le rapport  $I_{ph}/I_{ds-obs}$  est beaucoup plus faible dans le régime d'accumulation que celui obtenu à  $V_{gs}=0V$ .

Par conséquent, le phototransistor à deux terminaisons (électrodes de drain et de source) peut agir à la fois comme un photodétecteur et un amplificateur de courant sous illumination.

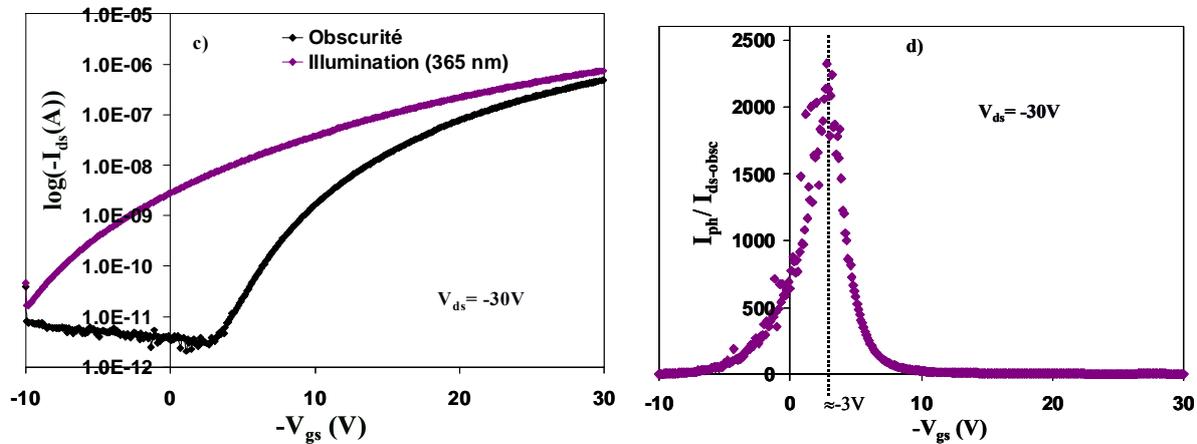


Figure 27 : c) Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(-V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous excitation lumineuse (365nm).

d) Gain en photocourant du transistor à base de pentacène (50nm) en fonction de la tension de grille  $V_{gs}$  ( $V_{ds} = -30V$ ).

Une caractéristique importante des photodétecteurs est la sensibilité (ou la responsivité) qui s'exprime par le rapport du photocourant sur la puissance optique ; dans notre cas, la puissance incidente a été estimée autour de  $2\mu W$  (avec comme surface active  $S_a = 2.10^{-3} cm^2$ ). Ainsi, nous avons traduit sur la figure 28, la sensibilité du transistor à une excitation lumineuse UV à 365nm. Nous observons une forte augmentation de la réponsivité en fonction de la tension  $V_{gs}$  : nous avons obtenu une sensibilité de l'ordre de  $1,5.10^{-1} A/W$  à  $V_{gs} = -30V$  alors qu'elle ne vaut plus que  $2.10^{-3} A/W$  dans le régime de déplétion ; soit une augmentation d'un facteur de  $10^2$  lorsque la tension de grille passe de 0V à  $-30V$ . La haute sensibilité dans le régime d'accumulation est due à un nombre plus important de charges photogénérées dans le canal bien que le gain soit plus faible dans ce mode de fonctionnement comme nous l'avons vu précédemment. Une autre quantité est issue de cette caractéristique, c'est l'efficacité quantique qui correspond au nombre de paires électrons-trous générées par photon incident, elle a été évaluée à 50% pour  $V_{gs} = -30V$ .

Même si ces mesures de sensibilité et de rendement quantique semblent du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cas du pentacène par d'autres auteurs<sup>[34,35]</sup>, il paraît difficile de les comparer, étant donné que les conditions expérimentales sont différentes et que

ces caractéristiques dépendent fortement de la longueur d'onde utilisée et de l'intensité lumineuse.

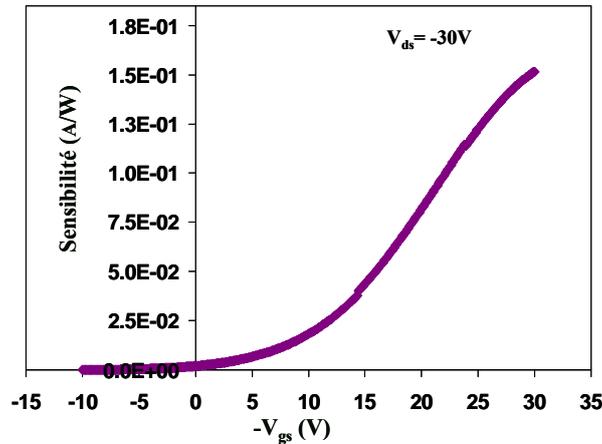


Figure 28 : Sensibilité du transistor à base de pentacène (50nm) en fonction de la tension de grille  $V_{gs}$  ( $V_{ds}=-30V$ ).

Précédemment nous avons noté que les caractéristiques de transfert aller-retour des transistors testés dans l'obscurité présentaient une hystérésis négligeable. Par contre, sous illumination UV à 365nm (figure 29), les caractéristiques de transfert aller-retour montrent un décalage au niveau de la tension de seuil et des pentes à hautes tensions : la mobilité et la tension de seuil augmentent lors du balayage retour en tension de grille. L'augmentation de  $V_{Th}$  laisse supposer que des charges ont été piégées, puisque le photocourant est plus faible quand la tension varie de  $-60V$  à  $0V$ . Par ailleurs, le dépiégeage des porteurs se produit grâce à la photoexcitation qui peut entraîner une augmentation de la mobilité, un tel comportement a été déjà observé<sup>[36]</sup>.

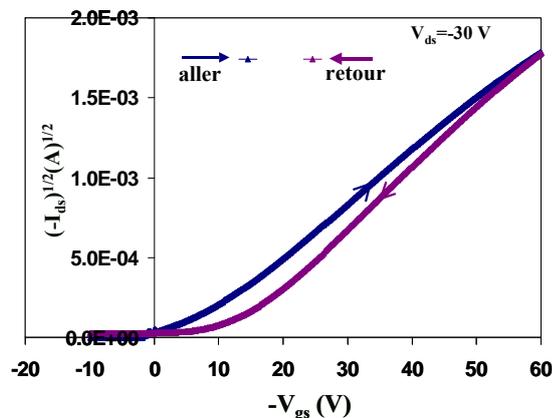


Figure 29 : Caractéristiques de transfert aller-retour d'un transistor sous illumination UV(365nm).

### IV.3 Caractérisation d'un phototransistor à base de pentacène sur substrat plastique :

Jusqu'à présent, tous les dispositifs testés ont été élaborés sur un substrat de verre. Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'évaluer les performances d'un phototransistor à base de pentacène réalisé sur un substrat plastique de type PET (PolyEthylène Téréphtalate) de  $50\mu\text{m}$  d'épaisseur. Pour cette étude, nous avons réalisé un transistor suivant la même configuration que précédemment (figure 30) ; nous avons choisi d'éclairer le dispositif par la face opposé au substrat, uniquement sous UV (365nm) car à cette longueur d'onde, le phototransistor présente de meilleures caractéristiques en terme de gain, de comportement statique et dynamique, de temps de réponse et de sensibilité. Ce composant organique sur substrat souple a été élaboré suivant les étapes qui ont été prédéfinies dans le cadre d'une technologie douce afin de conserver les propriétés de flexibilité du substrat PET : l'ITO a été obtenu par IBS à température ambiante et la température de recuit du film de PMMA n'a pas excédé  $90^\circ\text{C}$  (au lieu de  $160^\circ\text{C}$  dans des conditions normales).

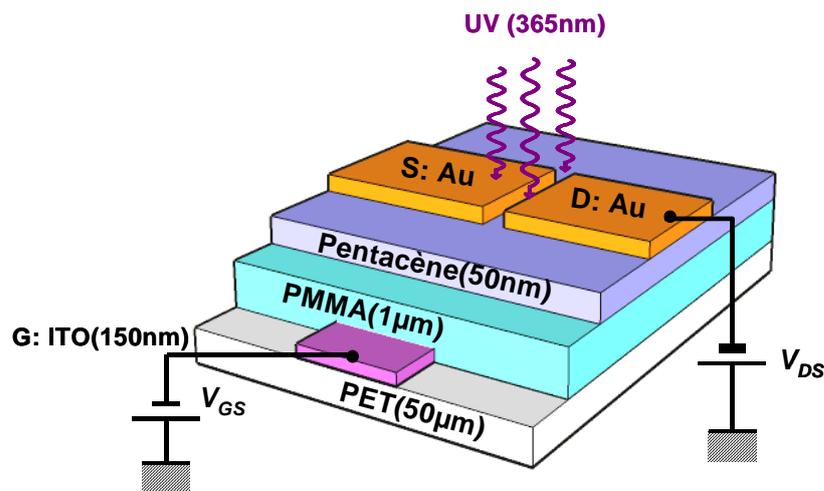


Figure 30 : Structure d'un transistor organique sur PET en géométrie «top contact» sous excitation lumineuse UV (365nm) ; la longueur et la largeur de canal sont respectivement de  $50\mu\text{m}$  et  $4\text{mm}$ .

Les caractéristiques de sortie et de transfert du transistor sont données sur la figure 31 ; ces premières mesures sur substrat souple montrent des performances très voisines de celles des transistors réalisés sur substrat de verre. Un des paramètres important est le courant d'obscurité qui demeure toujours très faible dans l'état off du transistor. Sous éclairage UV, des caractéristiques analogues au transistor rigide ont été obtenues et montrent l'effet de la

lumière avec une forte augmentation du photocourant et du rapport signal au bruit dans le régime de déplétion du transistor.

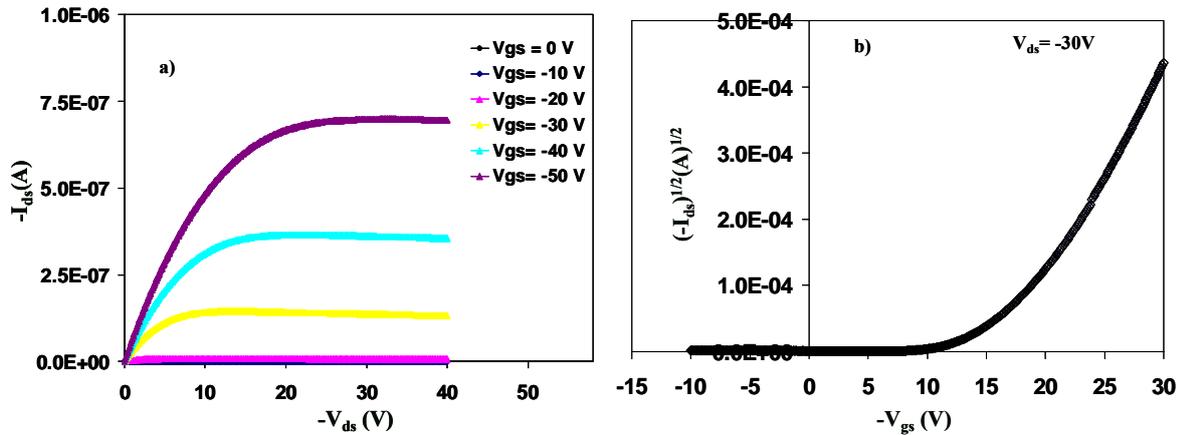


Figure 31 : a) Représentation de  $I_{ds} = f(-V_{ds})$  pour différentes tensions de grille d'un transistor à base de pentacène (50nm) réalisé sur substrat de PET (50 $\mu$ m).

b) Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  pour  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) réalisé sur substrat de PET (50 $\mu$ m).

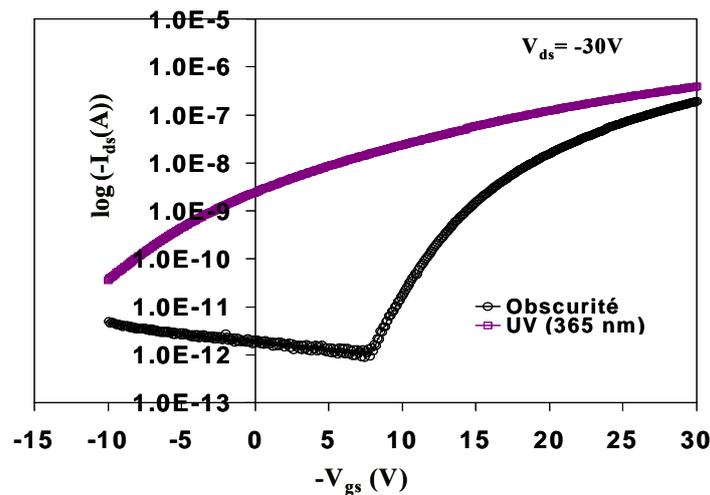


Figure 31c : Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(-V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) réalisé sur un substrat de PET (50 $\mu$ m).

Le tableau ci-après résume les principaux résultats obtenus sur des substrats de verre et plastique (PET) .

Substrat	$I_{on}$ ( $10^{-7}A$ ) à $V_{gs} = -30V$	$I_{off}$ ( $10^{-12}A$ ) à $V_{gs} = 0V$	$I_{on}/I_{off}$	$-V_{Th}$ (V)	$\mu_{sat}$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$\Delta N$ ( $10^{11}cm^{-2}$ )	Gain en photocourant à $V_{gs} = 0V$	Sensibilité (A/W) à $V_{gs} = -30V$
Verre	~4	~2	~ $2 \cdot 10^5$	~ 14	~ 0,02	~ 1,1	~ $10^3$	~ 0,15
PET	~2	~2	~ $10^5$	~ 17	~ 0,015	~ 1	~ $10^3$	~ 0,1

Si l'on compare les paramètres correspondant aux deux substrats, on s'aperçoit qu'ils sont sensiblement du même ordre de grandeur, excepté la tension de seuil dans l'obscurité ( $V_{Th} = -17V$ ) qui est un peu plus élevée (de 3V), à cause du nombre plus élevé de pièges à l'interface PMMA/pentacène pour le substrat plastique : plus de pièges à l'interface semiconducteur organique/isolant de grille entraînent un retard sur la tension d'allumage du transistor et par conséquent un décalage de la tension de seuil vers les tensions négatives.

Nous venons de montrer qu'un transistor organique sur un support polymère souple présentait des performances attrayantes pour envisager son utilisation dans des applications particulières ; ainsi il est important d'observer le comportement du dispositif soumis à une déformation suivant la direction parallèle au flux de courant ( $R_{//}$ ) et la direction perpendiculaire à la longueur de canal ( $R_{\perp}$ ) comme indiqué sur la figure 32. Pour cette étude, le transistor flexible est fixé sur un demi-cylindre métallique de rayon  $r=4mm$ .

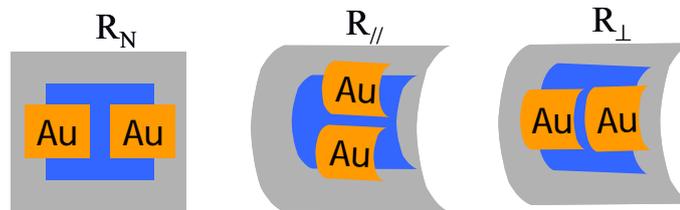


Figure 32 : Différentes géométries de courbure du transistor :  $R_N$  correspond au transistor n'ayant pas subi de déformation,  $R_{//}$  et  $R_{\perp}$  correspondent respectivement au transistor ayant subi une déformation suivant la direction parallèle au flux de courant et suivant la direction perpendiculaire à la longueur du canal.

Sur la figure 33, nous avons représenté les caractéristiques de transfert dans l'obscurité suivant la courbure du canal. Lorsque le transistor est courbé suivant  $R_{//}$ , le courant de drain augmente légèrement sans modifier la mobilité des porteurs ; ceci se traduit par une diminution de la tension de seuil (décalage de 1,5V) et peut être expliqué par une longueur de canal plus courte : les lignes de champs sont plus courtes entre le drain et la source et par conséquent le temps de transit diminue. Par contre, lorsque le transistor est courbé suivant la direction de la largeur du canal ( $R_{\perp}$ ), la mobilité chute de  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  à  $0,3 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Dans ce dernier cas, on peut penser que l'espacement entre les zones inter-grain des molécules de pentacène a été modifié, et par conséquent, le transport des charges est affecté<sup>[37]</sup>. De plus, la diminution du courant de drain peut être liée aussi à la dégradation de l'interface Au/pentacène, ce qui limiterait le mécanisme d'injection des porteurs<sup>[25, 38]</sup>.

Toutefois, nous avons pu vérifier que lorsque le transistor n'est plus soumis à aucune déformation, la mobilité retrouve quasiment sa valeur initiale (à 20% près). En outre, cette dégradation n'empêche pas le fonctionnement du transistor et reste négligeable à l'échelle microscopique des composants.

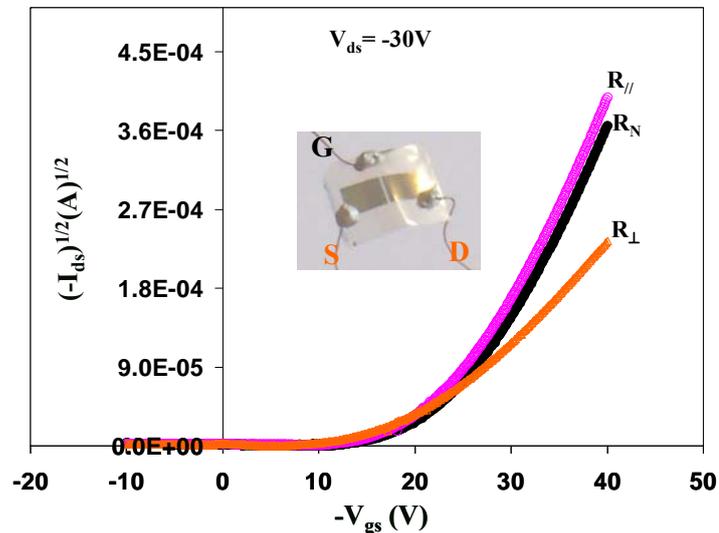


Figure 33 : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  pour  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène réalisé sur substrat de PET ( $50\mu m$ ), soumis à des déformations suivant la direction parallèle au flux de courant ( $R_{//}$ ) et suivant la direction perpendiculaire à la longueur du canal ( $R_{\perp}$ ),  $R_N$  correspond à la caractéristique du transistor sans déformation. Une photo du transistor flexible réalisé sur substrat de PET ( $50\mu m$ ) a été insérée.

#### IV.4 Effet de l'éclairement UV de façon continue sur les caractéristiques d'un OTFT :

Nous allons étudier le vieillissement d'un phototransistor soumis à un éclairement UV (365nm) pendant 24 heures de façon continue. Il est bien connu que les rayonnements UV peuvent entraîner une modification de la structure chimique des matériaux organiques et accélérer leur processus d'oxydation. Précédemment, nous avons montré que la présence additionnelle d'oxygène pendant une durée de 24h n'a quasiment pas modifié les propriétés de transport du pentacène. Par contre, un apport d'énergie de façon prolongée ou à une température très élevée peut avoir des effets plus néfastes à moyen terme.

Ainsi, nous proposons une étude de vieillissement concernant l'irradiation UV de la couche active du transistor pendant une durée de 24 heures et de façon continue.

Si l'on observe les caractéristiques de transfert de la figure 34a, il apparaît deux effets en fonction du temps d'irradiation UV : d'une part, une augmentation quasi-instantanée et continue de la densité des porteurs due au photodopage du pentacène, et d'autre part, une

diminution significative de la mobilité au bout d'une dizaine d'heures d'excitation lumineuse sous UV. La mobilité chute de  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , elle est plus petite d'un ordre de grandeur comparé à sa valeur initiale. Les rayonnements UV ont occasionné une probable fragilisation et des scissions de chaînes du matériau lors de l'exposition prolongée et de manière irréversible comme en témoigne la caractéristique obtenue dans l'obscurité après 24 heures d'irradiation UV continue (figures 34a et 34b). Au delà de 10 heures d'exposition UV, on observe une chute du photocourant d'autant plus importante que la tension  $V_{gs}$  est élevée.

