

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE de Sciences et Techniques de Limoges

XLIM – Département MINACOM

Thèse N° []

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique

Présentée et soutenue par

Virginie BERNICAL

***LE TRANSISTOR ORGANIQUE TRANSPARENT : MODELISATION ET
PREMIERS ESSAIS AVEC LE PENTACENE***

Thèse dirigée par MM. Thierry TRIGAUD et Jean-Pierre MOLITON

Le 23 Octobre 2008

JURY :

Rapporteurs :

M. Philippe BENECH

Professeur – IMEP-LAHC Grenoble

M. François OLIVIE

Professeur – LAAS Toulouse

Examineurs :

M. Augustin MARTINEZ

Professeur – INSA Toulouse

M. André LAMURE

Professeur – CIRIMAT Toulouse

M. Jean-Pierre MOLITON

Professeur – XLIM Limoges

M. Bernard RATIER

Professeur – XLIM Limoges

M. Thierry TRIGAUD

Maître de conférences – XLIM Limoges

Remerciements

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

Ce travail a été effectué sous la direction de M. Thierry TRIGAUD, Maître de Conférence, et M. Jean-Pierre MOLITON, professeur à l'Université de Limoges, auxquels je tiens à exprimer tout mes remerciements pour leurs aides, leurs expériences et leurs connaissances et je leurs exprime ma sincère reconnaissance.

Je remercie aussi M. Philippe BENECH de l'IMEP-LAHC, Grenoble, et

M. François OLIVIE du LAAS, Toulouse, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

J'exprime mes remerciements aussi à M. Augustin, M. André LAMURE et M. Bernard RATIER d'avoir accepté d'être les examinateurs de ma thèse.

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.

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

Sommaire

Sommaire	7
INTRODUCTION.....	14
Chapitre I	
QUELQUES ELEMENTS DE PHYSIQUE ELECTRONIQUE DU SOLIDE ORGANIQUE. APPLICATION AU PENTACENE.....	21
I-LES DIFFERENTS TYPES DE MATERIAUX ORGANIQUES POUR L'ELECTRONIQUE.....	21
I.1 Classification suivant leur usage.....	21
I.2 Classification suivant la valeur de la conductivité électrique.....	21
II-COMMENT TROUVER DE L'ORDRE DANS LE DESORDRE APPARENT DE LA MATIERE ORGANIQUE ? CONSEQUENCES.....	22
II.1 Possibilité d'existence d'un ordre réel tridimensionnel.....	23
II.2 L'ordre à courte distance par opposition à l'ordre à grande distance.....	23
III-STRUCTURE DE BANDES ELECTRONIQUES ET VBDOS.....	25
III.1 Structure de bandes électroniques.....	25
III.2 La VBDOS.....	27
IV- LE PENTACENE.....	29
IV.1 Réseau de Brillouin et VBDOS.....	29
IV.1.a La molécule isolée.....	29
IV.1.b Les structures cristallines et polymorphes.....	30
IV.2 Le pentacène déposé par évaporation sous vide sur Au et SnS ₂ [39,40].....	34
Chapitre II	
LES SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES POUR TRANSISTOR.....	37
I-LES CHOIX QUE LA NATURE A IMPOSES A L'HOMME AU FIL DES ANS.....	37
III.1 Pour en arriver aux technologies en couches minces.....	37
III.2 Les semiconducteurs organiques de première génération et les premiers transistors organiques.....	38
III.2.1 Les semiconducteurs organiques de première génération.....	38
III.2.2 Comment la structure <i>bottom-contact</i> s'est imposée pour les premiers transistors organiques.....	39
II-APERCU SUR LE TRANSPORT DE CHARGES DANS LES SEMI- CONDUCTEURS ORGANIQUES.....	41
II.1 Le cas particulier du polyacétylène, le transport de charges par solitons.....	41
II.2 Cas général : le transport par états polaroniques, et le dopage des semiconducteurs organiques.....	43
II.2.1 Description générale des états polaroniques.....	43
II.2.2 Les propriétés spécifiques des états polaroniques.....	45
II.2.3 Les états bipolaroniques.....	47
III-LES SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES DE SECONDE GENERATION.....	49
III.1- Le génie chimique et la fonctionnalisation à l'origine de la seconde génération...	49
III.2 Les trois différentes natures de semiconducteurs pour transistors.....	50
IV-REVUE DES PRINCIPALES CLASSES DE SEMICONDUCTEURS USUELS.....	52