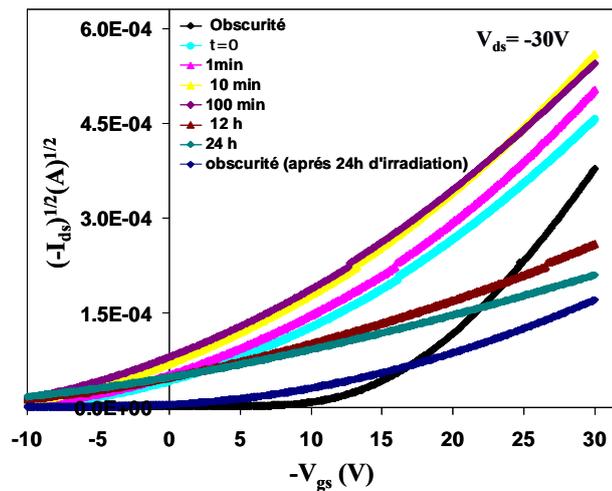


Figure 34a : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité (avant et après irradiation UV) et sous excitation lumineuse (365nm) en continu pendant 24 heures.

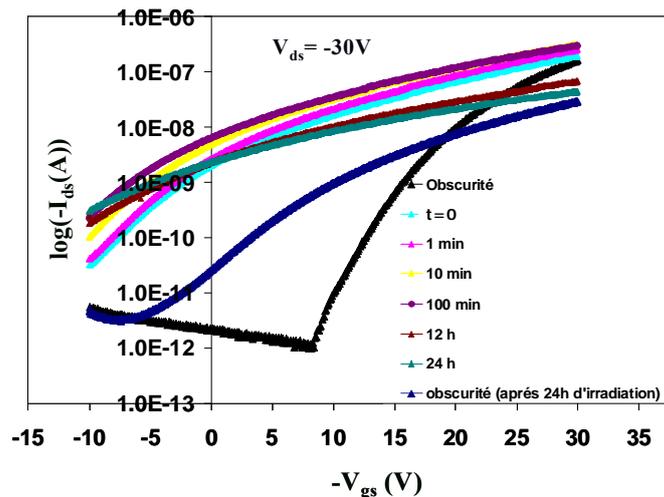


Figure 34b : Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité (avant et après irradiation UV) et sous excitation lumineuse (365nm) en continu pendant 24 heures.

Pour une tension  $V_{gs}$  supérieure à 23V, on obtient un courant total plus petit que le courant de départ dans l'obscurité ; cet effet a déjà été observé par ailleurs mais ici il ne peut être expliqué que par une destruction moléculaire. Ainsi, nous avons analysé ces modifications morphologique et structurale des films de pentacène par des mesures AFM, DRX et par spectroscopie d'absorption (avant et après 24 heures d'exposition du pentacène sous illumination UV à l'air ambiant).

La figure 35 représente la structure morphologique d'un film de pentacène (50nm) avant et après irradiation UV (au bout de 24 heures). Après irradiation UV pendant 24 heures, les amas de grains sont plus petits et les zones inter-grains sont plus larges et en grand nombre (figure 35b). Ces dégradations sous UV (à température élevée) et en présence d'oxygène conduisent à des modifications de structure irréversibles et ont des conséquences négatives sur le transport des charges.

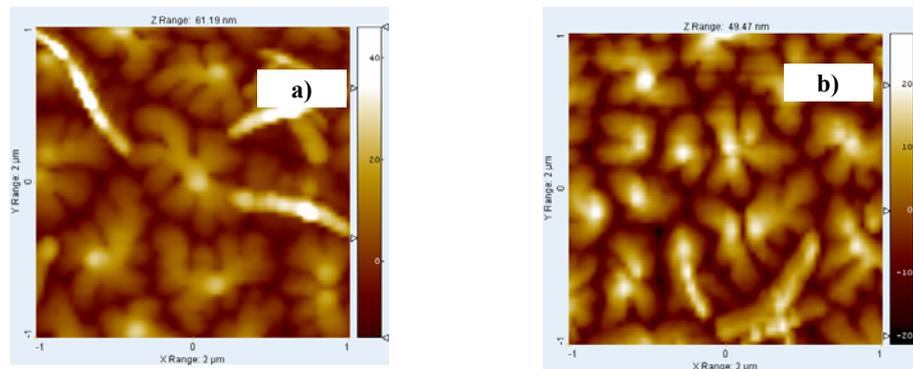


Figure 35 : Images AFM 2D ( $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ) pour des films de pentacène de 50nm déposés sur un substrat de PMMA( $1\mu\text{m}$ )/ITO(150nm)/verre

a) Avant irradiation, b) Après 24 heures d'exposition aux UV et à l'air ambiant.

L'analyse par diffraction des rayons X (figure 36) a permis de vérifier l'orientation des couches et de mettre en évidence un décalage des pics de diffraction X correspondant aux plans diffractants des phases de film fin vers des angles plus élevés (on est passé de  $2\theta=5,8^\circ$  à  $2\theta=5,9^\circ$  sous UV pendant 24 heures, comme le montre la figure zoomée par le plan diffractant (001)). Ce décalage de pic peut être expliqué par un effet de compaction des molécules de pentacène<sup>[39]</sup>.

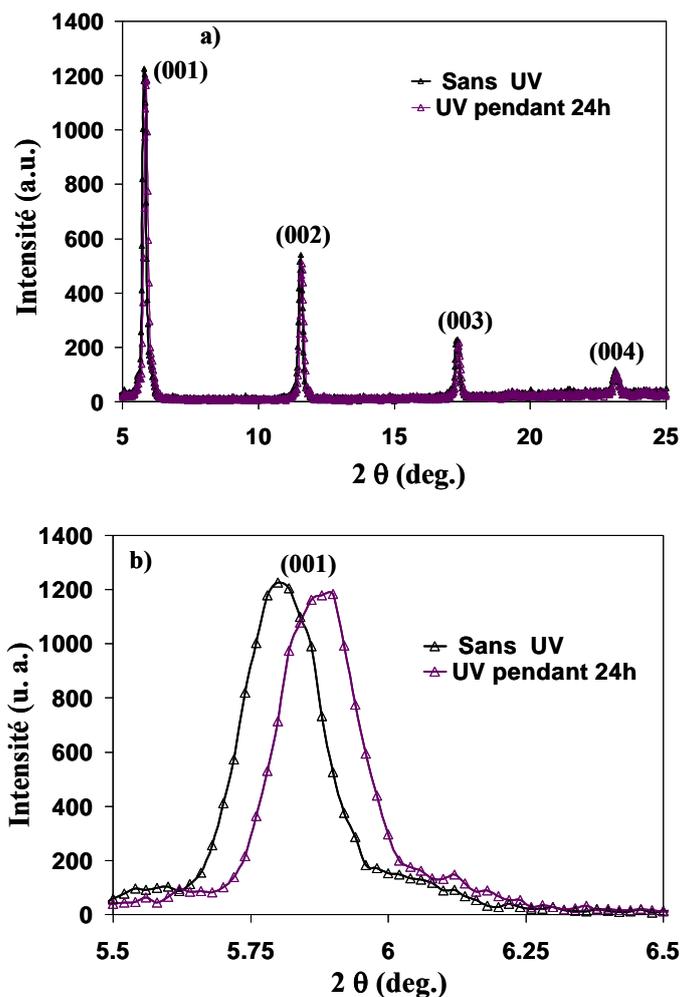


Figure 36 : Diffractions par rayons X de films de pentacène de 50nm déposés sur un substrat de PMMA(1 $\mu$ m)/ITO(150nm)/verre a) sans exposition aux UV et avec exposition aux UV pendant 24 heures. b) Image zoomée du pic correspondant au plan diffractant (001).

Pour terminer, nous avons représenté les spectres d'absorption de films de pentacène non exposés et exposés aux irradiations UV (figure 37) ; les pics d'absorption ont diminué en intensité après illumination du pentacène aux UV pendant 24 heures. Ce phénomène a été déjà observé par d'autres auteurs<sup>[40, 41]</sup> et ils l'ont relié à une modification de l'ordre des macromolécules à grande distance (arrangement et orientation). Ces différentes caractérisations (morphologique, structurale et optique) sont en bon accord et permettent de confirmer la dégradation partielle des films de pentacène lors d'une exposition UV prolongée.

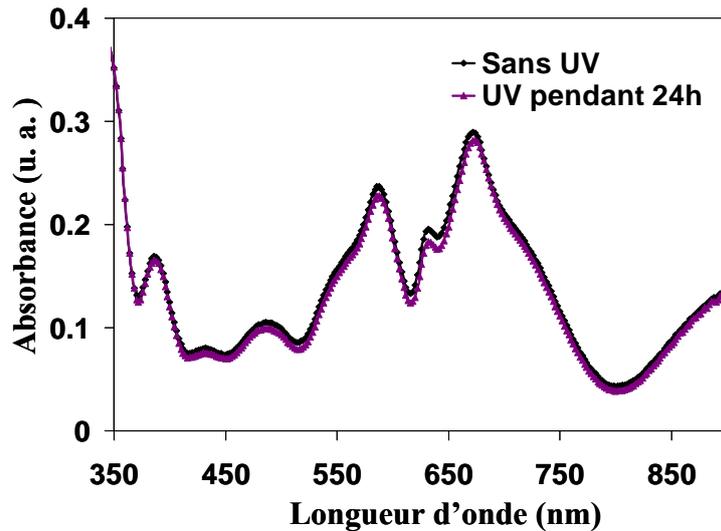


Figure 37 : Spectres d'absorption de films de pentacène de 50nm déposés sur un substrat de PMMA(1µm)/ITO(150nm)/ verre sans exposition aux UV et avec exposition aux UV pendant 24 heures.

Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus dans le cas d'un transistor à base de pentacène testé à différents temps d'irradiation UV en continu :

Temps	$I_{on}$ ( $10^{-7}A$ ) à $V_{gs} = -30V$	$I_{off}$ ( $10^{-12}A$ ) à $V_{gs} = 0V$	$I_{on}/I_{off}$	$-V_{th}$ (V)	$\Delta N$ ( $10^{11}cm^{-2}$ )	$\mu_{sat}$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )
t=0	2	2500	~ 80	8	1,1	0,014
1 min	2,54	3200	~ 80	8	1,1	0,015
10 min	3,14	5200	~ 60	4	1,7	0,011
100 min	2,97	7000	~ 43	3	1,9	0,01
12 h	0,97	2400	~ 40	1	2,2	0,0006
24 h	0,44	2400	~ 18	0	2,4	0,0004

Par ailleurs, nous avons enregistré le comportement temporel du pentacène soumis à un éclairage UV pendant des temps de mesure de 10s et de façon répétitive toutes les 2 minutes sur une durée de 12 heures. Les résultats ne font apparaître aucune modification significative ; d'une part, ces tests sont difficilement comparables à l'étude précédente car on a une compétition entre un apport d'énergie toutes les 2 minutes et une oxydation des matériaux de façon continue, et d'autre part, ils ne permettent pas une extrapolation du vieillissement à long terme.

## V Effet de l'intensité lumineuse sur les caractéristiques d'un transistor organique :

Nous avons vu dans le chapitre I que la réponse d'un photodétecteur était fortement dépendante de la puissance incidente reçue sur la surface du photoconducteur ; ainsi, nous proposons d'observer l'effet de cette dernière sur les caractéristiques électriques du transistor à base de pentacène.

Pour cette étude, nous avons utilisé un simulateur solaire SolarCell test 575 KHS, les échantillons sont testés sous illumination AM1.5 dont la réponse spectrale est donnée sur la figure 38. La puissance du simulateur est réglable par l'ajout de filtres, elle peut donc varier entre  $17\text{mW/cm}^2$  et  $96\text{mW/cm}^2$ . Tous les dispositifs ont été testés à l'air ambiant et dans la configuration de la figure 39.

Le choix de l'éclairement du côté du substrat est lié d'une part à la bonne transparence du PMMA et à sa bonne tenue aux rayons UV, et d'autre part, au choix technologique pour la caractérisation des composants. De plus, l'optimisation de l'éclairement aux courtes et grandes longueurs d'ondes du côté du substrat a déjà été effectuée pour une puissance lumineuse fixe ; une étude en fonction de la puissance nous permettra de mettre en évidence les différents mode de fonctionnement des phototransistors.

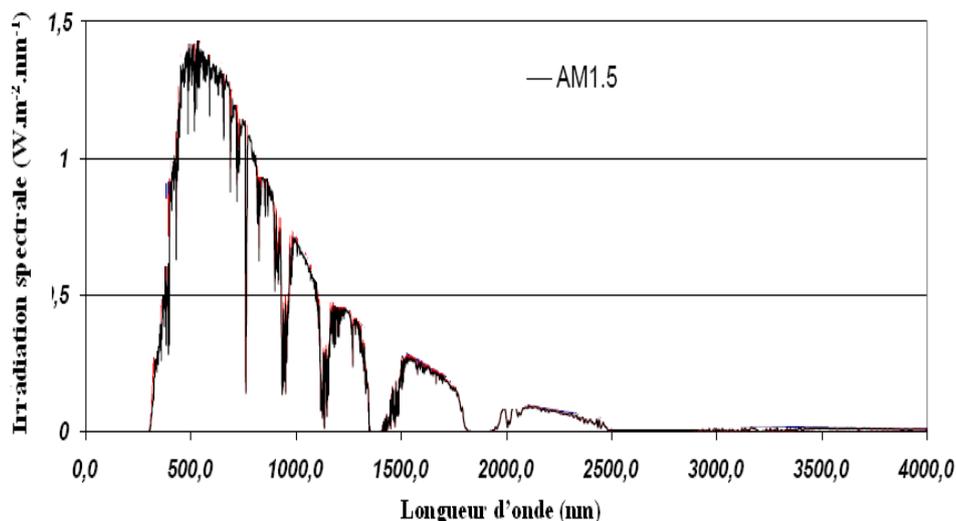


Figure 38 : Réponse spectrale du simulateur AM1.5.

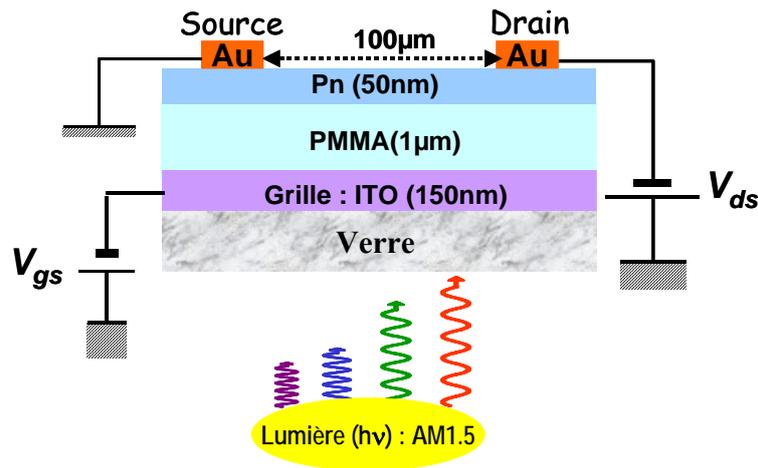


Figure 39 : Structure d'un transistor organique en « top contact » sous illumination AM1.5 du côté du substrat.

Les caractéristiques de transfert du transistor dans l'obscurité et sous illumination AM1.5 pour différentes puissances incidentes sont représentées sur les figures 40a et 40b. De façon générale, on remarque, d'une part, que la mobilité et la tension de seuil diminuent quand la puissance optique augmente, et d'autre part, que le courant total augmente avec l'accroissement de la puissance de façon significative dans le régime de déplétion du transistor (à  $V_{gs}=10V$ , il passe de  $10^{-11}A$  ( $17mW/cm^2$ ) à  $10^{-9}A$  ( $96mW/cm^2$ )). De plus, le gain en photocourant est maximal à  $V_{gs}=-8V$  pour l'ensemble des puissances étudiées (figure 40c) ; il est de l'ordre de  $1,7 \cdot 10^4$  à  $96mW/cm^2$ .

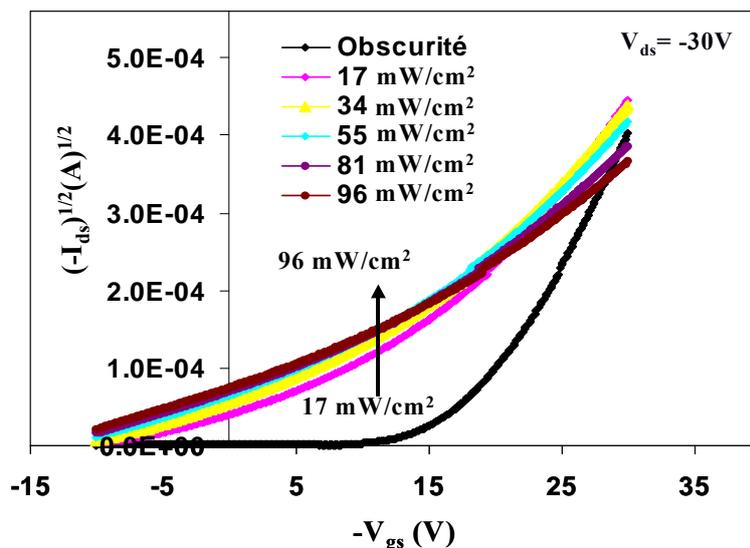


Figure 40a : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et pour différentes puissances lumineuses (de  $17mW/cm^2$  à  $96mW/cm^2$ ).

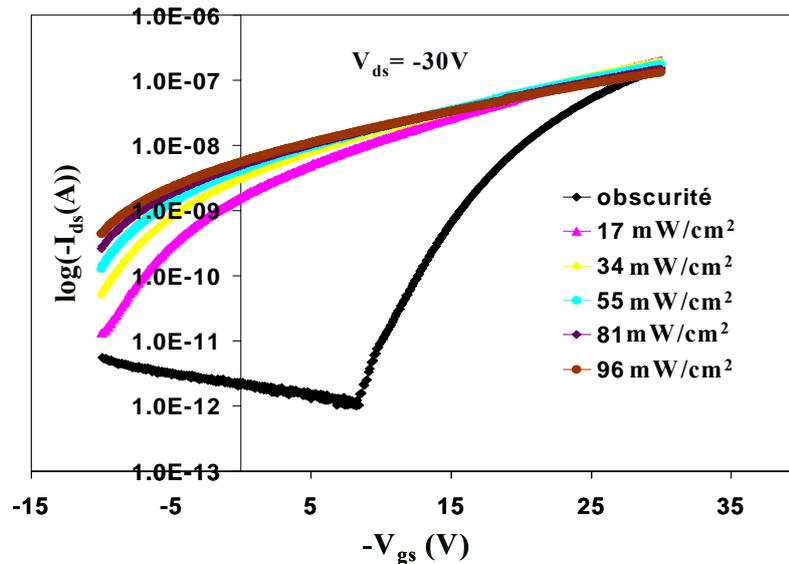


Figure 40b : Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(-V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et pour différentes puissances lumineuses (de  $17mW/cm^2$  à  $96mW/cm^2$ ).

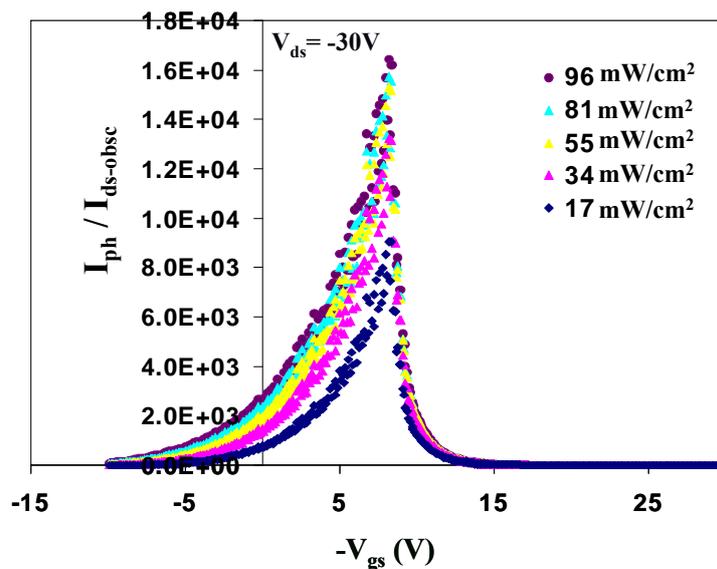


Figure 40c : Gain en photocourant en fonction de  $V_{gs}$  pour différentes puissances lumineuses (de  $17mW/cm^2$  à  $96mW/cm^2$ ).

Nous avons vu dans le chapitre I que le phototransistor sous différentes intensités lumineuses peut être gouverné par un effet photoconducteur et un effet photovoltaïque respectivement dans l'état off et on du transistor. Nous nous proposons donc de mettre en évidence expérimentalement ces 2 modes de fonctionnement.

Ainsi, nous avons représenté sur la figure 40d les variations du photocourant en fonction de la puissance lumineuse pour différentes tensions de grille ( $V_{gs}$  varie de 10V à -30V).

Cette représentation fait apparaître des comportements distincts selon l'état de polarisation du transistor :

- Quand  $V_{gs}$  est inférieure à la tension de seuil (état off du transistor pour  $V_{gs}=10V$  et  $V_{gs}=0V$ ), le photocourant présente un comportement quasi-linéaire et de faible croissance avec l'augmentation de la puissance optique ; cela s'explique simplement par le nombre de charges photogénérées qui contribue à l'établissement d'un courant dans le canal du transistor ; l'expression du photocourant est donné par la loi :  $I_{ph,pc} = (\mu_p pqE)Wd = BP_{opt}$ , où B et  $P_{opt}$  sont respectivement un facteur de proportionnalité et la puissance optique.
- Quand  $V_{gs}$  est supérieure à la tension de seuil (état on du transistor  $V_{gs}=-15V$ ,  $V_{gs}=-20V$ ), le photocourant augmente brusquement et tend rapidement vers une valeur de saturation. Ce comportement est attribué comme nous l'avons décrit dans le chapitre I à un effet photovoltaïque de surface ; il apparaît à l'interface entre un métal et un semiconducteur, avec formation d'une barrière de potentiel. Il est dû à l'accumulation et au piégeage de charges au niveau de l'interface de l'électrode de la source du transistor et du semiconducteur ; cela conduit à une augmentation de la concentration des porteurs, et par conséquent, à un décalage de la tension de seuil<sup>[36]</sup>. Sur la figure 40a, la tension de seuil est décalée vers les valeurs les plus basses avec l'accroissement de la puissance optique ; la tension de seuil diminue car une tension supplémentaire (tension photovoltaïque) est apparue en interne entre l'électrode de source et le volume du semiconducteur. Comme dans le cas d'un processus classique pour une jonction PN, les paires électrons-trous sont séparées par un champ électrique interne généré lors de l'équilibre des niveaux de Fermi du métal et du semiconducteur. Ainsi, lorsque le transistor est dans l'état passant, le photocourant produit est dominé par un effet photovoltaïque et il est donné par la relation I-9-12 :  $I_{ph,pv} = G_m \Delta V_{Th}$  où  $G_m$  est la transconductance et  $\Delta V_{Th}$  la variation de la tension de seuil sous éclairnement.
- Pour  $V_{gs} \geq -30V$  (régime d'accumulation fort), le photocourant chute avec l'augmentation de la puissance optique ; la décroissance de la sensibilité (ou de la photoréponse) est due à de nombreuses recombinaisons près de l'interface où beaucoup de défauts sont localisés.

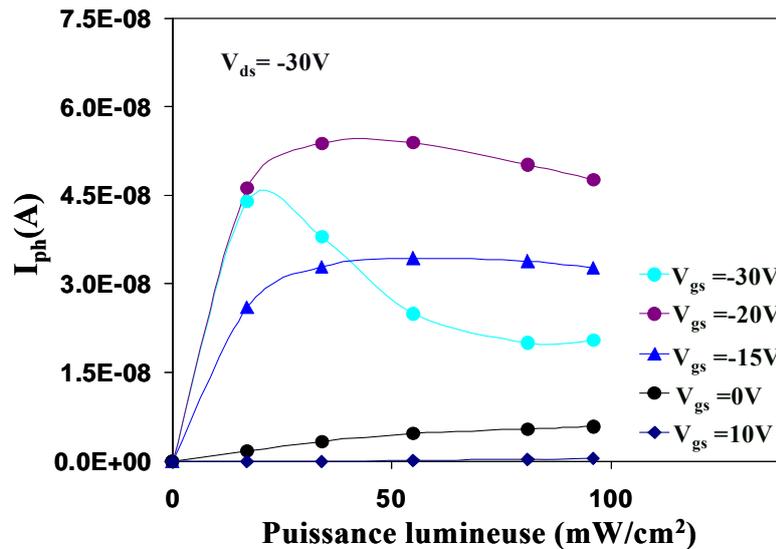


Figure 40d : Photocourant en fonction de la puissance lumineuse (de  $17 mW/cm^2$  à  $96 mW/cm^2$ ) pour différentes tensions de grille (de  $V_{gs} = 10V$  à  $V_{gs} = -30V$ ).

L'identification des mécanismes pour les régimes de déplétion ( $V_{gs} = 0V$  ou  $10V$ ) et d'accumulation ( $V_{gs} = -15V$  ou  $-20V$ ) est confirmée par l'ajustement des courbes théoriques aux courbes expérimentales décrivant le photocourant en fonction de la puissance optique.

## VI Conclusion :

Les caractérisations optoélectroniques réalisées dans ce chapitre ont permis d'optimiser et d'évaluer les propriétés de photoconduction pour des cellules photoconductrices et des phototransistors à base de pentacène. D'abord, nous avons montré que les caractéristiques électriques du pentacène sous irradiation dépendent de la longueur d'onde, de la tension de polarisation, de la direction d'illumination et de la géométrie des électrodes de la cellule photoconductrice. Les meilleures performances photoélectriques de cellules à base de pentacène ont été obtenues dans le cas d'une géométrie d'électrodes en « top contact » et pour une illumination du côté opposé au substrat (« en top ») avec des photons dont l'énergie est très supérieure à celle du gap du semiconducteur. Dans ces conditions, et pour une tension de polarisation  $V_{ds} = -100V$ , un gain en photocourant de l'ordre de  $1,2 \cdot 10^3$  a été obtenu sous illumination UV (à  $365nm$ ) ; le comportement en dynamique du photoconducteur présente des temps de réponses suffisamment rapides qui sont liés aux processus de générations et de recombinaisons des charges : les temps de réponses sont d'autant plus rapides que la tension de polarisation est élevée (à  $V_{ds} = -200V$ , les temps de descente sont inférieurs au dixième de seconde).

Un des objectifs de ce travail consistait à utiliser des tensions de fonctionnement les plus basses possible. En effet, un dispositif phototransistor à base de pentacène avec du polyméthylméthacrylate (PMMA) comme diélectrique de grille permet d'obtenir de faibles tensions de polarisation tout en conservant un gain élevé de l'ordre de  $10^3$ . De plus, les dispositifs avec du PMMA possèdent de nombreux avantages : une excellente stabilité, une bonne transparence dans UV proche-Visible et surtout des courants d'obscurité très faibles de l'ordre du pA, ce qui est un atout pour les composants photodétecteurs à sensibilité élevée. Nous avons montré que les performances du phototransistor sont liées à la tension de seuil et au gain en photocourant ( $I_{ph}/I_{obs}$ ) ; sous illumination UV (à 365nm), la tension de seuil se décale vers les tensions positives (ce qui correspond à une augmentation du nombre de porteurs) et le gain en photocourant est de  $10^3$  à  $V_{gs}=0V$  et  $V_{ds}=-30V$  ; lorsque l'une des deux grilles (électrique ou optique) est inactive (c'est-à-dire respectivement pour  $V_{gs}=0V$  ou sans excitation lumineuse), l'effet de l'autre grille est maximisé : par exemple, d'une part, le rapport  $I_{on}/I_{off}$  est beaucoup plus élevé à  $V_{gs}=-30V$  sans illumination ( $I_{on}/I_{off}$  de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^5$  dans l'obscurité et de l'ordre de 300 sous illumination), et d'autre part, le rapport  $I_{ph}/I_{ds-obs}$  est beaucoup plus faible dans le régime d'accumulation que celui obtenu à  $V_{gs}=0V$ . De plus, nous avons montré que la sensibilité du transistor dépend fortement de la tension de grille  $V_{gs}$  : sous illumination UV à 365nm, elle est de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-1} A/W$  à  $V_{gs}=-30V$  (régime d'accumulation) et de  $2 \cdot 10^{-3} A/W$  dans le régime de déplétion. La haute sensibilité dans le régime d'accumulation est due à un nombre plus important de charges photogénérées dans le canal bien que le gain soit plus faible dans ce mode de fonctionnement. Une autre quantité est issue de cette caractéristique, c'est l'efficacité quantique qui correspond au nombre de paires électrons-trous générées par photon incident, elle a été évaluée à 50% pour  $V_{gs}=-30V$ .

Par ailleurs, dans le cas d'une illumination UV en continu, pendant les 2 premières heures c'est principalement la densité des porteurs qui est modifiée alors que la mobilité reste sensiblement inchangée ; puis au-delà de 10 heures d'exposition UV en continu, la mobilité chute et ne retrouve pas sa valeur initiale après arrêt de l'illumination (à cause de la dégradation partielle de la structure polycristalline du pentacène) ; elle est plus petite d'un ordre de grandeur comparé à sa valeur initiale. En revanche, les résultats des tests sous éclairage UV de façon répétitive toutes les 2 minutes sur une durée de 24 heures n'ont fait apparaître aucune modification significative des performances du composant.

Autre résultat important apporté dans ce chapitre : le phototransistor réalisé sur un support polymère souple présente des performances électriques comparables à celles obtenues avec un substrat de verre. De plus, nous avons pu noter que le transistor soumis à des déformations suivant la direction parallèle au flux de courant et suivant la direction perpendiculaire à la longueur du canal conserve des performances sensiblement identiques (à celles d'un transistor non soumis à des déformations).

Dans la dernière partie de ce chapitre, deux modes de fonctionnement en fonction de l'intensité lumineuse ont été mis en évidence selon l'état de polarisation du phototransistor : un effet photoconducteur dans le régime de déplétion ( $V_{gs}=10V$  ou  $V_{gs}=0V$ ) et un effet photovoltaïque dans le régime d'accumulation ( $V_{gs}=-15V$  ou  $V_{gs}=-20V$ ). Les mécanismes produisant le photocourant ont été confirmés par le bon ajustement des courbes expérimentales aux équations théoriques.

Finalement, l'ensemble de ces résultats nous semblent encourageants pour envisager la réalisation de nouvelles structures de type photocoupleur « tout organique », ceci fera l'objet du chapitre suivant.

# **Chapitre IV**

**Premiers résultats sur les Photocoupleurs « tout organiques »**



## I Introduction

Certains dispositifs électroniques ont besoin de transmettre des informations analogique ou numérique en maintenant un isolement électrique entre différents appareillages. L'isolement peut être obtenu par un couplage magnétique (cas du transformateur) ou par une voie optique (cas des photocoupleurs). Les photocoupleurs (ou optocoupleurs) sont des dispositifs composés de deux éléments électriquement indépendants mais optiquement couplés ; les deux éléments sont généralement une diode électroluminescente à l'entrée et un photorécepteur (de type photoconducteur, photodiode ou phototransistor...) à la sortie : lorsqu'un signal électrique est appliqué à l'entrée du photocoupleur, la diode transmet un signal optique, ce qui entraîne l'apparition d'un autre signal électrique en sortie. Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique du chapitre I, le phototransistor est un composant multi-fonctions qui allie à la fois les propriétés de photodétection et d'amplification de courant. Bien que le phototransistor organique à film mince (OTFT) soit moins répandu dans la littérature que la photodiode organique, des travaux ont montré que la structure de l'OTFT pouvait être mise à profit pour réaliser un photodétecteur. Par rapport à une photodiode, le phototransistor présente, d'une part, des courants de fuite plus faibles dans l'obscurité, et d'autre part, l'avantage de pouvoir commuter un courant plus élevé pour commander par exemple un relais. De plus, le phototransistor a généralement une sensibilité élevée mais des temps de commutation plus faibles comparé à une photodiode.

Par ailleurs, les OLEDs présentent actuellement des durées de vie supérieures à 100 000 heures et les OTFTs ont des performances comparables à celles de la filière du silicium amorphe ; ainsi, le développement de nouveaux composants de type phototransistors ou photocoupleurs (associant OLED et OTFT) peut être envisagé et les applications pour l'optoélectronique organique sont nombreuses (mentionnées dans le chapitre I).

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence qu'un phototransistor à base de pentacène (Pn) présentait de bonnes performances sous certaines conditions d'utilisation. La génération des photoporteurs dans tout le volume de la couche active est favorisée, d'une part, si l'énergie des photons incidents est très supérieure à l'énergie du gap optique du semi-conducteur, et d'autre part, si le coefficient d'absorption est relativement petit (mais pas trop) pour que la lumière puisse pénétrer dans toute l'épaisseur du canal conducteur.

Par ailleurs, des études<sup>[1]</sup> ont montré que le maximum de photocourant généré dans le cas du pentacène était observé dans la gamme des longueurs d'ondes de 350nm à 550nm où le coefficient d'absorption est le plus faible. Ainsi, dans l'objectif de réaliser le couplage d'une diode électroluminescente organique (OLED) avec un transistor organique (OTFT), nous avons opté pour une diode bleue ou verte comme unité d'entrée et le phototransistor à base de pentacène précédemment étudié comme unité de sortie. L'intérêt de ce dispositif est qu'il peut être réalisé à partir d'un même substrat transparent. De plus, les diodes émettrices dans le bleu et le vert ont des puissances lumineuses de l'ordre du  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  (bien inférieures aux sources utilisées dans le chapitre III), ce qui devrait limiter les phénomènes de dégradation généralement rencontrés dans les organiques lors d'un fonctionnement en continu.

Dans un premier temps, nous allons optimiser le couplage électrique de différentes OLEDs avec une cellule photoconductrice (étudiée au paragraphe III.2.1 du chapitre III). Pour apprécier la rapidité des composants, nous donnerons leur réponse temporel utile pour des applications en commutation. Finalement, nous présenterons les caractéristiques électriques d'un photocoupleur « tout organique » composé d'une OLED en entrée et d'un OTFT en sortie.

## II Description des composants utilisés et de l'appareillage pour la caractérisation du dispositif photocoupleur :

### II.1 Organigramme de la mise en oeuvre des photocoupleurs :

Pour l'élaboration des photocoupleurs, l'OLED et l'OTFT ont été réalisés sur un même substrat transparent suivant la configuration de la figure 1a : cas du couplage d'une OLED verte (optimisée dans le chapitre II) avec un OTFT (optimisé dans le chapitre III).

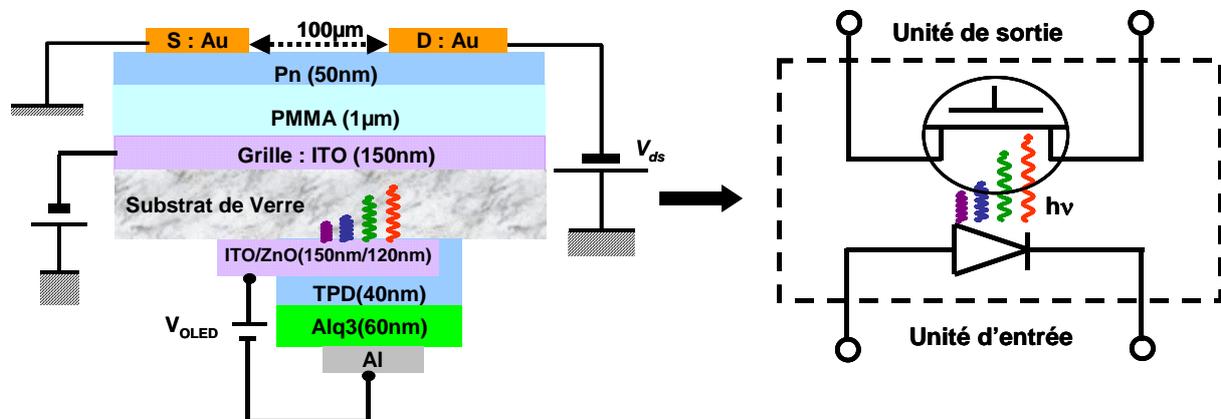
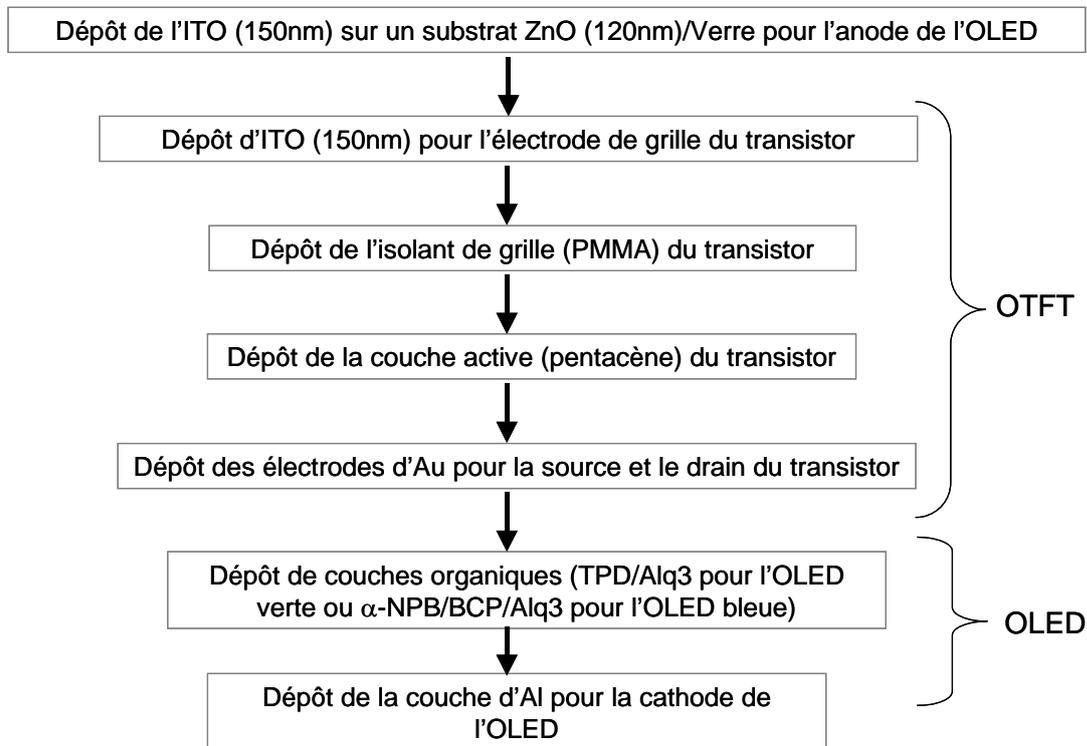


Figure 1a : Structure du photocoupleur et circuit électrique équivalent.

Les principales étapes de mise en œuvre du dispositif sont données de façon chronologique :



L'ordre des différents dépôts tient compte des contraintes technologiques, de l'oxydation des couches organiques... Comme nous l'avons montré, le transistor à base de pentacène présente une assez bonne stabilité à l'air ambiant, c'est la raison pour laquelle nous avons choisi de réaliser l'OTFT en premier lieu.

Par ailleurs, pour chaque réalisation du composant photocoupleur, une OLED de référence a également été réalisée afin de contrôler dans le temps sa luminance. En ce qui concerne la réalisation de l'OLED, nous avons réalisé des masques où la surface de la cathode (en aluminium) de l'OLED tient compte de la longueur et de la largeur du canal conducteur ; cette surface est de l'ordre de  $16\text{mm}^2$  afin de pouvoir éclairer toute la surface du canal (figure 1b).

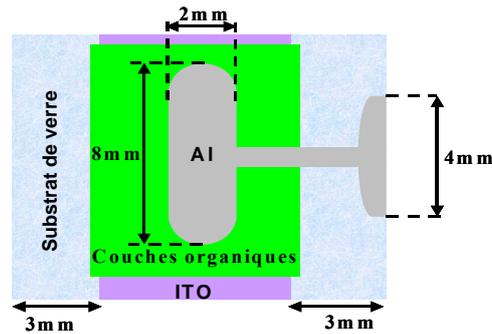


Figure 1b : Schéma du composant, vue de dessus (côté diode).

## II.2 Description du banc expérimental de caractérisations :

Le banc de mesure (figure 2) pour les caractérisations électriques en statique et en dynamique est composé principalement de :

- Un Keithley 4200 SMU pour contrôler et mesurer les différentes caractéristiques en statique et en dynamique du photocoupleur.
- Une source de tension Thurlby Thandar Instruments (TTI) de type PL330P pour polariser l'OLED.
- Une cellule de mesure adaptée à la fois à la connexion du transistor et de l'OLED.

Les électrodes de test du Keithley 4200 reliées par câbles BNC vont servir à appliquer les différents champs électriques  $V_{gs}$  et  $V_{ds}$  (figure 3).

Toutes les caractérisations électriques des composants photocoupleurs ont été effectuées à l'air et à température ambiante.