IV.1 Les semiconducteurs organiques monocristallins.....	52
IV.2 Les semiconducteurs organiques à petites molécules conductrices en trous	54
IV.2.1 Une vue générale.....	54
IV.2.2 Les acènes	57
IV.2.3 Les semiconducteurs bâtis autour du thiophène	58
IV.2.4 Molécules résultant de l'association de pentacène et de thiophène	60
IV.3 Les polymères conducteurs par trous.....	60
IV 3.1 Les poly(3-substitué thiophène).....	61
IV.3.2 Les polymères construits autour du cycle de la fluorine.....	61
V-LA 3ème GENERATION DE SEMICONDUCTEURS ET DE STRUCTURES.....	62
V.1 Le <i>band engineering</i> pour prises de contact très localisées	62
V.2 Amélioration de l'interface isolant-semiconducteur organique	63
V.3 Les petites molécules et les polymères semiconducteurs <i>n</i>	64
V.3.1 Un bilan critique des semiconducteurs <i>p</i> pour OTFT (Organic Thin Film Transistor)	65
V.3.2 la nécessité du transistor complémentaire type canal <i>n</i>	65
V.4 Les graphènes	67
VI-EN GUISE DE CONCLUSION : POURQUOI LE TRANSISTOR TRANSPARENT AU PENTACENE ?	70

Chapitre III

LES FONDEMENTS DE L'ELECTRONIQUE

DU TRANSISTOR ORGANIQUE.....	71
I-LES TROIS TYPES DE STRUCTURE DU TRANSISTOR ORGANIQUE	71
I.1 Structure du transistor MOS classique.....	71
I.2 Les structures des transistors organiques	73
I.2.1 La structure <i>bottom contact</i>	73
I.2.2 La structure <i>top-contact</i>	74
I.2.3 La structure <i>grille au dessus</i> ou <i>top gun</i>	75
I.3 Vue d'ensemble sur les procédés de fabrication en liaison avec les structures	76
I.3.1 Remarques d'ordre général	76
I.3.2 Les technologies de la microélectronique utilisables en filière organique	77
I.3.3 Les technologies de rupture	77
II-ELEMENTS D'ELECTRONIQUE DU SOLIDE ORGANIQUE NECESSAIRES A LA DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT DU TRANSISTOR.....	77
II.1 Pourquoi le solide organique pose des problèmes à l'électronicien	78
II.2 Vue simplifiée du problème posé par le solide organique.....	79
II.2.1 Les points – clefs de la comparaison avec les milieux cristallins.....	79
II.2.2 Présence d'une bande d'énergie liée à l'existence d'états localisés vus comme défauts dans un milieu organisé ; conditions de IOFFE et REGEL.	80
II.2.3 Structure de bandes dans les milieux amorphes : existence de deux types d'états localisés ; les conditions d'Anderson	81
III-LES PARAMETRES DE L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE : PLASMON, LONGUEUR DE DEBYE, PERMITTIVITE ELECTRIQUE	83
III.1 Le modèle du <i>jellium</i> de Fermi	83
III.2 Les plasmons "rustiques", ou le modèle dit "de Drude" revisité.	83
III.3 Les plasmons dans les milieux organiques, semiconducteurs et isolants [168].....	85
III.4 Longueur de Debye-Hückel	86
III.5 La permittivité électrique relative $\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega)$	87
III.5.1 $\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega)$ comme fonction écran du potentiel électronique local.....	87