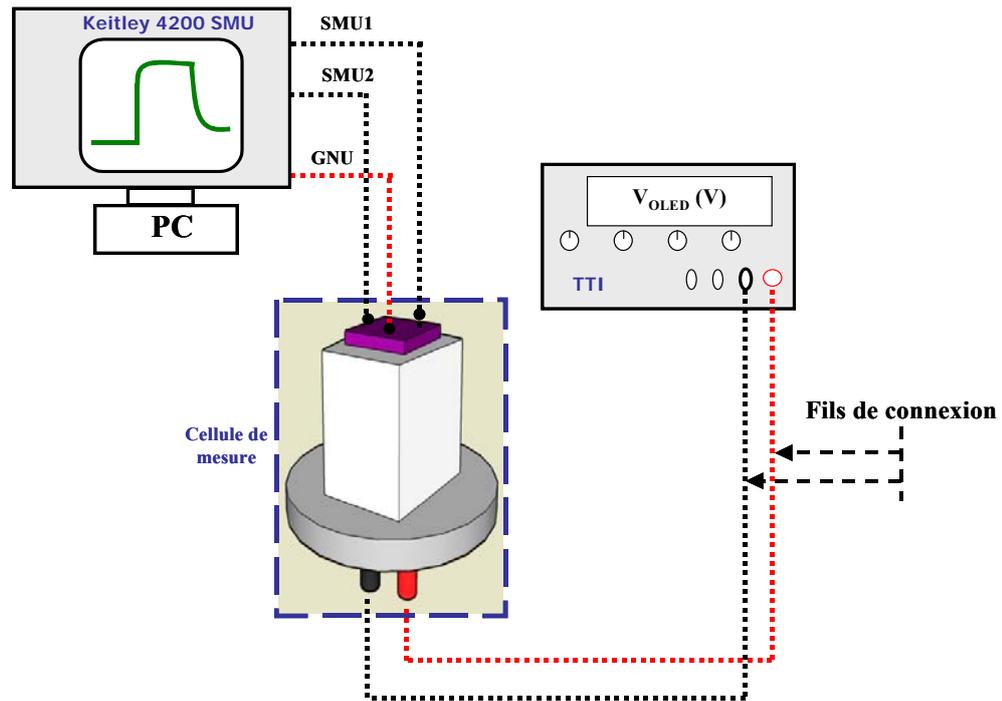


Figure 2 : Banc de caractérisations.

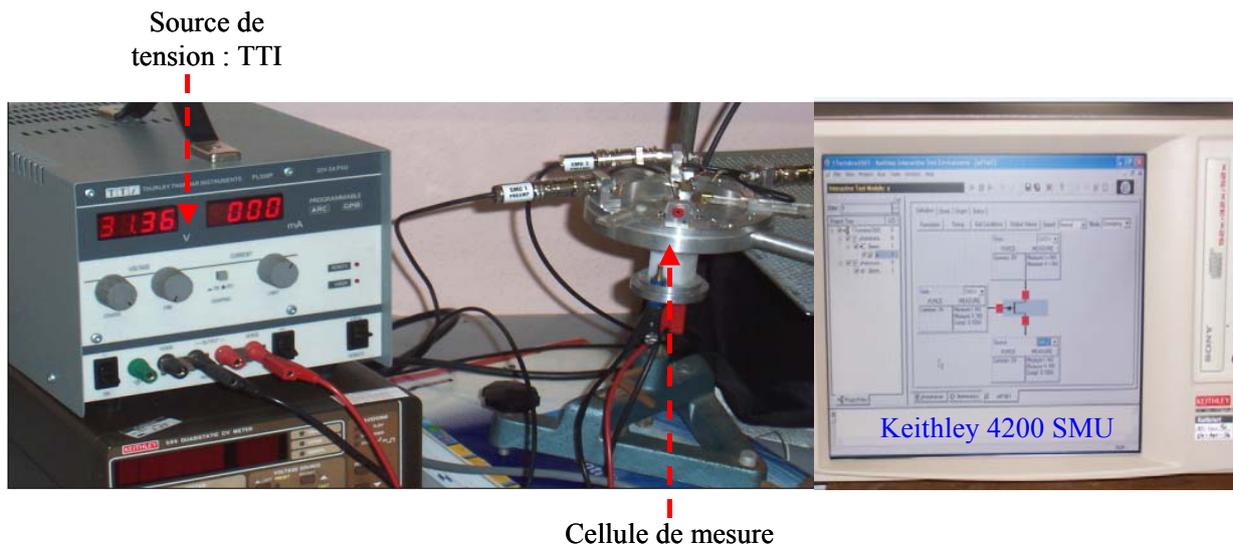
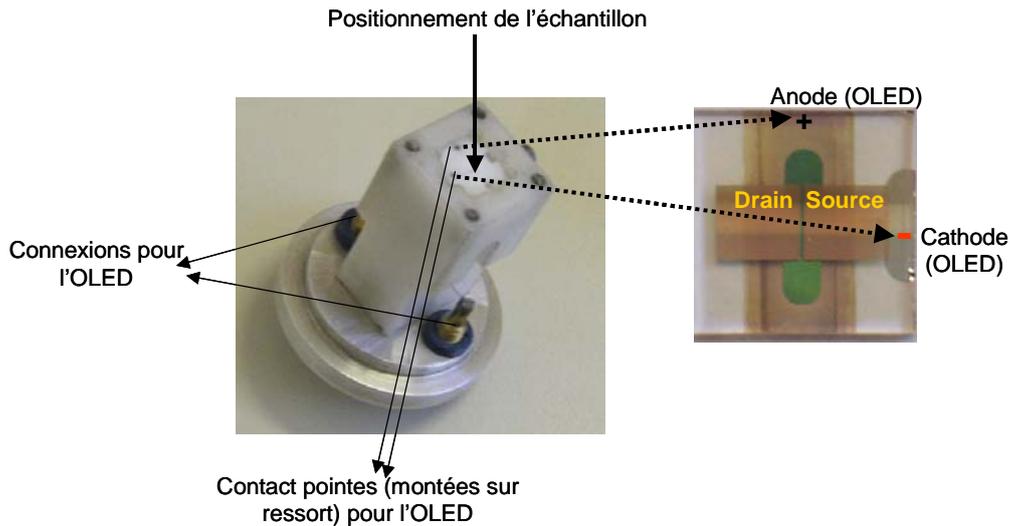


Figure 3 : Image du montage de la cellule de mesure reliée au Keithley 4200 SMU et à la source de tension TTI.

Les images ci-après représentent le support et l'échantillon réalisé sur un substrat transparent. Les deux contacts électriques (en pointe) permettant la polarisation de l'OLED sont montés sur ressort afin d'obtenir, d'une part, un bon contact lorsque l'on plaque l'échantillon dans son positionnement et, d'autre part, plus de souplesse lorsque l'on connecte le transistor par des contacts électriques sur le dessus de l'échantillon.



### III Optimisation du couplage d'OLEDs avec un photoconducteur à base de pentacène :<sup>[2]</sup>

Cette première étude a pour but d'optimiser des composants OLED entrant dans le dispositif photocoupleur (figure 4). Il s'agit de coupler sur un même substrat transparent une OLED avec une cellule photoconductrice en géométrie « bottom contact » (étudiée dans le chapitre III, paragraphe III.2.1). Nous avons précédemment montré que le photocourant produit dans une cellule photoconductrice à base de pentacène est fonction de la longueur d'onde, de la direction d'éclairement, du coefficient d'absorption du matériau, de la tension de polarisation appliquée aux électrodes, de la puissance optique de la source... Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe II.1, le dépôt de la couche de pentacène fait partie des premières étapes de réalisation du photocoupleur, pour des raisons essentiellement technologiques. De plus, nous avons montré dans le chapitre III que le courant d'obscurité augmentait lors d'une exposition prolongée à l'air ambiant et de façon irréversible. Sachant que plusieurs remises à l'air seront effectuées durant la mise en œuvre de ce composant, il faudra donc tenir compte de la présence additionnelle d'oxygène lors du processus de fabrication dans l'interprétation de nos résultats.

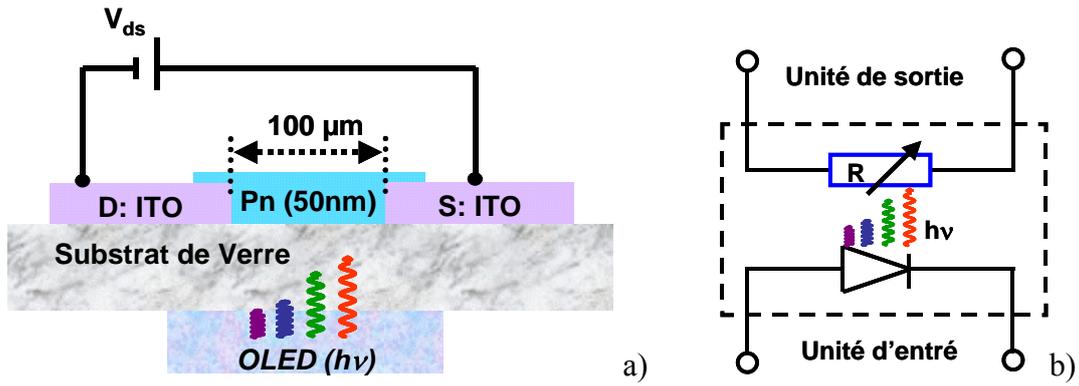


Figure 4 : a) Structure du photocoupleur, b) Circuit électrique équivalent.

Dans un premier temps, nous avons vérifié l'efficacité du photocourant généré à 450nm et 550nm dans le cas d'une épaisseur de pentacène de 50nm. Ainsi, nous avons effectué des mesures de rendement quantique externe (ou IPCE : Incident Photon to Current Efficiency) ; les spectres proportionnels à l'IPCE représentent le nombre de charges collectées par photons incidents suivant leur longueur d'onde ; ce banc de mesure a été développé au laboratoire<sup>[3]</sup>.

Sur la figure 5, nous avons reporté le spectre d'IPCE et d'absorption d'un film de pentacène pris en sandwich entre deux électrodes (ITO(150nm)/Pn(50nm)/Al). Ces deux spectres montrent un comportement dissimilaire sur une large gamme de longueurs d'onde de 350nm à 600nm avec un optimum autour de 470nm : la réponse spectrale du pentacène se situe effectivement dans le domaine bleu-vert. En outre, le rendement quantique est plus important à 450nm qu'à 550nm alors que le coefficient d'absorption est plus faible à 450nm ; ce comportement peut s'expliquer par un effet de filtrage interne<sup>[4]</sup> ; plus le coefficient d'absorption est élevé, plus les recombinaisons de surface sont nombreuses et le gain en photocourant d'autant plus faible.

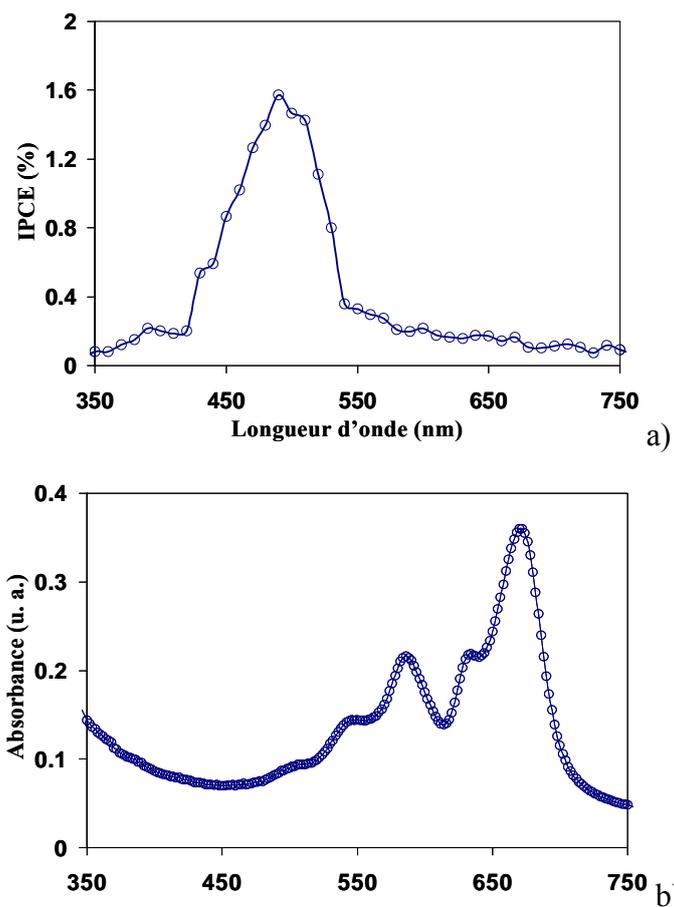


Figure 5 : a) Spectre d'IPCE du pentacène (50nm) en fonction de la longueur d'onde (350-750nm). b) Spectre d'absorption du pentacène (50nm) en fonction de la longueur d'onde (350-750nm).

### III.1 Couplage du photoconducteur avec une OLED à émission dans le vert :<sup>[5]</sup>

En ce qui concerne la réalisation de l'OLED à émission dans le vert, elle est composée de deux couches organiques suivant la configuration : Verre/ZnO(120nm)/ITO(150nm)/TPD(40nm)/Alq3(60nm)/Al(150nm) (OLED optimisée dans le chapitre II). Le spectre d'électroluminescence, représenté sur la figure 6, montre une émission maximale autour de 550nm, ce qui correspond à une énergie de 2,1eV qui est supérieure à celle du gap optique du pentacène (1,8eV).

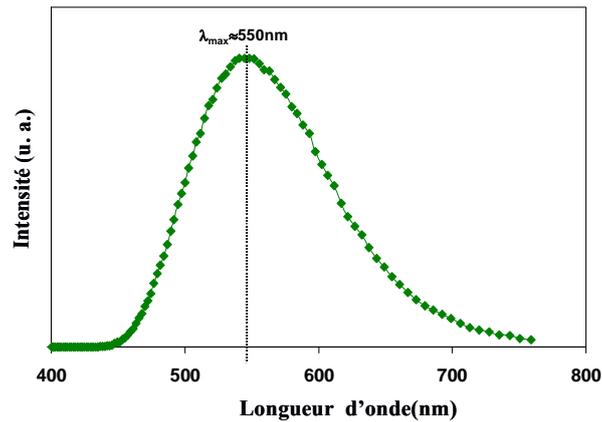


Figure 6 : Spectre d'électroluminescence de l'Alq3.

Il est à noter que, pour l'étude à suivre, les valeurs de luminances sont mentionnées sur les graphes à titre indicatif, elles correspondent à une valeur mesurée (pour une tension d'alimentation constante) à un instant  $t=0$  juste avant le test de mesure. Sachant que le test de mesure dure environ 10s pour chaque caractérisation  $I_{ds}-V_{gs}$  et que la luminance de la diode chute en moyenne de 20% à 30% dès les premières minutes<sup>[6]</sup>, il est par conséquent difficile d'estimer avec justesse la luminance réelle au moment du test. En raison de ce manque de précision sur la valeur de la luminance, nous n'avons pas pu représenter l'évolution de la sensibilité des phototransistors en fonction de la puissance, de la tension de polarisation, de la longueur d'onde...

### III.1.1 Etude en statique du couplage:

La figure 7 représente le courant total ( $I_{ds}$ ) en fonction de la tension  $V_{ds}$  appliquée aux bornes du photoconducteur éclairé par une OLED verte sous différentes intensités lumineuses (la luminance varie de  $50\text{cd/m}^2$  à  $5000\text{cd/m}^2$ ). On note une forte augmentation du courant d'obscurité de cette cellule comparé à celui des cellules photoconductrices réalisées dans le chapitre III (pratiquement deux ordres de grandeur) ; ceci est dû à la durée du processus de fabrication du photocoupleur qui impose de nombreuses étapes de dépôt avec des remises à l'air, et par conséquent, une forte oxydation de la couche de pentacène. De façon globale, le courant  $I_{ds}$  augmente avec la tension de polarisation  $V_{ds}$  et avec la luminance : à  $V_{ds}=100\text{V}$  et pour une luminance maximale ( $L_{m-\text{max}}=5000\text{cd/m}^2$ ), le rapport du courant total sur le courant d'obscurité est proche de 4 ; ce gain demeure faible pour une puissance optique de l'ordre de quelques  $\mu\text{W/cm}^2$ .

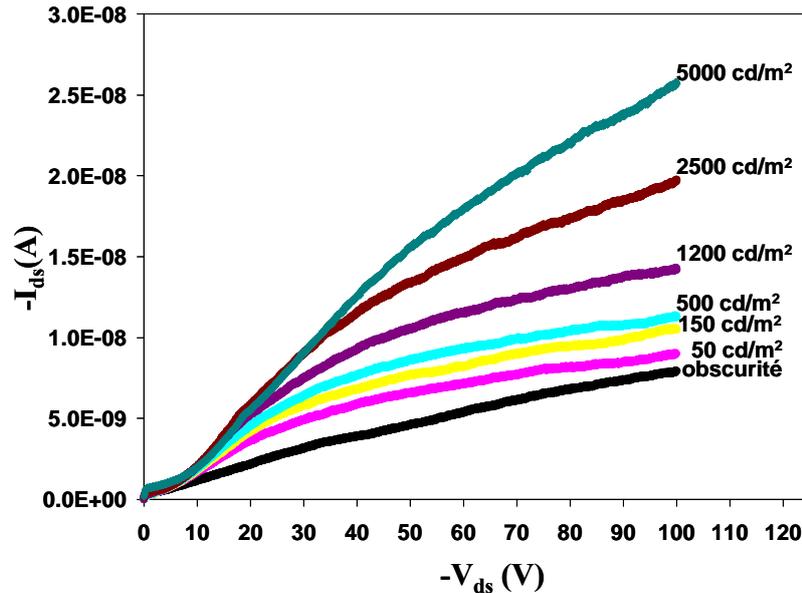


Figure 7 : Caractéristiques du courant total en fonction de la tension dans l'obscurité et sous différentes luminances à 550nm (de 50cd/m<sup>2</sup> à 5000cd/m<sup>2</sup>).

### III.1.2 Etude en dynamique du couplage:

La figure 8 représente les réponses temporelles de la cellule photoconductrice avec l'OLED verte pour une luminance de 2500cd/m<sup>2</sup>. Pour estimer la rapidité du photocoupleur, nous avons évalué le temps de montée ( $t_m$ ) et le temps de descente ( $t_d$ ) qui correspondent à la durée nécessaire pour que le courant passe de 20% à 80% de sa valeur maximale et de 80% à 20% de sa valeur maximale respectivement.

Quand on éclaire le composant (état ON), on remarque que les temps de réponses sont d'autant plus rapides que la tension de polarisation est élevée, et le régime d'équilibre est atteint plus rapidement pour un champ électrique intense (à  $V_{ds}=-200V$ ) ; cette réponse du photocourant confirme les interprétations qui ont été fournies en statique. Après avoir éteint l'OLED (état OFF), la relaxation du photocourant se fait de façon exponentielle avec un photocourant qui persiste d'autant plus que la tension de polarisation est élevée ; ceci semble indiquer que les recombinaisons s'effectuent d'autant plus lentement que la tension est élevée : il faut compter plusieurs minutes pour retrouver un état d'équilibre thermodynamique avec un courant d'obscurité plus important (comparé à son état initial avant éclairage). Cet accroissement du courant d'obscurité est lié, d'une part, à la durée de vie des porteurs minoritaires (les électrons dans le cas du pentacène) qui vont conditionner le retour à l'état initial, et d'autre part, à des effets d'interfaces (piégeage de charges, contraintes de polarisation...). Ce comportement a déjà été observé [7, 8] et il a été montré que l'état de

départ dans l'obscurité pouvait être retrouvé après éclairage, soit en effectuant un recuit à environ 130°C pendant quelques minutes (dans le cas d'un mélange C<sub>60</sub> : MDMO-PPV), soit en appliquant une forte tension de polarisation de grille négative (dans le cas d'un semiconducteur de type n); de plus, ces auteurs ont envisagé d'exploiter cet effet d'accroissement du courant d'obscurité (par éclairage préalable) pour des applications telles que celles de composants à mémoire activée par la lumière.

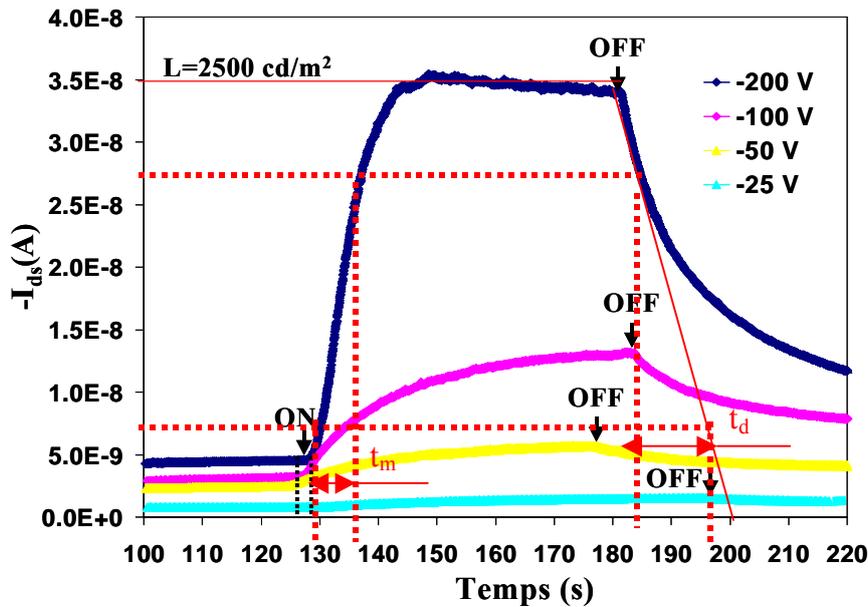


Figure 8 : Réponses temporelles de la cellule photoconductrice avec une OLED verte ( $2500 \text{ cd/m}^2$ ) pour différentes tensions de polarisation (-25V, -50V, -100V et -200V).

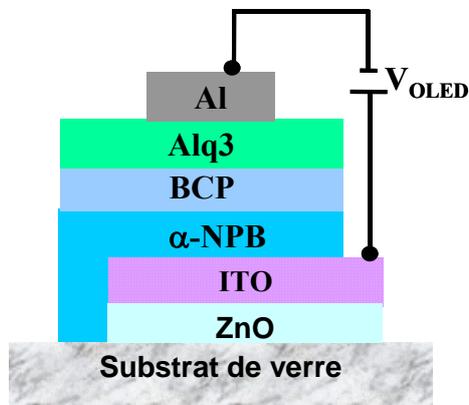
Les mesures des temps de montée et de descente pour une tension de polarisation  $V_{ds}=-200\text{V}$  sont respectivement de l'ordre de 6,5s et 12s ; il est évident que ces temps sont beaucoup trop longs pour envisager une application pratique.

### III.2 Couplage du photoconducteur avec une OLED à émission dans le bleu :

Dans le cas du couplage avec une OLED bleue, nous avons optimisé les épaisseurs des différentes couches organiques de l'OLED dans le but d'obtenir une luminance maximale pour une tension de fonctionnement minimale. L'émission dans le bleu a été beaucoup moins étudiée en comparaison avec l'émission dans le vert ou dans le rouge; les raisons principales sont le faible rendement des OLEDs bleues ainsi que leur instabilité.

### III.2.1 Réalisation de l'OLED à émission dans le bleu :

L'OLED bleue a été réalisée à partir d'un substrat de ZnO déposé par IBS sur du verre suivant la configuration : Verre/ZnO(120nm)/ITO(150nm)/ $\alpha$ -NPB/BCP/Alq3/Al.



Nous présentons rapidement les deux couches organiques à optimiser ( $\alpha$ -NPB et BCP) ; dans ce cas, l'Alq3 (d'épaisseur fixée à 20nm) est utilisé comme un transporteur d'électrons du fait que les trous ne franchissent pas la barrière de potentiel à l'interface  $\alpha$ -NPB/BCP (figure 9c)<sup>[9]</sup>.

#### ❖ Le $\alpha$ -NPB :

Le 4,4-bis [N-(1-naphthyl)-N-phénylamino] biphenyl ou  $\alpha$ -NPB (figure 9a) est un matériau émettant un rayonnement de longueur d'onde 470nm. Il peut être utilisé comme couche de transport de trous, comme couche émettrice ou les deux à la fois. Le  $\alpha$ -NPB a été fourni par la société H-W Sands.

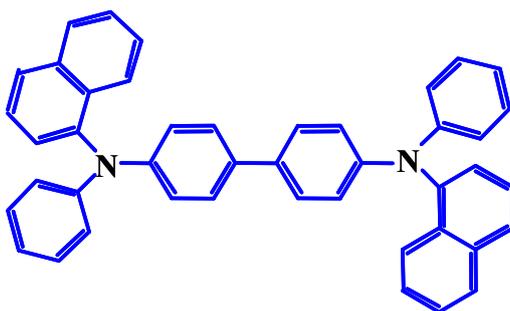


Figure 9a : Une unité de  $\alpha$ -NPB.

#### ❖ Le BCP :

Lors de la réalisation du composant OLED, nous avons déposé une couche de bathocupuroïne ou BCP (figure 9b) sur la couche de  $\alpha$ -NPB.

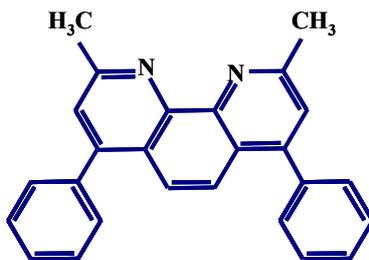
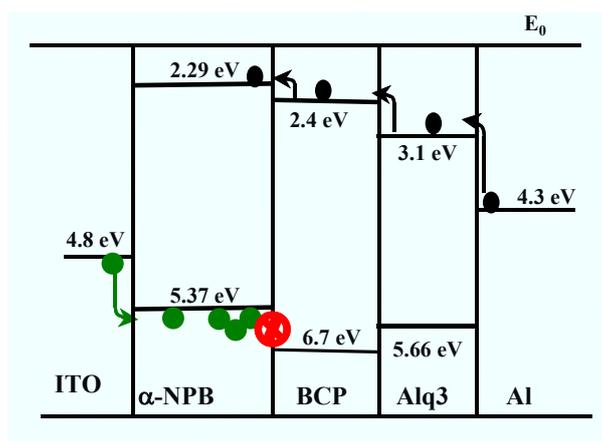


Figure 9b : Une unité de BCP.

L'utilisation de cette couche de BCP permet de bloquer les trous (Hole Blocking Layer) à l'interface  $\alpha$ -NPB/BCP grâce à une forte différence de potentiels à l'interface BCP/ $\alpha$ -NPB, créant ainsi un confinement des trous au sein de la couche  $\alpha$ -NPB (figure 9c). Du côté de la LUMO, les barrières de potentiel à chacune des interfaces sont faibles et les électrons transitent facilement de la couche de transport d'électrons ETL (Electron Transport Layer) vers la couche HBL puis vers la couche émettrice. Ils peuvent alors se recombiner dans la couche  $\alpha$ -NPB avec les trous retenus à l'interface  $\alpha$ -NPB/BCP et émettre des photons.

Figure 9c: Structure de bandes de la structure ITO/ $\alpha$ -NPB/BCP/Alq3/Al.

### III.2.2 Optimisation et caractérisation de l'OLED à émission dans le bleu :

#### II.2.2.1 Effet de l'épaisseur de la couche émettrice ( $\alpha$ -NPB) sur les performances des OLEDs :

Nous avons purifié le  $\alpha$ -NPB commercial en le chauffant dans un four à gradient de température afin d'éliminer d'éventuelles impuretés. Par ailleurs, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de la couche  $\alpha$ -NPB sur les performances des OLEDs. Trois échantillons de structure ITO/ $\alpha$ -NPB (Xnm)/BCP (20nm)/Alq3 (20nm)/Al ont été réalisés avec des épaisseurs de  $\alpha$ -NPB variant de 40 à 60nm. La luminance maximale des diodes est

quasiment identique quelle que soit l'épaisseur de  $\alpha$ -NPB :  $L_{m-max}=700\text{cd/m}^2$  (figure 10a) ; les tensions d'allumage sont également très proches.

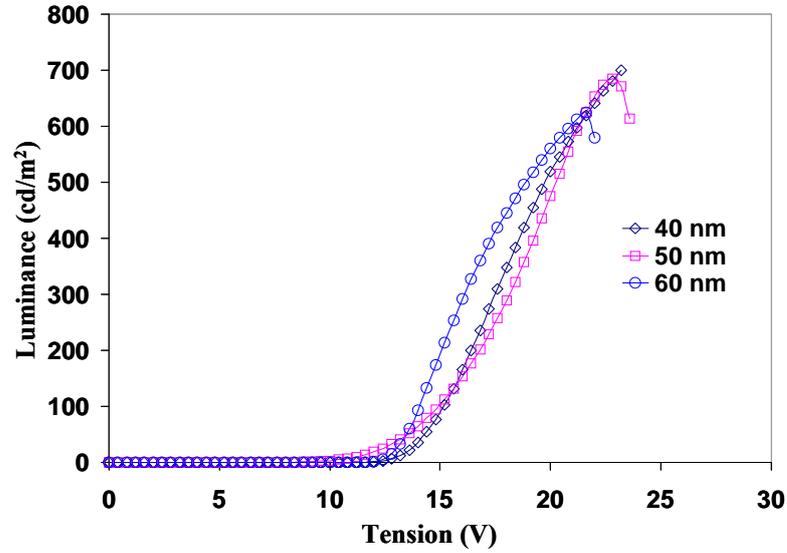


Figure 10a : Luminance en fonction de la tension appliquée à la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (Xnm)/BCP (20nm)/Alq3 (20nm)/Al.

Un décalage vers les tensions seuils plus élevées est observé sur les caractéristiques I-V, lorsque l'épaisseur de  $\alpha$ -NPB augmente (figure 10b). Cette tendance peut s'expliquer par la faible conductivité du  $\alpha$ -NPB qui entraîne une augmentation de la résistance entre les deux électrodes lorsque l'épaisseur de la couche émettrice augmente. Pour la suite de l'étude, on fixe l'épaisseur de  $\alpha$ -NPB à 40nm.

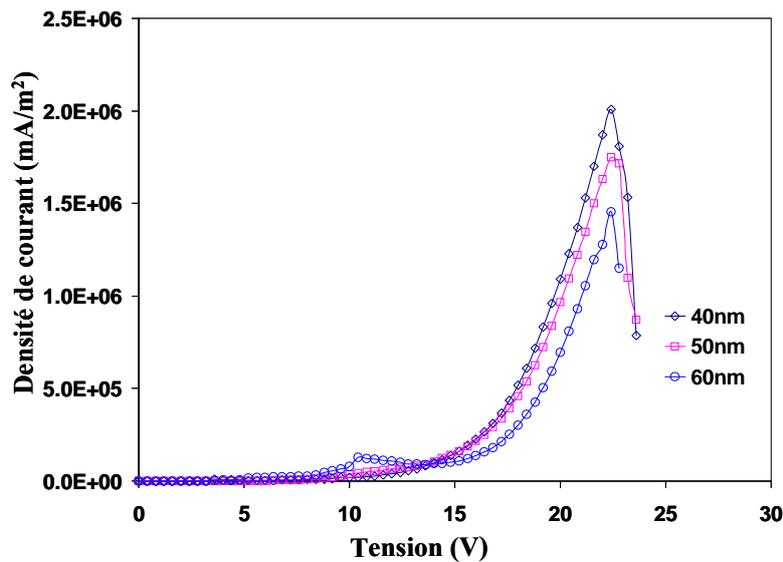


Figure 10b : Densité de courant en fonction de la tension appliquée à la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (Xnm)/BCP (20nm)/Alq3 (20nm)/Al.

### II.2.2.2 Effet de la couche de blocage (BCP) sur les performances de l'OLED :

Après avoir étudié l'épaisseur de la couche  $\alpha$ -NPB, nous nous sommes intéressés à la couche de blocage de bathocupuroïne (BCP). La couche de BCP crée une barrière de potentiel suffisamment importante (0,7eV) à l'interface  $\alpha$ -NPB/BCP afin d'empêcher l'injection des trous dans le BCP et par suite dans l'Alq3, tout en facilitant l'injection des électrons de l'Alq3 vers la couche de  $\alpha$ -NPB. L'effet de l'épaisseur de BCP a été mis en évidence en utilisant trois échantillons avec la structure suivante : ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (Xnm)/Alq3 (20nm)/Al, l'épaisseur X de BCP variant de 10 à 20 nm.

En observant les figures 11a et 11b, on remarque que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de BCP s'accompagne d'une diminution de la luminance. On observe également un décalage de la tension seuil des structures vers les hautes tensions lorsque l'épaisseur de la couche augmente.

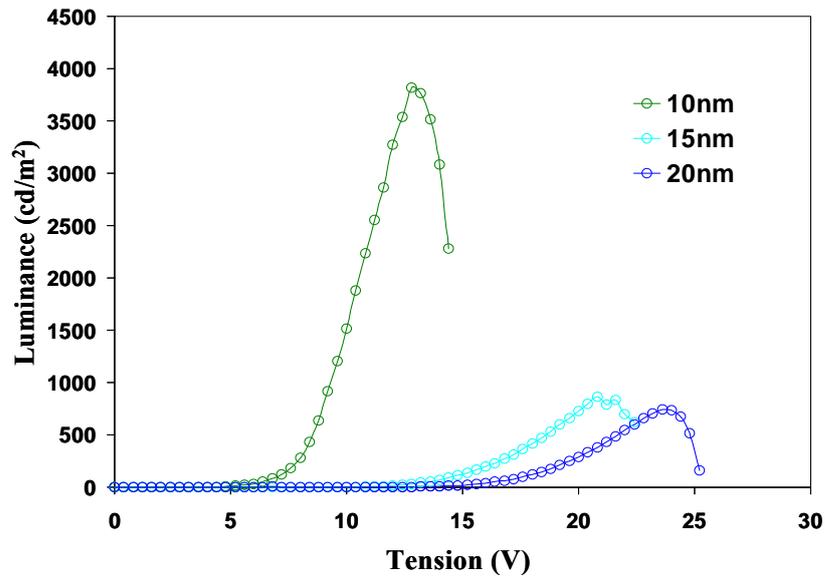


Figure 11a : Luminance en fonction de la tension appliquée à la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (Xnm)/Alq3 (20nm)/Al.

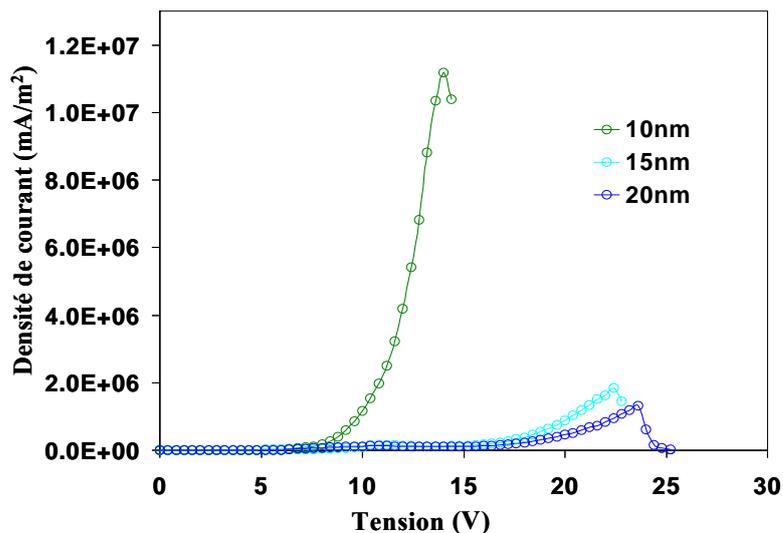


Figure 11b : Densité de courant en fonction de la tension appliquée à la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (Xnm)/Alq3 (20nm)/Al.

Dans le cas où l'épaisseur de BCP est égale à 10 nm, on obtient une luminance très élevée mais avec une lumière de couleur verte ; ceci est dû au fait que la couche BCP est trop mince et que cette épaisseur ne permet pas de confiner les trous dans la couche de  $\alpha$ -NPB. Les recombinaisons radiatives ont lieu dans la couche d'Alq3, responsable de la couleur verte. Le spectre d'électroluminescence de la figure 11c montre bien l'émission dans le vert (à 535nm) lorsque l'épaisseur de BCP est de 10 nm. En augmentant l'épaisseur de la couche de BCP jusqu'à 15 nm, on constate que l'émission est dans le bleu ; l'épaisseur est donc suffisante pour assurer le rôle de couche de blocage des trous.

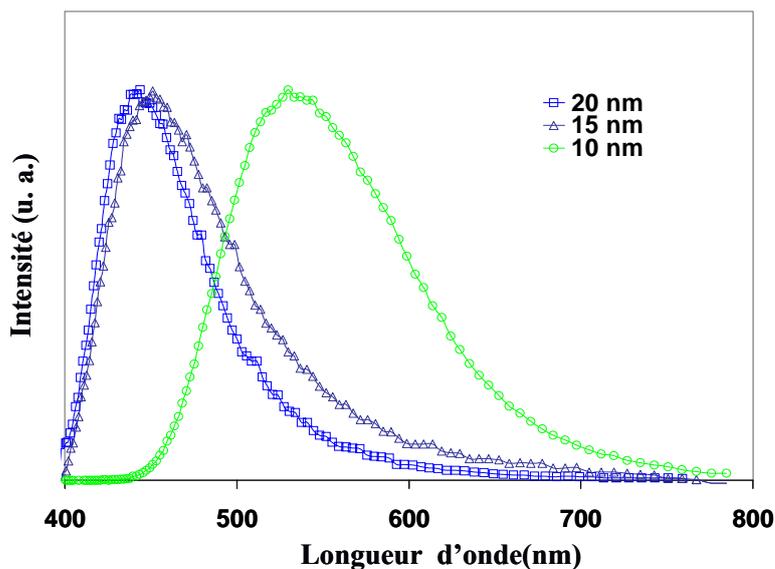


Figure 11c : Spectre d'électroluminescence de la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (Xnm)/Alq3 (20nm)/Al.

Le meilleur compromis tension d'allumage et luminance dans le bleu a donc été obtenu pour la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (15nm)/Alq3 (20nm)/Al.

Dans le cas où l'on réalise la cathode en aluminium suivant la configuration de la figure 1b, les caractéristiques de l'OLED de structure ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (15nm)/Alq3 (20nm)/Al sont reportées sur la figure 11d ; la luminance crête est de l'ordre de 450cd/m<sup>2</sup>.

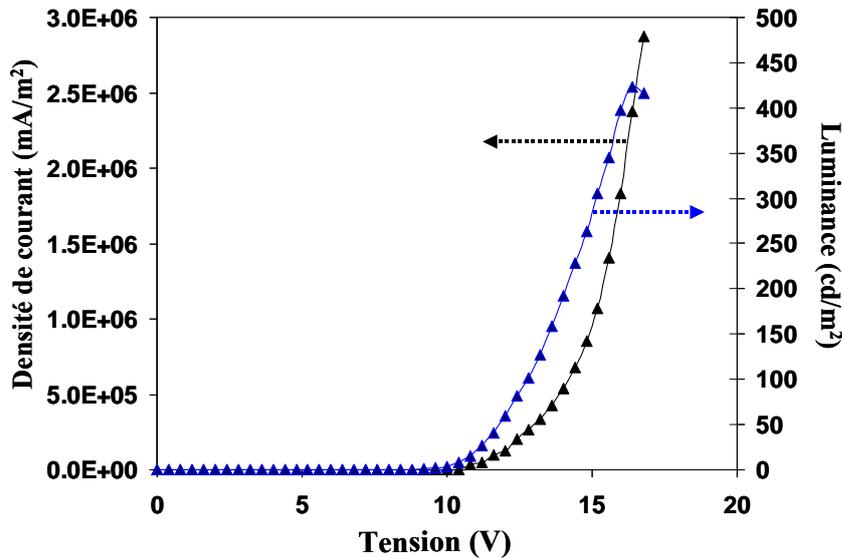


Figure 11d : Caractéristiques  $J(V)$  et  $L(V)$  dans le cas de la structure ITO/ $\alpha$ -NPB (40nm)/BCP (15nm)/Alq3 (20nm)/Al.

### III.2.3 Etude en statique du couplage :

La figure 12 représente le courant source-drain ( $I_{ds}$ ) en fonction de la tension  $V_{ds}$  appliquée aux bornes de la cellule photoconductrice éclairée par une OLED bleue sous différentes intensités lumineuses (de 50cd/m<sup>2</sup> à 450cd/m<sup>2</sup>). Comme dans le cas précédent (à 550nm), le photocourant augmente de façon quasi-linéaire avec la tension de polarisation  $V_{ds}$  pour les différentes intensités lumineuses. Les valeurs du rapport du courant total sur le courant d'obscurité sont supérieures à celles obtenues précédemment pour une même luminance (ou puissance optique). Ainsi, pour obtenir un gain identique pour les deux excitations optiques (à 450nm et à 550nm), la luminance est 5 à 10 fois plus élevée à 550nm qu'à 450nm. Ceci prouve que, la sensibilité du pentacène est plus élevée à 450nm qu'à 550nm pour une puissance lumineuse identique ; la lumière à 450nm contribue plus efficacement à la génération des porteurs dans tout le volume du semi-conducteur.