III.5.2 La constante diélectrique selon Lindhard [179].	90
IV-UE DE SYNTHÈSE SUR LE TRANSPORT DANS LES SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES	93
Chapitre IV	
LES CONTACTS SOURCE ET DRAIN	
AVEC LE SEMICONDUCTEUR ORGANIQUE	
DANS LE TRANSISTOR ORGANIQUE	97
I- LES CONTACTS ET L'IMPORTANCE DE LA STRUCTURE MIM	97
I.1 La spécificité des interfaces avec les semiconducteurs organiques	97
I.2 Rôle de la structure MIM dans le transistor organique (OTFT)	98
II- THEORIE DE LA JONCTION METAL – SEMICONDUCTEUR ORGANIQUE	99
II.1 Les paramètres de description de la jonction ($\phi_{MS} < 0$), et le phénomène de courbure de bandes	99
II.2 Profondeur x_d de la zone de déplétion dans le semiconducteur	102
II.3 Les approximations de la jonction dans le modèle de Schottky	104
III- THEORIE DU CONTACT OHMIQUE ($\phi_{MS} > 0$) EN ORGANIQUE	106
III.1 Courbure de bandes et phénomène d'accumulation	106
III.2 La différence entre organiques et inorganiques : la valeur de x_a par rapport à L_{Dt}	107
IV- LE PREVISIBLE DANS LES INTERFACES METAL - SEMICONDUCTEUR ORGANIQUE	111
IV.1 Analyse de la situation	111
IV.2 E_{FM} est dans la bande interdite du semiconducteur organique	112
IV.3 E_{FM} est sous la bande HOMO du semiconducteur organique	114
IV.4 Bilan et cas de la polarisation drain - source	115
V- THEORIE DE LA STRUCTURE MIM (SOURCE - SC – DRAIN)	115
V.1 Forme des bandes dans la structure MIM des transistors organiques	116
V.2 Le courant I_Q dans la structure MIM du transistor à $V_{GS}=0$	117
VI- LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ISSUS DE LA LITTERATURE	118
VI.1 Les interfaces du Pentacène	118
VI.2 De la symétrie ou non symétrie des contacts dans une structure MIM	120
VI.3 Les charges parasites dipolaires d'interface Q_f	121
Chapitre V	
FONCTIONNEMENT ET MODELISATION	
DU TRANSISTOR ORGANIQUE	123
I- APERÇU GENERAL DES MODES DE FONCTIONNEMENT D'UN MIS FET	123
I.1 La structure du MIS FET classique	123
I.2 Les différents régimes de fonctionnement d'une capacité MIS classique	124
I.2.1 Les hypothèses de la capacité MIS idéale	124
I.2.2 $V_{GS} = 0$, équivalent au court-circuit des électrodes	125
I.2.3 $V_{GS} < 0$: le régime d'accumulation	125
I.2.4 $V_{GS} > 0$, et $2\phi_f > \phi_s > 0$: le régime de déplétion	126
I.2.5 $V_{GS} \gg 0$, $\phi_s \geq 2\phi_f$; inversion forte et tension de seuil V_{T0}	126
I.3 Pourquoi un MIS FET classique travaille en régime d'inversion forte ?	128
I.4 Les inconvénients du fonctionnement en accumulation des OTFTs	128
I.4.1 Les limites à l'intégration	128
I.4.2 Les bases du fonctionnement des OTFTs ; pourquoi les n OTFTs fonctionnent mal	129

II- THEORIE DE LA CAPACITE MIS REELLE EN REGIME D'ACCUMULATION DANS LES ORGANIQUES	131
II.1. Idéali�t� et r�ealit� ; tension de bandes plates V_{FB}	131
II.1.1 Tension de bandes plates lorsque $\phi_{MS} \neq 0$	131
II.1.2 Tension de bandes plates due à la pr�esence de charges parasites.....	132
II.2 Le champ électrique local dans le semiconducteur fonction de $\phi(x)$	134
II.2.1 La densité de charge $\rho(x)$	134
II.2.2 Intégration générale de l'équation de Poisson	135
II.3 Schéma équivalent de la capacité MIS organique en régime d'accumulation	136
II.3.1 La charge en régime d'accumulation.....	136
II.3.2 Expression générale de la capacité totale C_T de la structure MIS	137
II.3. Calcul de C_a et de l'épaisseur x_a	138
III- MODELISATION ANALYTIQUE DU COURANT DE DRAIN EN REGIME D'ACCUMULATION DE TROUS DANS UN OTFT	141
III.1 Les hypothèses du modèle et la charge par accumulation.....	141
III.1.1 Les hypothèses du calcul ; le modèle du canal long	141
III.1.2 La charge par accumulation	141
III.2 Equation différentielle du courant.....	142
III.3 Le courant de drain I_{DS} en régime linéaire	143
III.4 Le courant de drain en régime de saturation	144
III.5 Les caractéristiques d'un OTFT	145
III.5.1 Caractéristique de transfert.....	145
III.5.2 Caractéristique de sortie	146
III.5.3 Le courant total I_T et l'optimisation du transistor	147
III.5.4 Les mobilités des trous dans le canal	149
Chapitre VI	
METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	
FABRICATION ET CARACTERISATION DE	
TRANSISTORS ORGANIQUES TRANSPARENTS	150
I - LES MATERIAUX UTILISES ET LES CONDITIONS DE DEPOT	150
I-1-Le substrat CR 39	151
I.2-Les matériaux conducteurs	152
I.2.1 L'or	152
I.2.2 L'ITO	153
I.3. Le semi-conducteur.....	154
I.4 Les matériaux isolants.....	155
I.4.1 Le poly-(4-vinylphénol), PVP	155
I.4.2 Le PMMA	156
II- Etude des couches d'ITO déposées par pulvérisation magnétron continue	157
II.1 Transmission optique des couches d'ITO sur CR39 en fonction de la puissance plasma.....	158
II.2 Transmission optique de l'ITO en fonction du pourcentage d'oxygène.	160
II.3 Mesure de la conductivité.....	161
II.3.1 Principe de la mesure.....	161
II.3.2. Conductivité de l'ITO.....	161
II.3 Analyse topologique	163
II.4 Cract�re cristallin des films d'ITO.	164
III –Etude des capacités ITO/Isolant/ITO (MIM)	164
III.1 Mesures des capacités	164