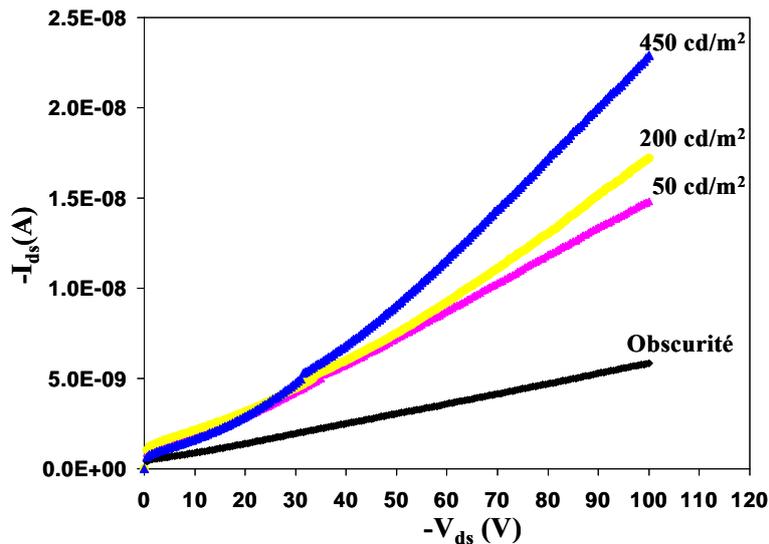


Figure 12 : Caractéristiques du courant total en fonction de la tension dans l'obscurité et sous différentes luminances (de  $50\text{cd/m}^2$  à  $450\text{cd/m}^2$ ) à  $450\text{nm}$ .

### III.2.4 Etude en dynamique du couplage :

Nous avons représenté sur la figure 13 la réponse temporelle du courant pour différentes tensions de polarisation (de  $-25\text{V}$  à  $-200\text{V}$ ) ; on observe des temps de montée d'autant plus rapides que la tension de polarisation est élevée et le retour à l'état initial s'effectue avec un temps de relaxation d'autant plus faible que le champ électrique est élevé : les processus de recombinaisons de charges s'effectuent d'autant plus rapidement que la tension est élevée.

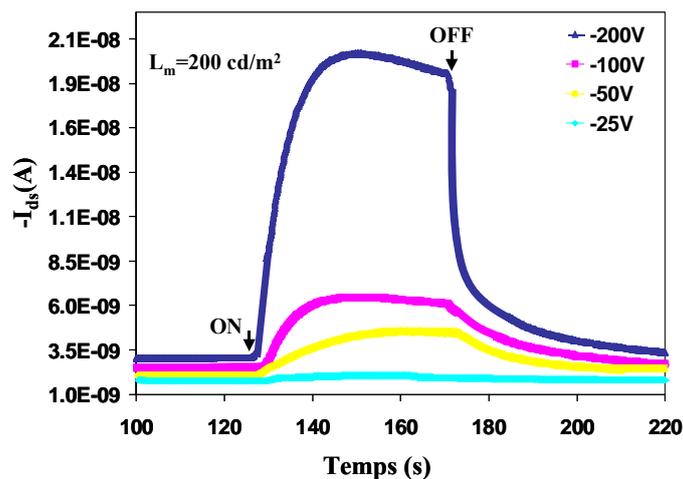


Figure 13 : Réponses temporelles de la cellule photoconductrice avec une OLED bleue ( $200\text{cd/m}^2$ ) pour différentes tensions de polarisation ( $-25\text{V}$ ,  $-50\text{V}$ ,  $-100\text{V}$  et  $-200\text{V}$ ).

Sur la figure 14, on montre que l'effet d'accroissement du courant d'obscurité suite à un éclairage préalable est moins accentué pour une illumination à 450nm comparé à la lumière verte (550nm) pour toutes les tensions de polarisation étudiées. De plus, les mesures des temps de montée sont sensiblement identiques pour les deux sources OLEDs (450nm et 550nm) ; par contre, les temps de descente sont plus courts à 450nm : par exemple, pour une polarisation de  $-200V$ , on obtient un temps de descente de l'ordre de la seconde alors qu'il est supérieur à 10s à 550nm (figures 13 ou 14).

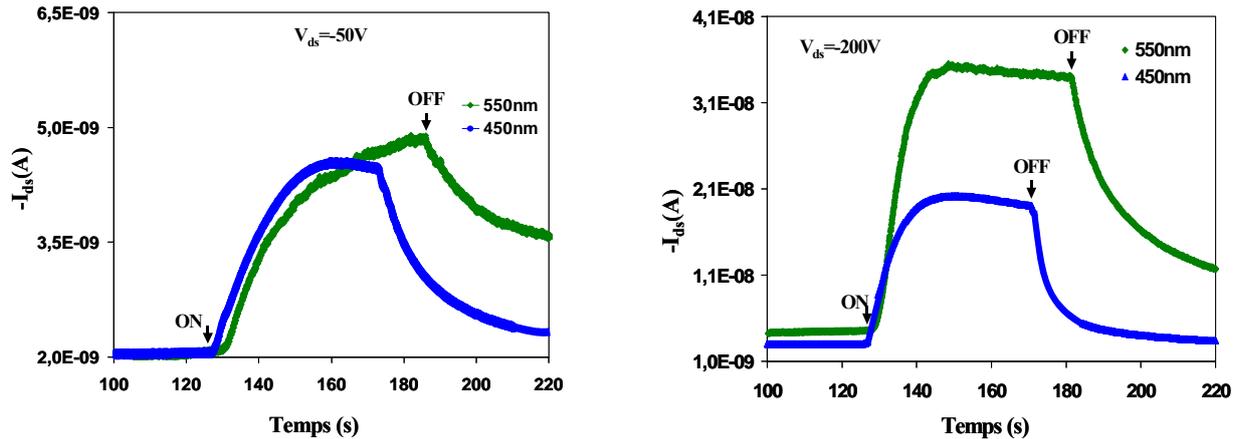


Figure 14 : Réponses temporelles du photocoupleur sous éclairage à 550nm (avec une luminance de  $2500cd/m^2$ ) et à 450nm (avec une luminance de  $200cd/m^2$ ) pour  $V_{ds} = -50V$  et  $V_{ds} = -200V$ .

La fabrication et la caractérisation de nos composants s'effectuent dans les conditions classiques d'un laboratoire universitaire : soit sous boîte à gants, soit à l'air libre. En fait tous les tests de caractérisations électriques de nos dispositifs ont été effectués à température ambiante et à l'air, et d'une manière générale, la durée de vie des diodes vertes est largement supérieure à celle des diodes bleues<sup>[6, 9, 10]</sup> dont la luminance diminue de façon constante au cours du temps et rend difficile les mesures électriques. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi l'OLED verte plus stable après quelques heures de fonctionnement, et donc plus fiable pour le couplage avec un OTFT bien que l'OLED bleue couplée au pentacène ait montré de bonnes performances en terme de gain, de sensibilité et de temps de réponse. Nous savons que pour une utilisation pratique de ces composants, des techniques doivent être mises au point comme la fabrication et la caractérisation sous atmosphère contrôlée et l'encapsulation du dispositif. Ce dernier point fait l'objet de plusieurs travaux en cours dans le laboratoire, c'est pourquoi nous n'aborderons pas ici tout ce qui concerne la durée de vie des composants organiques ou la façon d'améliorer le vieillissement.

#### IV Caractérisation d'un photocoupleur [OLED (550 nm) – OTFT] :

Pour terminer, nous présentons un nouveau composant phototransistor qui est constitué par l'association d'une OLED à émission dans le vert et d'un OTFT à base de pentacène (figure 1a) ; ces deux éléments ont été choisis en fonction des données des études précédentes. Nous avons représenté les caractéristiques de sortie et de transfert (figures 15a et 15b) du transistor testé dans l'obscurité et sous excitation optique à 550nm pour différentes luminances (visuelles) (de 50cd/m<sup>2</sup> à 5000cd/m<sup>2</sup>) ; ce réseau de courbes montre l'effet positif de la lumière qui est bien caractéristique des modes de fonctionnement d'un transistor. Le courant  $I_{ds}$  est d'autant plus important que la puissance optique est élevée.

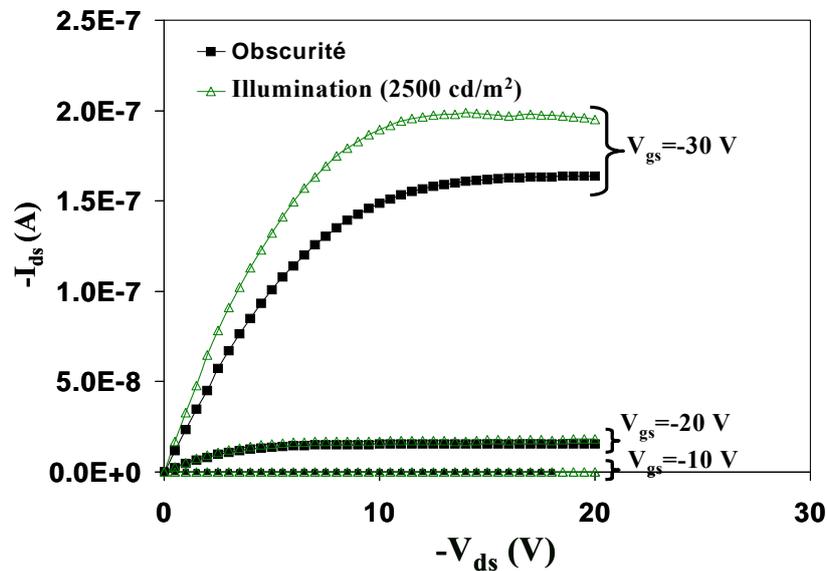


Figure 15a : Caractéristiques de sortie  $I_{ds} = f(-V_{ds})$  pour  $V_{gs} = -10V$ ,  $V_{gs} = -20V$  et  $V_{gs} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous illumination à 550nm.

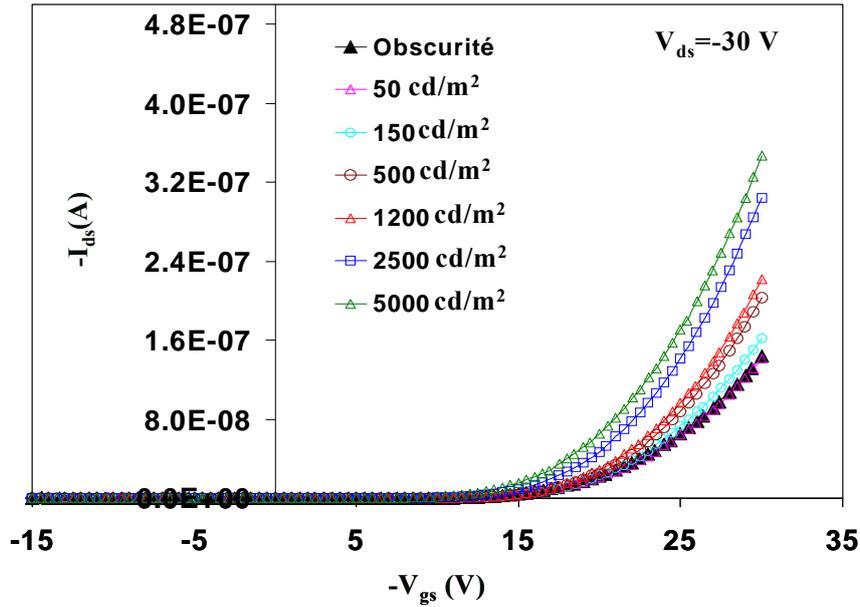


Figure 15b : Caractéristiques de transfert  $I_{ds} = f(-V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  d'un transistor à base de pentacène (50nm) testé dans l'obscurité et sous différentes luminances à 550nm.

On note que le courant d'obscurité dans l'état OFF du transistor est plus faible que celui des dispositifs sans PMMA alors que la couche de pentacène a été déposée dans les mêmes conditions que ce soit sur la couche de PMMA ou directement sur le verre. Ainsi, la morphologie des couches de pentacène a une influence sur le transport des porteurs (comme nous l'avons montré dans le chapitre III) mais également sur le courant de fuite. On obtient donc des gains en photocourant plus élevés dans l'état OFF du transistor de l'ordre de 10 à  $V_{gs} = 0V$  et de 500 à  $V_{gs} = -8,5V$  (gain maximum) dans le cas d'une luminance maximale (figure 15c).

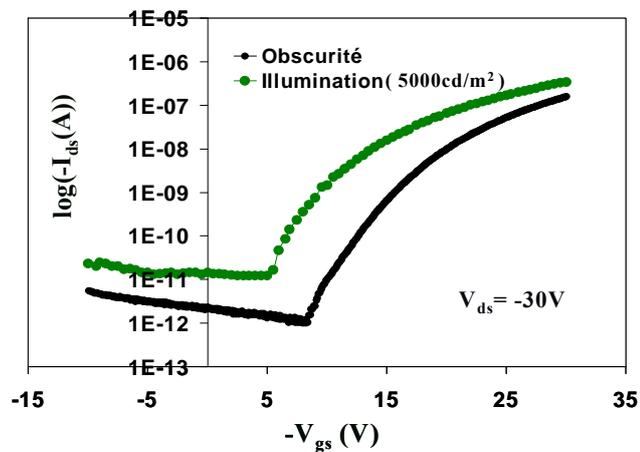


Figure 15c : Représentation de  $\log(-I_{ds}) = f(-V_{gs})$  à  $V_{ds} = -30V$  du photocoupleur testé dans l'obscurité et sous illumination (5000cd/m<sup>2</sup>).

Par ailleurs, nous avons représenté le tracé de  $(I_{ds})^{1/2}$  en fonction de  $V_{gs}$  (figure 15d) pour évaluer l'évolution de la mobilité (dans le régime de saturation) et de la tension de seuil en fonction de l'intensité lumineuse. On observe simultanément un décalage de la tension de seuil vers les tensions positives et une augmentation de la mobilité des porteurs lorsque la puissance optique de l'OLED augmente. Les valeurs de mobilité et de tension de seuil obtenues dans l'obscurité et sous illumination à puissance maximale ( $5000\text{cd/m}^2$ ) sont respectivement de l'ordre de  $0,01\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $14\text{V}$  et  $0,03\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $12,5\text{V}$ , soit une variation de mobilité  $\Delta\mu=0,02\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et de la tension de seuil  $\Delta V=-1,5\text{V}$ . La mobilité est multipliée par un facteur 3 alors que la densité des porteurs est légèrement augmentée de  $\Delta N\approx 3.10^{10}\text{cm}^{-2}$  sous illumination à  $550\text{nm}$ . Ce processus de photoconductivité est différent de celui que nous avons obtenu précédemment (augmentation de la densité des porteurs sans modifier leur mobilité) dans le cas d'une excitation optique à  $365\text{nm}$  ou à  $632\text{nm}$  avec des sources monochromatiques de fortes puissances.

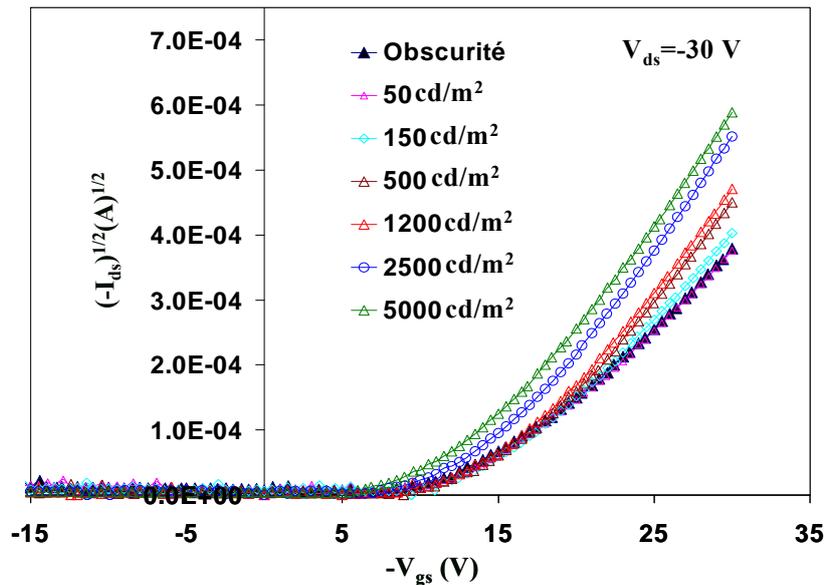


Figure 15d : Représentation de  $(-I_{ds})^{1/2} = f(-V_{gs})$  à  $V_{ds}=-30\text{V}$  d'un transistor à base de pentacène ( $50\text{nm}$ ) testé dans l'obscurité et sous différentes luminances à  $550\text{nm}$ .

L'augmentation de la mobilité peut être expliquée par le modèle proposé par Singh et al dans le cas des semiconducteurs polycristallins (développé dans le chapitre I) ; pour des faibles taux de génération, c'est principalement la mobilité qui est modifiée suite à l'abaissement de la hauteur de barrière de potentiels aux joints de grains. Ainsi, dans le cas des émetteurs OLED de faibles puissances (quelques  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ), le processus de photoconductivité est gouverné par une augmentation de la mobilité des porteurs majoritaires.

Par ailleurs, nous n'avons pas représenté les profils dynamiques de ces composants car ils n'apportent pas d'éléments nouveaux par rapport à ceux cités dans le paragraphe III, les temps de réponse sont toujours aussi élevés de l'ordre de 5 à 10s.

## V Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons développé de nouveaux composants purement organiques qui cumulent l'émission de lumière et l'effet transistor (couplage optique d'une OLED avec un OTFT sur un même substrat transparent). Dans un premier temps, nous avons optimisé le couplage d'OLEDs (à 450nm et 550nm) avec un photoconducteur à base de pentacène ; pour obtenir un gain identique pour les deux excitations optiques étudiées, la puissance optique doit être 5 à 10 fois plus élevée à 550nm qu'à 450nm. Ceci montre que la sensibilité du pentacène est plus élevée à 450nm qu'à 550nm pour une puissance lumineuse identique ; la lumière à 450nm contribue plus efficacement à la génération des porteurs dans tout le volume du semi-conducteur. Ces résultats sont en parfait accord avec les spectres d'IPCE et d'absorption du pentacène : le rendement quantique est plus important à 450nm qu'à 550nm alors que le coefficient d'absorption est plus faible à 450nm. De plus, on a montré que l'effet d'accroissement du courant d'obscurité observé à 550nm suite à un éclairage préalable est considérablement effacé pour une illumination à 450nm. Si les mesures des temps de montée sont sensiblement identiques pour les deux sources OLEDs (450nm et 550nm), les temps de descente sont plus courts à 450nm : par exemple, pour une polarisation de  $-200V$ , on obtient un temps de descente de l'ordre de la seconde alors qu'il est supérieur à 10s à 550nm : diminuer le temps de recombinaison présente l'avantage de diminuer le temps de descente. Finalement, l'OLED bleue couplée au pentacène fait apparaître de meilleurs résultats en terme de gain, de sensibilité et de rapidité du composant. Mais des problèmes majeurs apparaissent au niveau de la durée de vie et de la stabilité de l'OLED bleue ; c'est la raison pour laquelle nous avons choisi l'OLED verte plus stable après quelques heures de fonctionnement, et donc plus fiable pour le couplage avec un OTFT.

L'étude des propriétés électriques de l'OTFT soumis à une excitation lumineuse à 550nm montre simultanément un décalage de la tension de seuil vers les tensions positives et une augmentation de la mobilité des porteurs lorsque la puissance optique de l'OLED augmente : la mobilité de porteurs majoritaires est multipliée par un facteur 3 alors que la densité des porteurs est légèrement augmentée de  $\Delta N \approx 3.10^{10} \text{cm}^{-2}$ . Ce processus de photoconductivité est différent de celui que nous avons rencontré (forte augmentation de la

densité des porteurs sans modifier leur mobilité) dans le cas d'une excitation optique à 365nm ou à 632nm avec des sources monochromatiques de fortes puissances (quelques mW/cm<sup>2</sup>). L'augmentation de la mobilité a été expliquée par le modèle proposé par Singh et al ; pour des faibles taux de génération, c'est principalement la mobilité qui est modifiée suite à l'abaissement de la hauteur de barrière de potentiels aux joints de grains. Ainsi, dans le cas des émetteurs OLED de faibles puissances (quelques μW/cm<sup>2</sup>), le processus de photoconductivité est gouverné par une augmentation de la mobilité des porteurs majoritaires.

Bien que la rapidité du photocoupleur organique soit faible (temps de montée et de descente supérieurs à la seconde), la sensibilité maximale et le taux statique de transfert en densité de courant de ce dispositif sont élevés et respectivement de l'ordre de 20 A/W et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  (pour  $V_{ds}=V_{gs}=-30V$ ) à une luminance moyenne de 150 cd/m<sup>2</sup> (si on considère que la luminance de l'OLED est constante au cours de la mesure du photocourant); sans polarisation de grille, la sensibilité et le taux de transfert chutent de plusieurs ordres de grandeurs, respectivement de  $10^{-3}$  A/W et  $10^{-5}$ . Pour une application pratique de ces dispositifs, il serait nécessaire de valider certaines étapes de réalisation et de caractérisation en boîte à gants sous atmosphère inerte et de mieux contrôler le vieillissement de ces composants.