III.2 Spectres en transmission	166
IV Les transistors organiques FABRIQUES.....	166
IV.1 Géométrie.....	166
IV.2 Caractéristiques des transistors, avec contacts en or, fabriqués sur des substrats de verre.....	168
IV.3 Caractéristique d'un transistor, avec contacts en ITO, fabriqué sur un substrat de CR39 (isolant : PVP).....	171
IV.3.1 Caractéristiques électriques.....	171
IV.3.1 Caractéristique optique globale.....	173
CONCLUSION	174
Bibliographie.....	177

Liste des figures XX

INTRODUCTION

A quand l'âge de la maturité pour les dispositifs organiques ?

Si les propriétés semi-conductrices des matériaux organiques sont connues depuis le début des années 60, on ne peut pas dire que leur usage dans des systèmes ou même simplement dans les composants électroniques ou optoélectroniques ait atteint le stade de la production industrielle de grande série, signe d'une maturité certaine. Que la société Eastman Kodak propose à l'achat sur son site internet des barrettes de photodiodes pour écran organique, que la société japonaise Pioneer, sur cette base, ait commercialisé depuis 1997 des autoradios présentant en façade de tels écrans, que CDT (Cambridge Display Technologies) ait signé des accords de licence avec Philips depuis 1992 et encore en 2004 avec Thales Avionics LCD, constituent autant d'indications encourageantes sans cependant être les preuves intangibles de cette maturité. L'installation depuis une petite dizaine d'années par Philips d'une ligne pilote de production de diodes électroluminescentes polymères (PLEDs) à Heerlen, sans l'existence d'un système commercial de distribution, semble indiquer au contraire que les difficultés existent. Jeremy Burroughes, le directeur technique de CDT, s'inquiétait d'ailleurs récemment de ne pouvoir observer que l'existence potentielle, et non réelle, de débouchés commerciaux [1], alors que sur le plan technologique les PLEDs apparaissent vraiment abouties, et très largement compétitives en performances. C'est sans doute que ces critères sont insuffisants dès lors que l'on s'attaque à des marchés existants où d'autres dispositifs équivalents occupent depuis longtemps la place avec succès et ont déjà fait leurs preuves aux yeux du consommateur. La même constatation est vraie dans le secteur du développement des dispositifs photovoltaïques où les filières silicium s'accaparent la part majoritaire du financement. Même s'il est courant de penser que des niches d'exploitation existent pour les systèmes organiques, l'opinion générale est de considérer que les dispositifs organiques doivent offrir autre chose en plus, des fonctionnalités nouvelles, ou des économies en moyens technologiques de production industrielle. C'est ce que la firme coréenne SAMSUNG a réalisé avec sa nouvelle usine d'écrans plats à base de LEDs à petites molécules.

C'est à ce titre que sont apparues des idées de procédés nouveaux de fabrication pour les dispositifs organiques. Toutes visent à supprimer l'usage des salles blanches au niveau de la production, en raison d'un coût prohibitif de construction et surtout de maintenance. Les industriels habituellement proches des matériaux plastiques appréhendent en effet l'introduction onéreuse des technologies en salle blanche, alors que ceux qui en font usage courant ne veulent en aucun cas les polluer par la mise en œuvre de matériaux organiques, étant donné que leur réalisations à base de semi-conducteurs classiques font presque ou pratiquement aussi bien. Que ce soit l'idée d'une fabrication en « tuyau », ou celle de faire appel aux lithographies douces (ou « soft lithographies »), ces deux nouvelles grandes familles de procédés donnent naissance en amont à de nouvelles recherches à caractère fondamental. Le point commun à ces études est de les rapprocher de l'électronique moléculaire, domaine qu'il était jusqu'alors convenu de considérer comme uniquement prospectif. En effet, parmi les objectifs poursuivis en optoélectronique organique, ainsi qu'on

le verra un peu plus loin, se trouve l'abaissement de la consommation entraînant celle des tensions de polarisation, et par voie de conséquence une diminution des épaisseurs des couches mises en jeu, qui dans un grand nombre de cas ne dépassent pas 50 nm. C'est l'épaisseur du semi-conducteur de notre transistor. L'électronique et l'optoélectronique organiques tendent ainsi à diminuer les effets de volume de la matière organique au profit de ceux d'interface, que ce soit entre films organiques eux-mêmes ou aux contacts métal – milieu organique. Il est d'ailleurs symptomatique de constater de ce point de vue qu'un volume entier de la revue *Materialstoday* a été entièrement consacré à l'énergétique de ces interfaces [2]. Un nombre considérable de travaux est désormais engagé à travers le monde, USA, Allemagne et Japon notamment. Des sociétés disposant de capitaux importants, comme *Sandia Corp.*, *Lockheed Martin Comp.*, et l'*US Department of Energy's National Nuclear Security Administration*, ont lancé des programmes communs de recherche dans le domaine.

Comme conséquence essentielle de cette tendance, on notera le creusement du fossé entre la science et les technologies de l'électronique des semi-conducteurs minéraux classiques, au sens large, et celles des milieux organiques. Ainsi se dirige-t-on vers une situation de rupture technologique où les fondeurs qui ne se seront pas investis dans les technologies organiques ne pourront pas espérer une reconversion, même au prix de cessions de licence tant la spécificité du secteur est grande. Si l'âge de maturité de l'électronique et de l'optoélectronique organique n'est pas encore atteint, il approche à grand pas. A titre d'exemple, on examinera dans le paragraphe suivant ce qu'il est possible dès maintenant d'envisager avec la matière organique dans un réseau local de communications.

Exemple d'un réseau local de communication « tout organique ».

L'aperçu donné par le schéma de la figure 1 résume les pièces essentielles d'un tel réseau. Il fournit plus généralement un échantillonnage assez représentatif des composants que l'on peut espérer fabriquer en matériau organique.

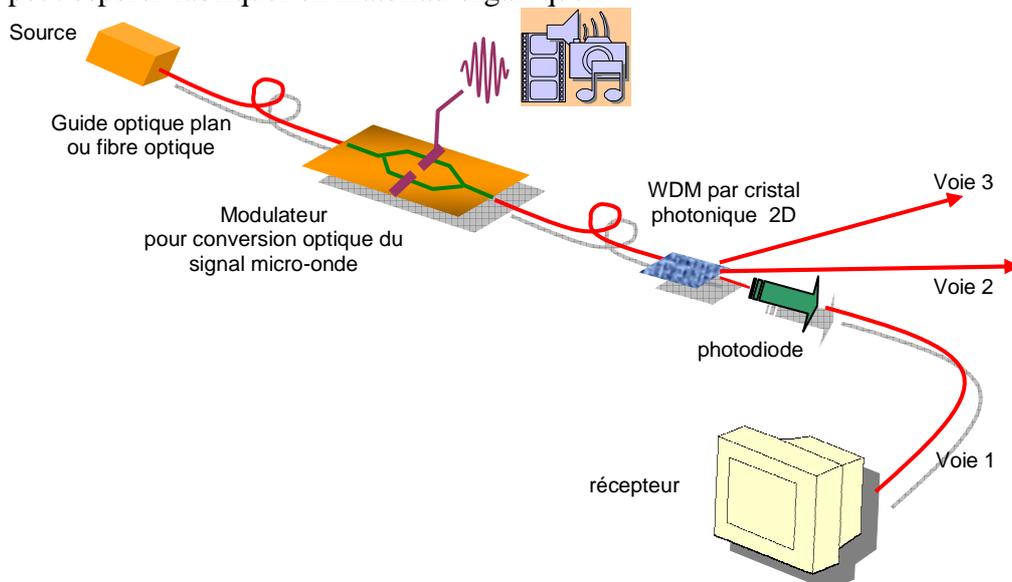


figure 1 : Schéma d'un réseau de communications rassemblant les dispositifs essentiels, qui sont tous fabricables par des procédés à base de matière organique.

Il est clair que ce réseau est de type communication optique, et c'est une des forces des filières organiques. On sait bien en effet que les besoins en quantité d'informations

transportées nécessitent des fréquences de signaux de plus en plus élevées et des largeurs de bande passante toujours de plus en plus grandes. Les vitesses de communication et la précision de synchronisation des signaux nécessaires font que les circuits électroniques en semi-conducteurs classiques, silicium, GaAs, InSb, InP ou tout autre composé III-V, éprouvent des difficultés à évacuer la puissance dissipée. A titre d'exemple, on envisage d'enfermer ces circuits dans des baies réfrigérées à -40°C . C'est la raison pour laquelle les photons sont de plus en plus préférés aux électrons. De ce point de vue, les milieux organiques se présentent comme des candidats de choix, puisqu'ils sont très souvent transparents à la lumière, tout au moins dans le visible. Pour les longueurs d'onde retenues pour les télécommunications, $1,3\ \mu\text{m}$ et $1,55\ \mu\text{m}$, il faut être par contre attentif dans le choix du milieu organique envisagé, étant donné que ces longueurs d'onde peuvent se situer dans un des domaines d'absorption des fréquences de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$, et que la liaison C-H est à la base de la matière organique. A titre d'exemple, le fondamental de cette vibration dans le PMMA est à $3,3\ \mu\text{m}$. Envisageons maintenant successivement chacun des éléments constituant le réseau et les potentialités de la voie organique.