## Conclusion générale

Le travail de cette thèse, étayé par l'approche théorique du premier chapitre nécessaire à la compréhension des processus physiques mis en jeu dans des dispositifs optoélectroniques organiques, aboutit à divers résultats :

\*La bonne maîtrise des dépôts d'oxydes transparents et conducteurs obtenus par IBS à température ambiante, nous a permis, d'une part, d'ajuster le niveau de conduction de ces films d'interface à celui de différents matériaux organiques s'insérant dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques, et d'autre part, de choisir l'ordre des couches dans la réalisation des OLEDs (dépôt par exemple d'une couche d'ITO sur une couche de ZnO) et des OTFTs (dépôt par exemple d'une couche d'ITO sur une couche de pentacène).

\*De l'ITO polycristallin a été obtenu par dépôt préliminaire d'une sous-couche de ZnO polycristallin. Par ailleurs, le fait de déposer une couche d'ITO sur un film de ZnO d'une épaisseur de 120nm montre une valeur minimale de la résistance carrée et nous avons pu vérifier qu'une électrode composée d'une telle bicouche ITO(150nm)/ZnO(120nm) insérée dans un composant OLED améliorerait nettement les performances de ce dernier : la luminance est plus élevée et la tension de seuil est plus faible, comparées à celles d'autres dispositifs où l'épaisseur de ZnO a varié de 0 à 240nm. Ainsi, nous avons réussi à produire des électrodes à température ambiante et présentant des propriétés attractives pour l'optoélectronique plastique flexible. On peut également envisager d'autres rôles pour le ZnO semiconducteur comme par exemple celui de matériau de transport des espèces électroniques générées dans une cellule photovoltaïque ou celui de couche barrière souple d'encapsulation, faisant intervenir ainsi des technologies mixtes matière organique/oxyde métallique.

\*Les meilleures performances photoélectriques de cellules à base de pentacène ont été obtenues dans le cas d'une géométrie d'électrodes d'ITO en « top contact » et pour une illumination du côté opposé au substrat (« en top ») avec des photons dont l'énergie est très supérieure à celle du gap du semiconducteur. Dans ces conditions, et pour une tension de polarisation  $V_{ds} = -100V$ , un gain en photocourant de l'ordre de  $1,2 \cdot 10^3$  a été atteint sous illumination UV (à 365nm) ; de plus, le comportement en dynamique du photoconducteur à base de pentacène présente des temps de réponses suffisamment rapides pour envisager son

utilisation dans des circuits associés à la photodétection UV. Les phototransistors en raison de leur sensibilité élevée et de leur faible courant d'obscurité, se posent en candidat pour réunir à la fois des propriétés de photodétection et d'amplification de courant.

\*Dans le cas d'un dispositif phototransistor plastique (en configuration « top contact » et illuminé « en top ») à base de pentacène avec du polyméthylméthacrylate (PMMA) comme diélectrique de grille, nous avons montré que les performances du composant sont liées à la tension de seuil et au gain en photocourant ( $I_{ph}/I_{obs}$ ) ; sous illumination UV (à 365nm), la tension de seuil se décale vers les tensions positives (ce qui correspond à une augmentation du nombre de porteurs) et le gain en photocourant est de  $10^3$  à  $V_{gs}=0V$  et  $V_{ds}=-30V$ ; lorsque l'une des deux grilles (électrique ou optique) est inactive (c'est-à-dire respectivement pour  $V_{gs}=0V$  ou sans excitation lumineuse), l'effet de l'autre grille est maximisé : par exemple, d'une part, le rapport  $I_{on}/I_{off}$  est beaucoup plus élevé à  $V_{gs}=-30V$  sans illumination ( $I_{on}/I_{off}$  de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^5$  dans l'obscurité et de l'ordre de 300 sous illumination), et d'autre part, le rapport  $I_{ph}/I_{ds-obs}$  est beaucoup plus faible dans le régime d'accumulation que celui obtenu à  $V_{gs}=0V$ . De plus, nous avons montré que la sensibilité du transistor dépend fortement de la tension de grille : sous illumination UV à 365nm, elle est de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-1} A/W$  dans le régime d'accumulation (soit une efficacité quantique de l'ordre de 50%). Ces premières mesures en statique montrent l'intérêt de ces composants à être intégrés dans des circuits optoélectroniques « tout organiques » avec une technologie de fabrication bas coût qui consomme peu en puissance et en surface.

\*Nous avons également développé de nouveaux composants purement organiques basés sur le couplage optique d'une OLED avec un OTFT sur un même substrat transparent. L'OTFT soumis à une excitation lumineuse à 550nm montre simultanément un décalage de la tension de seuil vers les tensions positives et une augmentation de la mobilité des porteurs lorsque la puissance optique de l'OLED augmente : la mobilité des porteurs est multipliée par un facteur 3 alors que la densité des porteurs est augmentée de  $\Delta N \approx 3 \cdot 10^{10} cm^{-2}$ . Bien que l'étude en dynamique du photocoupleur organique ait montré des temps de montée et de descente supérieurs à la seconde, la sensibilité et le taux statique de transfert du dispositif sont élevés respectivement de  $20 A/W$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  (à  $V_{ds}=V_{gs}=-30V$ ) pour une luminance estimée autour de  $150 cd/m^2$  ; il y a donc pour les photocoupleurs organiques un compromis à assurer entre la rapidité et la sensibilité. L'attente de cette dernière étude est l'obtention de composants performants et stables pour envisager des applications pratiques pour

l'optoélectronique organique et leurs intégrations dans des circuits de commande, de transmission de signal analogique, de détection en configuration fixe... Dans cette optique, des efforts doivent porter sur :

- le choix des matériaux photoconducteurs (pour une efficacité quantique optimale),
- les temps de réponses qui sont fonction des temps de recombinaison et de transit,
- l'amélioration des performances des composants actuels (OLED et OTFT),
- la détermination de la puissance des OLEDs en temps réel (pour une meilleure estimation de la sensibilité), ceci impose une réorganisation du banc de caractérisation électrique,
- la validation de certaines étapes de réalisation et de caractérisation en boîte à gants pour mieux contrôler la stabilité et le vieillissement de ces composants.



### BIBLIOGRAPHIE :

---

#### **Chapitre I : Généralités et mise au point bibliographique sur la photoconductivité et sur les phototransistors organiques**

- [1] POLYTEC-PI «<http://www.polytec.fr/G-Optik>», DIN 5031.
- [ 2 ] A. MOLITON «Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants», UMOP, Université de Limoges, (2002).
- [3] V.BAYO «Electronique organique», Université catholique de Louvain,(2002).
- [4] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, and J. C. Strum «Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices», *Appl. Phys. Lett.*, 72, 519, (1998).
- [5] D. Li, and J. Guo «Micron-scale organic thin film transistors with conducting polymer electrodes patterned by polymer inking and stamping», *Appl. Phys. Lett.*, 88, 063513, (2006).
- [6] S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian «Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing», *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2996, (2001).
- [7] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin et M. E. Thompson, « Relationship between electroluminescence diode and current transport in organic heterojunction light-emitting devices », *J. Appl. Phys.*, 79, 7991, (1996).
- [ 8 ] D.Troadec « Contribution à l'élaboration et a la caractérisation de diodes électroluminescentes organiques », Thèse à l'université de limoges, (2001).
- [9] S. Shi and D. Ma «A pentacene-doped hole injection layer for organic light-emitting diodes», *Semicond. Sci. Technol.*, 20, 1213, (2005).
- [10] M. Breban «Photocurrent Spectroscopy of Pentacene Thin Film Transistors», University of Maryland, (2006).
- [11] H. Mendéz «Organic Modification of Metal/Semiconductor Schottky contacts», Thèse à l'université technique de Chemnitz, (2006).
- [12] Y. Qui, Y. Hu, G. Dong, L. Wang, J. Xie, and Y. Ma «H<sub>2</sub>O effect on the stability of organic thin-film field-effect transistors», *Appl. Phys. Lett.*, 83, 1644, (2005).
- [13] D. Li, E.-J. Borkent, R. Nortrup, H. Moon, H. Katz, and Z. Bao «Humidity effect on the electrical performance of organic thin-film transistors», *Appl. Phys. Lett.*, 86, 042105-1, (2005).

## Bibliographie

---

- [14] R. Ye, M. Baba, K. Suzuki, Y. Ohishi, K. Mori «Effect of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the electrical characteristics of pentacene thin film transistors», *Thin Solid Films*, 464-465, 437-440, (2004).
- [15] Y. Hu, G. Dong, Y. Hu, L. Wang and Y. Qui «Oxygen effect on the electrical characteristics of pentacene transistors», *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 39, 4553-4556, (2006).
- [16] O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra «Electronic transport properties of pentacene single crystal upon exposure to air», *Appl. Phys. Lett.*, 87, 052102-1, (2005).
- [17] O. D. Jurchescu «Molecular Organic Semiconductors for Electronic Devices», Thèse à l'université de Groningen, (2006).
- [18] J. H. Schon and B. Batlogg «Trapping in organic field-effect transistor», *J. Appl. Phys.*, 89, 1, (2001).
- [19] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 120, 745, (1960).
- [20] E. Cantatore, E.J. Meijer «Transistor Operation and Circuit Performance in Organic Electronics», *IEEE*, 0-7803-8108-4, (2003).
- [21] S. M. Sze «Physics of emiconductor devices 2nd Edition», John Willy & Sons, New York, (1981).
- [22] R.H. Bube « Photoelectronic properties of semiconductors», Cambridge University Press, (1992).
- [23] P.K. Singh, S.N. Singh, R. Kishore «Modeling and observation of photoconductivity in polycrystalline silicon», *Appl. Phys. Lett.*, 48, 127, (1986).
- [ 24 ] S.N. Singh, R. Gandotra, P.K. Singh, B.C. Chakravarty «Application of photoconductivity decay and photocurrent generation methods for determination of minority carrier lifetime in silicon», *Bull. Mater. Sci.*, 28, 317, (2005).
- [25] A. Moliton «Electronique et Optoélectronique des matériaux et des composants», UMOP, Université de Limoges, (2008).
- [26 ] A. Septier «Physique des composants électroniques», AE2CNAM, Paris.
- [27] M. Razeghi, A. Rogalski «Semiconductor ultraviolet detectors», *J. Appl. Phys.*, 79, 7433, (1996).
- [28] J.Y. Park, H.M. Le, G.T. Kim, H. Park, Y. W. Park, I. N. Kang, D.H. Hwang, H.K. Shim «The electroluminescent and photodiode device made of a polymer blend», *Synth. Met.*, 79, 177, (1996).
- [29] K.S. Narayan, T.B. Singh «Nanocrystalline titanium dioxide-dispersed semiconducting polymer photodetectors», *Appl. Phys. Lett.*, 74, 3456, (1999).

- [30] J.M. Lupton, R. Koeppe, J.G. Müller, J. Feldmann, U. Scherf, U. Lemmer «Organic microcavity photodiodes», *Adv. Mater.*, 15, 1471, (2003).
- [31] S.R. Forrest «Active optoelectronics using thin-film organic semiconductors», *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron*, 6, 1072, (2000).
- [32] D. Natali, M. Sampietro «Detectors based on organic materials : status and perspectives», *Nucl. Instrum. Methods A*, 512, 419, (2003).
- [33] M.C. Hamilton, J. Kanicki «Thin-film organic polymer phototransistors», *IEEE Transactions on electron devices*, 51, 877, (2004).
- [34] M.C. Hamilton, J. Kanicki «Organic polymer thin-film transistor photosensors», *IEEE journal of selected topics in quantum electronics*, 10, 840, (2004).
- [35] Y.-Y. Noh, K. Yase, D.-Y. Kim «Highly sensitive thin-film organic phototransistors: Effect of wavelength of light source on device performance», *J. Appl. Phys.*, 98, 074505, (2005).
- [36] Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim «Organic phototransistor based on pentacene as an efficient red light sensor», *Sol. Stat. Electr.*, 51, 1052, (2007).
- [37] Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, Y. Yoshida, K. Yase, B.J. Jung, E. Lim, H.K. Shim «High photosensitivity p-channel organic phototransistors based on a biphenyl end-capped fused bithiophene oligomer », *Appl. Phys.lett.*, 86, 043501, (2005).
- [38] N. Marjanovic, T.B. Singh, G. Dennler, S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, R. Schwödiauer, S. Bauer «Photoresponse of organic field-effect transistors based on conjugated polymer/fullerene blends», *Organic electronics*, 7, 188, (2006).
- [39] S.Dutta, K.S. Narayan, *Adv. Mater.*, 16, 2151, (2004).
- [40] M.M. Torrent, P. Hadley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira «Large photoresponsivity in high-mobility single-crystal organic field-effect phototransistors», *ChemPhysChem*, 7, 86, (2006).
- [41] G. Yu, K. Pakbaz, A.J. Heeger «Photonic devices made with semiconducting conjugated polymers: New developments», *Synth. Met.*, 71, 2241, (1995).
- [42] G. Dong, Y. Hu, C. Jiang, L. Wang, Y. Qiu «Organic photocouplers consisting of organic light-emitting diodes and organic photoresistors», *Appl. Phys. Lett.*, 88, 051110, (2006).
- [43] Q. Tang, L. Li, Y. Song, Y. Liu, H. Li, W. Xu, Y. Liu, W. Hu, and D. Zhu «Photoswitches and Phototransistors from Organic Single-Crystalline Sub-micro/nanometer Ribbons», *Adv. Mater.*, 19, 2624, (2007).
- [44] Y. Yao, H.Y. Chen, J. Huang, Y. Yang «Low voltage and fast speed all-polymeric optocouplers», *Appl. Phys. Lett.*, 90, 053509, (2007).

- [45] G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, and M. Hajlaoui «The concept of threshold voltage in organic field-effect transistors», *Adv. Mater.*, 10, 923, (1998).
- [46] Heeger Center for Advanced Materials «Organic Field Effect Transistors (OFETs) Effect Transistors (OFETs)», Gwangju institute of science and technologie.
- [47] D. Dosev «Fabrication, Characterization and Modelling of Nanocrystalline Silicon Thin-Film Transistors obtained by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition», Thèse à l'université polytechnique de Catalunya, (2003).
- [48] L. Torsi «Organic transistors, as discrete elements or implemented in plastic circuits, are challeng, field-effect-based sensing systems», *Anal. Chem.*, 1, 381 A, (2005).
- [49] A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. de Leeuw, M. Matters «Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors», *Synth. Met.*, 88, 37-55, (1997).
- [50] B. C. Shekar, J. Lee And S. W. Rhee «Organic Thin Film Transistors: Materials, Process and Devices», *Korean J. Chem. Eng.*, 21(1), 267, (2004).
- [51] K. N. N. Unni, S. Dabos-Seignon and J.-M. Nunziil «Improved performance of pentacene field-effect transistors using a polyimide gate dielectric layer», *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, 1148–1151, (2005).
- [52] D. Palumbo, S. Masala, P. Tassini, A. Rubino, and D. d. Sala «Electrical Stress Degradation of Small-Grain Polysilicon Thin-Film Transistors», *IEEE Trans. Electron Devices*, 54, 476, (2007).
- [53] I. Shalish, L. Kronik, G. Segal, Yoram Shapira, S. Zamir, B. Meyler, and J. Salzman «Grain-boundary-controlled transport in GaN layers», *Phys. Rev. B*, 61, 15573 - 15576 (2000).
- [54] Y. Takanashi, K. Takahata, and Y. Muramoto «Characteristics of InAlAs/InGaAs high electron mobility transistors under 1.3- $\mu\text{m}$  laser illumination», *IEEE Electron Device Lett.*, 19, 472, (1998).
- [55] C. Y. Chen «Theory of a modulated barrier photodiode», *Appl. Phys. Lett.*, 39, 979, (1981).

## **Chapitre II : Réalisation d'oxydes conducteurs et transparents (ITO et ZnO) par IBS pour composants optoélectroniques organiques**

- [1] W. Rammal «Réalisation des diodes électroluminescentes souples et caractérisations», Thèse soutenue à l'Université de Limoges, janvier, (2006).
- [2] Yvonne Gassenbauer, Frank Säuberlich and Andreas Klein «In-situ analysis of transparent conductive oxides», Darmstadt University of Technology.

- [3] Ch. Kim, B. Lee, H. J. Yang, H. M. Lee, J. G. Lee and H. Shin «Effects of Surface treatment on Work Function of ITO (Indium Tin Oxide) Films», *J. Korean Phy Soc*, 47, S417, (2005).
- [4] V. Teixeira, H.N. Cui, L.J. Meng, E. Fortunato, R. Martins «Amorphous ITO thin films prepared by DC sputtering for electrochromic applications», *Thin Solid Films*, 420–421, 70,(2002).
- [5] M.J. Alam, D.C. Cameron «Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process», *Thin Solid Films* 00, 455, (2000).
- [6] J.Yoo, J.Lee, S. Kim, K. Yoon, I.J. Park, S.K. Dhungel, B. Karunagaran, D. Mangalaraj, J.Yi «High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin film solar cells», *Thin Solid Films*, 480–481, 213, (2005).
- [7] C. Klingshirn «The Luminescence of ZnO under High One- and Two-Quantum Excitation», *Phys. Stat. Sol. B*, 71, 547, (1975).
- [8] Y.C. Lin, C.R. Hong, H.A. Chuang «Fabrication and analysis of ZnO thin film bulk acoustic resonators», *Appl. Surf. Sci.*, 254, 3780, (2008).
- [9] J. C. Johnson, H. Yan, Peidong Yang, and R. J. Saykally «Optical Cavity Effects in ZnO Nanowire Lasers and Waveguides», *J. Phys. Chem. B*, 107, 8816,(2003).
- [10] M. Sucheá, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis «ZnO transparent thin films for gas sensor applications», *Thin Solid Films*, 515, 551, (2006).
- [11] V. Vasu and A. Subrahmanya «Reaction kinetics of the formation of indium tin oxide films grown by spray pyrolysis», *Thin Solid Films*, 696, 193, (1990).
- [12] T. Maruyama and K. Fukui «Indium tin oxide films prepared by chemical vapour deposition», *Thin Solid Films*, 297, 203, (1991).
- [13] F.O. Adurodija , H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui, M. Motoyama «Low-temperature growth of low-resistivity indium-tin-oxide thin films by pulsed laser deposition Vacuum», 59, 641, (2000).
- [14] N. Balasubramanian and A. Subrahmanyan «Effects of substrate temperature on the electrical and optical properties of reactively evaporated Indium tin oxide», *Mat. Sci. Ing. B*, 1, 279, (1988).
- [15] L.J. Meng, A. Maçarico and R. Martins «Study of annealed indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering», *Vacuum*, 46, 673, (1995).
- [16] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi «Electronic transport in tin-doped indium oxide thin films prepared by sol-gel technique», *J. Appl. Phys.*, 83, 2139, (1998).

- [17] B. Lucas, W. Rammal, A. Moliton «ITO films realized at room-temperature by Ion Sputtering for high-performance flexible organic light-emitting diodes», EPJ Applied Physics, 34, 179, (2006).
- [18] H.R. FALLAH, G. Mohsen, H. Ali, S. Hadi «The effect of deposition rate on electrical, optical and structural properties of tin-doped indium oxide (ITO) films on glass at low substrate temperature», Physica B: Condensed Mater, 373, 274, (2006).
- [19] A.- L. DEMAN «Influence du diélectrique de grille et de la structure moléculaire du semi conducteur sur les performances de transistors organiques», Thèse à l'Ecole Centrale de Lyon, (2005).
- [20] E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natasakou, V. Cimalla and G. Kiriakidis «The influence of deposition parameters on room temperature ozone sensing properties of InOx films», Sensors and Actuators B, 80 , 155, (2001).
- [21] B. Lucas, W. Rammal, A. El Amrani, A. Moliton, I. Séguy «Elaboration of transparent conductive oxide films for flexible organic electroluminescent devices», Proc. of SPIE, 6192, 61921M-1, (2006).
- [22] B. Lucas, A. El Amrani, A. Moliton, M. Dilhan «Effect of ZnO film thickness on the performance of organic light emitting diodes», Superlattices and Microstructures, 42, 357–360, (2007).
- [23] X.W. Sun, L.D. Wang, H.S. Kwok «Improved ITO thin flms with a thin ZnO buffer layer by sputtering», Thin Solid Films 360, 75, (2000).
- [24] C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato, H. Alves, A. Gonc,alves, J. Varela, R. Nascimento, A. Amaral «ITO films with enhanced electrical properties deposited on unheated ZnO-coated polymer substrates», Mat. Sc. Eng. B, 118, 66, (2005).
- [25] J. Herrero, C. Guillén «Improved ITO thin films for photovoltaic application with a thin ZnO layer by sputtering», Thin Solid Films, 4512, 630-633,(2004).
- [26] W.F. Wu, B.S. Chiou «Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron sputtered indium tin oxide films», Semicon. Sci. Technol., 11, 1317, (1996).
- [27] B.A. Mochvan and Demchishim, «Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumine and zirconium dioxide», Fiz. Met. Metallowed, 28, 653, (1969).
- [28] S. Ohno, Y. Kawaguchi, A. Miyamura, Y. Sato, P.K. Song, M. Yoshikawa, P. Frach, Y. Shigesato «High rate deposition of tin-doped indium oxide films by reactive magnetron sputtering with unipolar pulsing and plasma emission feedback systems», Science and Technology of Advanced Materials, 7, 56, (2006).