Les sources organiques de lumière existent déjà, et sont même assez répandues, ce sont les diodes organiques électroluminescentes (OLEDs); elles constituent une des plus belles réalisations de la voie organique. Le laser tout organique pompé électriquement n'est pas encore envisageable dans l'immédiat. Sa réalisation se heurte à deux obstacles :

- 1- Une absorption du signal au niveau des électrodes de pompe,
- 2- Une auto absorption de l'onde par les bandes polaroniques elles-mêmes (les polarons étant les quasi-particules de transfert du signal électrique dans la couche luminescente de la diode).

L'amplification laser ne peut ainsi pas se produire.

Cependant des microcavités lasers pompées optiquement ont déjà été fabriquées ou sont en cours d'étude avancée. On rencontre en gros trois types de technologie :

-les microcavités constituées de deux réflecteurs, dont un au moins est filtrant, en général un réflecteur de Bragg. Le réseau de Bragg est souvent photo inscrit dans le plan du guide comme dans un laser DFB (Distributed Feedback Laser); les longueurs d'onde actuelles d'émission sont respectivement de : $604\ \text{nm}$ [3] et $609\ \text{nm}$ [4].

-les microcavités à mode de galerie constituées d'une cavité en anneaux ($60\ \mu\text{m}$ de diamètre) de polymère dopé le long d'une fibre. L'émission peut être en géométrie transverse ou longitudinale en régime multimode ou monomode. Pour l'instant, l'onde de pompe se situe à $532\ \text{nm}$ [4].

-les microcavités planaires, plus délicates à fabriquer, qui s'interprètent également en mode de galerie, avec des géométries toriques ou granulaires [4].

Le milieu amplificateur placé dans la cavité est en général un polymère dopé, par exemple au DCM (4-dicyanméthylène-2-méthyl-6-4H-pyrane) [3]. Mais bien d'autres existent [16]. Des seuils de densité d'énergie de $400\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ avec des gains efficaces au seuil de $250\ \text{cm}^{-1}$ ont pu être obtenus dans le premier cas de structure, le plus simple à réaliser [3].

Le modulateur du signal électrique adopte jusqu'alors la structure d'un interféromètre de type Mach-Zehnder, en mettant en œuvre une structure planaire optiquement non linéaire, selon le schéma de la figure 2. Le signal électrique module par effet électro-optique l'indice d'un des 2 bras de l'interféromètre sur la longueur des électrodes, alors que l'autre branche sert de référence.

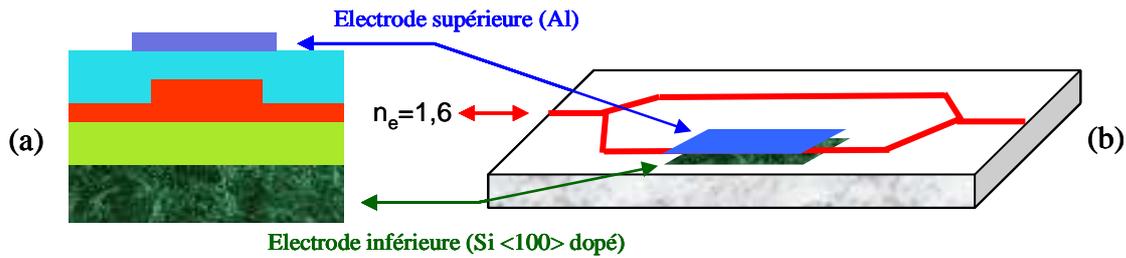


figure 2 : Schéma en coupe de la zone active par effet électro-optique (a) d'un modulateur type Mach-Zehnder (b). Le polymère non linéaire est représenté en rouge ; il est entouré d'une couche tampon supérieure (bleu cyan) et inférieure (vert clair) dont les indices sont légèrement inférieurs. On s'arrange pour que les géométries produisent dans la zone active un champ électrique aussi homogène que possible, et soient compatibles avec les conditions de guidages.