- [29] L.R. Cruz, C. Legnani, I.G. Matoso, C.L. Ferreira, H.R. Moutinho «Influence of pressure and annealing on the microstructural and electro-optical properties of RF magnetron sputtered ITO thin films», *Mat. Res. Bull.*, 39, 993, (2004).
- [30] J.J. Valenzuela-Jáuregui, R. Quintero-González, J. Hernández-Torres, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon «Characterization of SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ITO films prepared by thermal oxidation of DC-sputtered Sn, In and In-Sn films», *Vacuum*, 76, 177, (2004).
- [31] H.M. Ali, H.A. Mohamed and S.H. Mohamed «Enhancement of the optical and electrical properties of ITO thin films deposited by electron beam evaporation technique», *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 31, 87, (2005).
- [32] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche and D. R'emiens «Physical properties of RF sputtered ITO thin films and annealing effect», *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, 184, (2006).
- [33] Geeta Sanon, Raj Rup, and Abhai Mansingh «Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO<sub>2</sub>) films», *Phys. Rev. B*, 44, 5672, (1991).
- [34] H. Han, J. W. Mayer, and T. L. Alford «Band gap shift in the indium-tin-oxide films on polyethylene naphthalate after thermal annealing in air», *J. Appl. Phys.*, 100, 083715, (2006).
- [35] H. El Rhaleb, E. Benamar, M. Rami, J.P. Roger, A. Hakam, A. Ennaoui «Spectroscopic ellipsometry studies of index profile of indium tin oxide films prepared by spray pyrolysis», *Appl. Surf. Sci.*, 201, 138, (2002).
- [36] Y. Yang, X.W. Sun, B.J. Chen, C.X. Xu, T.P. Chen, C.Q. Sun, B.K. Tay, Z. Sun «Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films», *Thin Solid Films*, 510, 95, (2006).
- [37] A. Luis, C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, A. Amaral, P. Brogueira, M.H. Godinho «ITO coated flexible transparent substrates for liquid crystal based devices», *Vacuum*, 64, 475, (2002).
- [38] P. Mach, S. J. Rodriguez, R. Nortrup, P. Wiltzius, and J. A. Rogers «Monolithically integrated, flexible display of polymer-dispersed liquid crystal driven by rubber-stamped organic thin-film transistors», *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3592, (2001).
- [39] H. Kim, J. S. Horwitz, G. P. Kushto, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey «Indium tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition for organic light-emitting diodes», *Appl. Phys. Lett.*, 79, 284, (2001).
- [40] Y. Li, L.W. Tan, X.T. Hao, K. S. Ong, F. Zhu and L.S.Hung «Flexible top-emitting electroluminescent devices on polyethylene terephthalate substrates», *Appl. Phys. Lett.*, 86, 153508, (2005).
- [41] M. Kitamura, T. Imad, and Y. Arakawa «Organic light-emitting diodes driven by pentacene-based thin-film transistors», *Appl. Phys. Lett.*, 83, 3410, (2003).

[42] C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato, H. Alves, A. Gonçalves, J. Varela, R. Nascimento, A. Amaral «ITO films with enhanced electrical properties deposited on unheated ZnO-coated polymer substrates», *Materials Science and Engineering B*, 118, 66–69, (2005).

[43] S. Kishimoto, T. Yamamoto, Y. Nakagawa, K. Ikeda, H. Makino, T. Yamada «Dependence of electrical and structural properties on film thickness of undoped ZnO thin films prepared by plasma-assisted electron beam deposition», *Superlattices and Microstructures*, 39, 306, (2006).

[44] A. Jain, P. Sagar, R. M. Mehra «Changes of structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO films with their thickness», *Materials Science-Poland*, 25, 1, (2007).

[45] S. Mridha, D. Basak «Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films», *Materials Research Bulletin*, 42, 875, (2007).

[46] E. Burstein «Anomalous Optical Absorption Limit in InSb», *Phys. Rev.*, 93, 632, (1954).

[47] T. S. Moss «The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide», *Proc. Phys. Soc. B*, 67, 775, (1954).

[48] A. MOLITON «Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants», UMOP, Université de Limoges, (2002).

[49] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton «Vapor deposited solar cells based on heterojunction or interpenetrating networks of zinc phthalocyanine and C60», *Thin Solid Films*, 451, 81, (2004).

[50] K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, A. J. Heeger «Air-Stable Polymer Electronic Devices», *Adv. Mater.*, 19, 2445 (2007).

### **Chapitre III : Elaboration et caractérisation de composants phototransistors à base de pentacène**

[1] J. H. Schon and B. Batlogg «Trapping in organic field-effect transistor», *J. Appl. Phys.*, 89, 1, (2001).

[2] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm «Pentacene organic transistors and ring oscillators on glass and on flexible polymeric substrates», *Appl. Phys. Lett.*, 82, 4175, (2003).

[3] J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, R. Alcubilla «Electrical characterization of pentacene thin-film transistors with polymeric gate dielectric», *Synthetic Metals*, 146, 355, (2004).

[4] M. Zhu, G. Liang, T. Cui, K. Varshneyan «Depletion-mode n-channel organic field-effect transistors based on NTCDA», *Solid-State Electr.*, 47, 1855, (2003).

- [5] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell «Improving organic transistor performance with Schottky contacts», *Appl. Phys. Lett.*, 84, 1004, (2004).
- [6] M. C. Hamilton, S. Martin, and J. Kanicki «Organic Polymer Thin-Film Transistor Photosensors», *IEEE Trans. Electron Devices*, 51, 877, (2004).
- [7] C. W. Chu, S.H. Li, C.W. Chen, V. Shrotriya, Y. yang «High-performance organic thin-film transistors with metal oxide/metal bilayer electrode», *Appl. Phys. Lett.*, 86, 193508, (2005).
- [8] C. Kim, K. Bang, I. An, C.J. Kang, D. Jeon «Morphology and ellipsometry study of pentacene films grown on native SiO<sub>2</sub> and glass substrates», *Curr. Appl. Phys.*, 6, 925, (2006).
- [9] A.L. Deman, J. Tardy «Stability of pentacene organic field effect transistors with a low-k polymer/high-k oxide two-layer gate dielectric», *Materials Science and Engineering*, C26, 421, (2006).
- [ 10 ] D. Knipp, R.A Street, A.R. Volkel «Morphology and electronic transport of polycrystalline pentacene thin-film transistors», *Appl. Phys. Lett.*, 82, 22, (2003).
- [11] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, S. R. Forrest «Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors», *Appl. Phys.*, 81, 268, (2002).
- [12] E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natasakou, V. Cimalla and G. Kiriakidis «The influence of deposition parameters on room temperature ozone sensing properties of InOx films», *Sensors and Actuators B*, 80 , 155, (2001).
- [13] Y.-Y. Noh, K. Yase, and D.-Y. Kim «Highly sensitive thin-film organic phototransistors: Effect of wavelength of light source on device performance», *J. Appl. Phys.*, 98, 074505 ,(2005).
- [14] S. Dutta, K. S. Narayan «Photocurrent spectroscopy under depletion mode of transparent polymer field-effect transistors», *Appl. Phys. Lett.*, 87, 193505, (2005).
- [15] P. Cosseddu, A. Bonfigglio A comparison between bottom contact and top contact all organic field effect transistors assembled by soft lithography, *Thin Solid Films*, 515, 7551, (2007).
- [16] I. Kymissis, , C. D. Dimitrakopoulos, and S. Purushothaman «High-performance bottom electrode organic thin-film transistors», *IEEE Trans. Electro. Dev.*, 48,1060, (2001).
- [17] J.-M. Choi, K. Lee, D. K. Hwang, J. H. Kim, S. Im, J. H. Park, and E. Kim «Advantages of NiOx electrode over Au in low-voltage tetracene-based phototransistors», *J. Appl. Phys.*, 100, 116102, (2006).
- [18] T. P. I Saragi, Robert Pudzich, Thomas Fuhrmann, and Josef «Salbecka Organic phototransistor based on intramolecular charge transfer in a bifunctional spiro compound», *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2334, (2004).

- [19] D. Guo, S. Ikeda, K. Saiki, H. Miyazoe and K. Terashima «Effect of annealing on the mobility and morphology of thermally activated pentacene thin film transistors», *J. Appl. Phys.*, 99, 4169, (2006).
- [20] M. Zhu, G. Liang, T. Cui, K. Varahramyan «Temperature and field dependent mobility in pentacene-based thin film transistors», *Sol. Stat. Electr.* 49, 884, (2005).
- [21] G.-W. Kang, K.-M. Park, J.-H. Song, C.H. Lee, D.H. Hwang «The electrical characteristics of pentacene-based organic field-effect transistors with polymer gate insulators», *Curr. Appl. Phys.* 5, 297, (2005).
- [22] E. J. Meijer, D. M. De Leeuw, S. Setayesh, E. Va Veenendaal, B.-H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Sherf, and T. M. Klapwijk «Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters», *Nature*, 2, 678, (2003).
- [23] J. B. Koo, J. H. Lee, C. H. Ku, S. C. Lim, S. H. Kim, J. W. Lim, S. J. Yun, T. Zyung «The effect of channel length on turn-on voltage in pentacene-based thin film transistor», *Synth. Met.*, 156, 633, (2006).
- [24] C.D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, J.M. Shaw, *Science*, 283, 822, (1999).
- [25] R. Bourguiga, M. Mahdouani, S. Mansouri, G. Horowitz, «Extracting parameters from the current-voltage characteristics of polycrystalline octithiophene thin film field-effect transistors», *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 39, 7, (2007).
- [26] P. V. Necliudov, M. S. Shur, D. J. Gundlach, T. N. Jackson «Contact resistance extraction in pentacene thin film transistors», *Solid-State Electr.*, 47, 259, (2003).
- [27] G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, and M. Hajlaoui «The Concept of “Threshold Voltage” in Organic Field-Effect Transistors», *Adv. Mat.*, 10, 923, (1998).
- [28] Y Hu, G Dong, C Liu, L Wang, Y Qiu «Dependency of organic phototransistor properties on the dielectric layers», *Appl. Phys. Lett.*, 89, 072108, (2006).
- [29] D. K. Hwang, M. S. Oh, J. M. Hwang, J. H. Kim, and S. Im «Hysteresis mechanisms of pentacene thin-film transistors with polymer/oxide bilayer gate dielectrics» *Appl. Phys. Lett.*, 92, 013304, (2008).
- [30] A. El Amrani, B. Lucas, A. Moliton «Electrical characterizations of a pentacene-based thin film transistor under optical excitation», *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 41, 19-28, (2008).
- [31] B. Lucas, A. El Amrani, A. Moliton «Organic Thin Film Photo-Transistor Based on Pentacene», *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 485, 213, (2008).
- [32] R.-H. Bube «Photoelectronic properties of semiconductors», Cambridge University press, (1992).

- [33] M.C. Hamilton, J. Kanicki Organic Polymer «Thin-Film Transistor Photosensors», IEEE J. Select. Topics Quantum Electron., 10, 840, (2004).
- [34] Y.-Y. Noh, and D.-Y. Kim «Organic phototransistor based on pentacene as an efficient red light sensor», Sol.-Stat. Electr., 51, 1052, (2007).
- [35] Y.-Y. Noh, K. Yase, D.-Y. Kim «Highly sensitive thin-film organic phototransistors: Effect of wavelength of light source on device performance», J. Appl. Phys. 98, 074505, (2005).
- [36] Y.Y. Noh, J. Ghim, S.J. Kang, K.J. Baeg, D.Y. Kim and K. Yase «Effect of light irradiation on the characteristics of organic field-effect transistors», J Appl Phys 100, 094501, (2006).
- [37] T. Sekitani, Y. Kato, S. Iba, H. Shinaska, and T. Someya «Bending experiment on pentacene field-effect transistors on plastic films», Appl. Phys. Lett., 86, 073511, (2005).
- [38] Y.G. Seol, N.-E. Lee, S.H. Park, J.Y. Bae «Improvement of mechanical and electrical stabilities of flexible organic thin film transistor by using adhesive organic interlayer», Org. Electr., 9, 413, (2008).
- [39] A. Vollmer, H. Weiss, S. Rentenberger, I. Salzmann, J.P. Rabe and N. Koch «The interaction of oxygen and ozone with pentacene», Surf. Sci., 600, 4004, (2006).
- [40] J. Ficker, H. von Seggern, H. Rost, W. Fix, W. Clemens, I. McCulloch «Influence of intensive light exposure on polymer field-effect transistors», Appl. Phys. Lett., 85, 1377, (2004).
- [41] Jeong-M. Choi, D. K. Hwang, J. M. Hwang, J. H. Kim, and S. Im «Ultraviolet-enhanced device properties in pentacene-based thin-film transistors», Appl. Phys. Lett., 90, 113515 (2007).

## **Chapitre IV : Premiers résultats sur les Photocoupleurs « tout organiques »**

- [1] Y.-Y. Noh, K. Yase, and D.-Y. Kim «Highly sensitive thin-film organic phototransistors: Effect of wavelength of light source on device performance», J. Appl. Phys., 98, 074505 ,(2005).
- [2] A. El Amrani, B. Lucas, F. Hijazi, A. Moliton «Visible light effect on the performance of photocouplers/phototransistors based on pentacene», Mat. Sci. Eng. B, 147, 303, (2008).
- [3] B. Brousse «Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique», Thèse soutenue à l'Université de Limoges, Décembre, (2004).

## Bibliographie

---

- [4] R.N. Marks, J.J.M. Halls, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes «The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices», *J. Phys.: Condens. Matter* 6, 1379, (1994).
- [5] A. El Amrani, B. Lucas, A. Moliton «Device based on the coupling of an organic light-emitting diode with a photoconductive material», *Thin Solid Films*, 516, 16261, (2008).
- [ 6 ] P. Taillepierre «Diodes Electroluminescentes organiques : Etudes des Efficacités Lumineuses et du Traitement Ionique des Electrodes pour l'Amélioration du Vieillissement», Thèse soutenue à l'Université de Limoges, Juin, (2006).
- [7] G. Gu, M. G. Kane, and S.-C. Mau «Reversible memory effects and acceptor states in pentacene-based organic thin-film transistors», *J. Appl. Phys.*, 101, 014504, (2007).
- [8] N. Marjanovic, Th.B. Singh, G. Dennler, S. Gunes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, R. Schwodiauer, S. Bauer «Photoresponse of organic field-effect transistors based on conjugated polymer/fullerene blends», *Org. Electr.*, 7, 188, (2006).
- [ 9 ] D. Troadec «Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de diodes électroluminescentes organiques», Thèse soutenue à l'Université de Limoges, Novembre, (2001).
- [10] J. Park, S. Y. Jung, J. Y. Lee, Y. G. Baek «High efficiency in blue organic light-emitting diodes using an anthracene-based emitting material», *Thin Solid Films* 516, 2917, (2008).

# Publications et Communications

## *I.1. Publications internationales dans des revues à comité de lecture :*

- P1 - B. LUCAS, W. RAMMAL, **A. EL AMRANI**, A. MOLITON, I. SEGUY,  
"Elaboration of transparent conductive oxide films for flexible organic electroluminescent devices", SPIE, Vol. 6192, (2006), 276-284.
- P2 - B. LUCAS, **A. EL AMRANI**, A. MOLITON, M. DILHAN,  
"Effect of ZnO film thickness on the performances of organic light emitting diodes", Superlattices and Microstructures, 42, (2007), 357-360.
- P3 - **A. EL AMRANI**, B. LUCAS, A. MOLITON,  
"Device based on the coupling of an organic light emitting diode with a photoconductive material", Thin Solid Films, 516, (2008), 1626-1629.
- P4 - **A. EL AMRANI**, B. LUCAS, F. HIJAZI, A. MOLITON,  
"Visible light effect on the performance of photocouplers/phototransistors based on pentacene", Materials Science and Engineering B, 147, (2008), 303-306.
- P5 - **A. EL AMRANI**, B. LUCAS, A. MOLITON,  
"Electrical characterizations of a pentacene-based thin film transistors under optical excitation", Eur.Phys.J.Appl.Phys, 41 ,(2008), 19-28.
- P6 - B. LUCAS, **A. EL AMRANI**, A. MOLITON,  
"Organic thin film photo-transistors based on pentacene", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 485, (2008), 213-222.
- P7 - B. LUCAS, **A. EL AMRANI**, B. RATIER, A. MOLITON,  
"Ultraviolet light effect on electrical properties of a flexible organic thin film transistor ", acceptée pour publication dans « Thin Solid Films ».

## *I.2. Communications internationales*

- CI 1 - **A. EL AMRANI**, F. HIJAZI, B. LUCAS, A. MOLITON,  
"Performances of a phototransistor based on organic materials", International Conference on Synthetic Metals, ICSM 06, Dublin (Irland), 2006.
- CI 2 - **A. EL AMRANI**, B. LUCAS, B. RATIER, A. MOLITON,  
"Organic phototransistor based on a flexible plastic substrate", The 7th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-7), Angers (France), 2007.
- CI 3 - R. RADBEH, **A. EL AMRANI**, B. RATIER, A. MOLITON, A. PEIGNEY  
"Photocurrent response of oriented or non-oriented double wall carbon nanotubes in a

- poly(3-exylthiophene) matrix”, The 7th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-7), Angers (France), 2007.
- CI 4 - LUCAS Bruno , **A. EL AMRANI**, B. RATIER, A. MOLITON  
 “Characterization of organic phototransistors realized on polyethylene-terephthalate transparent flexible substrates” Symposium I, E-MRS Strasbourg (France), 2007.
- CI 5 - F. MONESTIER, J. -J. SIMON, P. TORCHIO, L. ESCOUBAS, F. FLORY, **A. EL AMRANI**, A. MOLITON, B. RATIER, M. CATHELINAUD, AND C. DEFRANOUX, “Optical optimization of Organic Solar Cells” OPTICAL INTERFERENCE COATINGS, PAPER THC2, TUCSON, ARIZONA, USA-2007.
- CI 6 - **A. EL AMRANI**, B. LUCAS, B. RATIER, A. MOLITON,  
 “ High Photoconductivity Effect of a Polycrystalline Pentacene Associated with Indium Tin Oxide Electrodes” Symposium Q, E-MRS Strasbourg (France), 2008.
- CI 7 - F. HIJAZI, **A. EL AMRANI**, B. LUCAS, B. RATIER, “ Electronic transport and optical properties of transparent conductive oxides”, 2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides, Crète (Grèce) 2008.
- CI 8 - F. HIJAZI, **A. EL AMRANI**, B. LUCAS, B. RATIER, A. MOLITON, “Characterization of charge transport in the pentacene by different methods to determine carrier mobility ”, Symposium O, E-MRS Strasbourg (France), 2008.

### *1.3. Communications nationales*

- CN 1 - W. RAMMAL, **A. EL AMRANI** , B. LUCAS, A. MOLITON,  
 "Elaboration de films d'oxydes transparents et conducteurs obtenus par IBS pour composants optoélectroniques organiques", JPC 05, Journées Polymères conducteurs, Batz sur Mer (France) 2005.
- CN 2 - **A. EL AMRANI**, F. HIJAZI, B. LUCAS, A. MOLITON,  
 "Réalisation et caractérisation d'un photocoupleur organique transparent", Colloque DIEHOR 06, Paris (France) 2006.
- CN 3 - **A. EL AMRANI**, B. LUCAS, A. MOLITON,  
 "Effet d'une sous-couche de ZnO sur les performances électriques des couches d'ITO", Colloque DIEHOR 06, Paris (France) 2006.
- CN 4 - **A. EL AMRANI**, B. LUCAS, B. RATIER, A. MOLITON,  
 “Effet de l'intensité lumineuse sur les caractéristiques d'un transistor organique à base de pentacène”, MNPC 07, Le Grau du Roi (France) 2007.
- CN 5 - **A. EL AMRANI**, F. HIJAZI, B. LUCAS, A. MOLITON,  
 “Performances d'un phototransistor basé sur le pentacène”  
 Journées thématiques des sections électroniques et électroniques du club EEA, ENSIL- Limoges (France), 2008.