Le paramètre critique est la tension de retournement V_π pour laquelle le signal ayant transité par le bras actif est déphasé de π par rapport à celui passé par le bras de référence. Son

expression est donnée par : $V_\pi = \frac{\lambda \cdot d}{n_e^2 \cdot r_{33} \cdot L}$ où λ est la longueur d'onde du signal, d la distance

entre électrodes, L la longueur des électrodes, n_e l'indice effectif du milieu électro-optique, et r_{33} le coefficient électro-optique. C'est à ce niveau qu'on rencontre une des difficultés par rapport à laquelle des progrès sont nécessaires. Les valeurs de V_π sont en effet en général trop élevées pour des longueurs de bras de l'ordre de grandeur d'une microstructure. A titre d'exemple, avec un groupement chromophore de DR1 mélangé à un polyimide fluoré (6FDA-ODA) pour lequel $r_{33}=10$ pm/V, une longueur $L=1,8$ cm est nécessaire avec un $V_\pi=180$ V [5]. Récemment ont été synthétisés des matériaux organiques dont le r_{33} dépasse 180 pm/V ; mais ce ne sont que des spécimens de laboratoire de chimie produits en trop petite quantité pour envisager la production d'un composant [6].

Une autre difficulté réside dans l'efficacité de modulation des électrodes le long du bras du modulateur. Plusieurs possibilités sont offertes ; quelle que soit la méthode choisie, l'idéal consiste à trouver un milieu organique électro-optique dont la permittivité électrique à la fréquence micro-onde soit très inférieure à celle de la fréquence optique de manière à obtenir pour les deux fréquences des vitesses de phase sensiblement équivalentes [7]. Cet accord d'indice est difficile à réaliser, sans parler des complications causées par la mesure elle-même des permittivités électriques dans la gamme souhaitée [20 - 200] GHz, pour laquelle des études sont encore indispensables.

Les fibres optiques organiques existent depuis une quinzaine d'année et sont en usage courant partout où de faibles rayons de courbure s'imposent et excluent la fibre classique SiO_2 . En raison de l'atténuation résultant des effets d'absorption signalés précédemment, des longueurs supérieures à 40 m ne sont pas envisageables. Dans le même ordre d'idées, des *guides plans* sont faisables facilement par des procédés secs de gravure, tels que la gravure classique RIE (Reactive Ion Etching) [8] ou d'autres [9], dont les faisceaux d'ions focalisés qui permettent d'obtenir des flancs lisses limitant les pertes optiques [10]. PMMA, CR39 et les dérivés poly(amido-imides) se révèlent dans ce cas les meilleurs candidats comme matériaux.

La démodulation et le tri en longueurs d'ondes sont envisageables par le procédé WDM (Wavelength Division Multiplexing) en utilisant à la source une modulation en longueur d'onde. La puissance de traitement optique de l'information de cette méthode est en effet séduisant ; rappelons simplement à cet effet qu'une modulation à 250 GHz à la longueur

de 1,55 μm permet de passer théoriquement 10 canaux séparés de seulement 2 nm, avec par conséquent une largeur de bande passante de 20 nm.

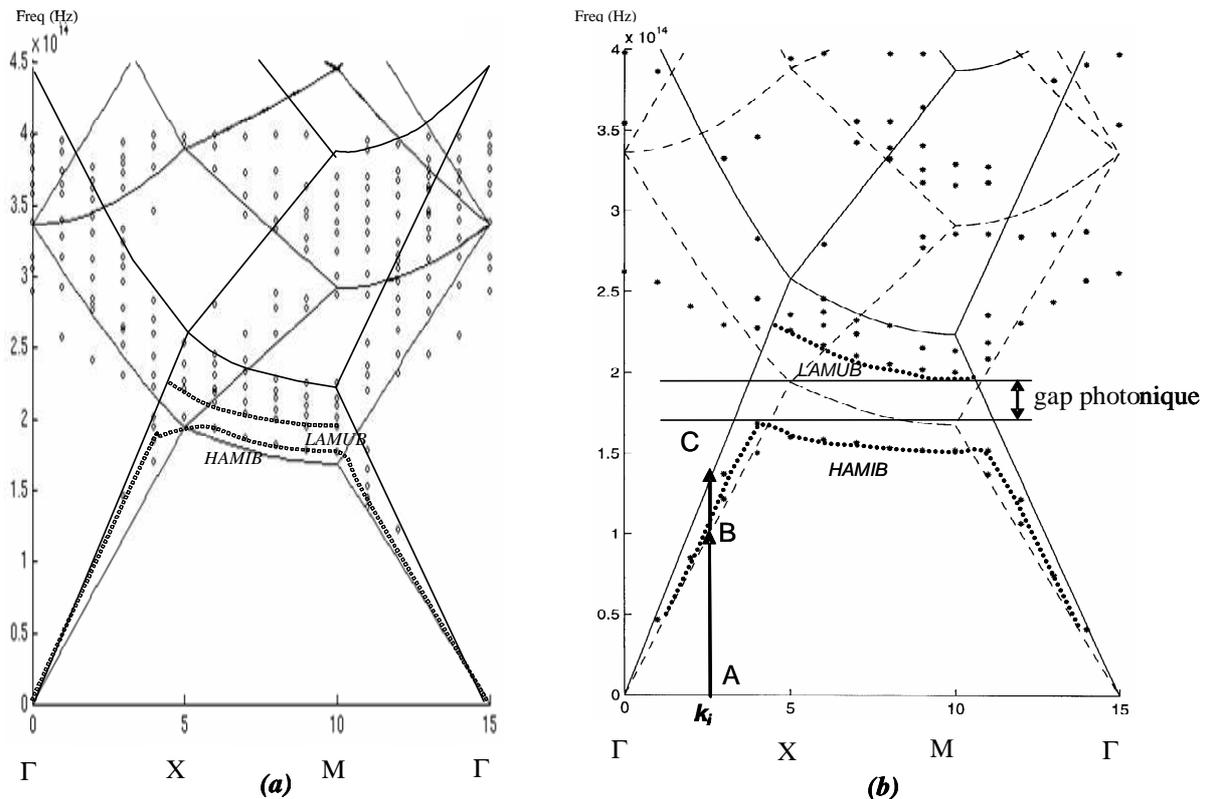
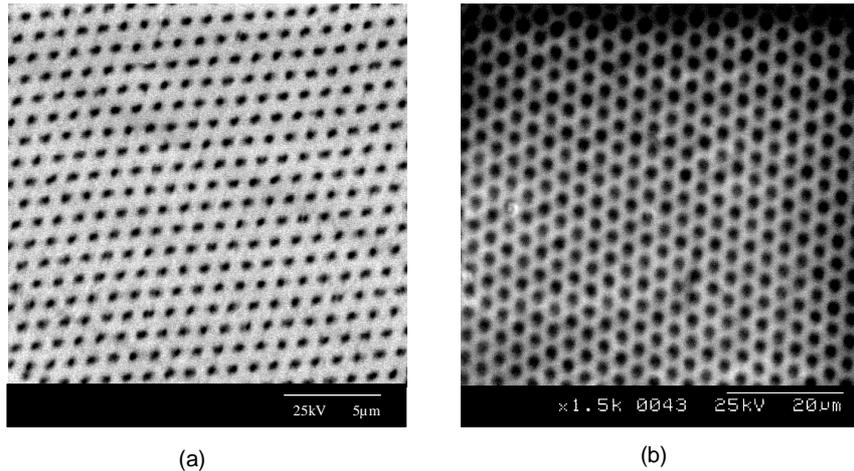


figure 3 : Structures de bande d'un réseau triangulaire en polarisation TE (a) et TM (b). Une bande interdite existe dans les deux types de polarisations, mais est bien plus étroite en polarisation TE qu'en TM. Pour le vecteur d'onde k_i , les longueurs d'onde comprises entre A et B se propagent dans le substrat, entre B et C dans le matériau organique structuré, et au dessus de C dans le substrat.

Une façon astucieuse d'y parvenir est de mettre en œuvre un cristal photonique 2D directement gravé sur le guide plan. La difficulté résulte dans la gravure de ce réseau ; des dimensions sub-microniques sont en effet nécessaires. La figure 3 représente la première zone de Brillouin de tels réseaux. On remarque la présence d'une bande interdite qui a été calculée autour de 1,55 μm . Sa largeur vaut en gros la moitié de la période du réseau ; mais elle est très largement affectée par les conditions de polarisation et le groupe de symétrie du réseau. Un procédé pratique en R&D de fabrication de ces réseaux est la gravure sélective par faisceau d'ions focalisé (FIB) figure [4] [11].

En WDM, les longueurs d'onde appartenant à la bande interdite du BIPO (Bande Interdite Photonique Organique) placée sur le guide optique polymère sont interdites à la propagation. Elles sont alors réfléchies vers les abonnés dont les adresses correspondent à ces longueurs d'ondes, et cela sans consommation d'énergie.

La photodiode de détection s'apparente au plan de la réalisation aux jonctions classiques qui ont été les premières réalisations effectuées en matériau organique [13-15]. Des perfectionnements sont sans doute nécessaires pour affiner les temps de commutation, mais il n'existe pas a priori à notre connaissance de difficultés majeures à ce niveau. Ce type de composant devrait en outre bénéficier des progrès technologiques effectués dans le secteur du photovoltaïque, et des LEDs.



*figure 4 : Réseaux triangulaires gravés dans le CR39 par FIB,
: vue en microscopie ionique à balayage d'un réseau à la période de 2 μm , de trous de 400 nm de diamètre et une profondeur de l'ordre 200 nm.
:vue au MEB, après une préparation spéciale d'un réseau d'une période de 5 μm , de trous de diamètre 1,2 μm pour une profondeur de gravure de 400 nm.*

Les écrans de réception font partie des réalisations les plus en pointe de l'électronique organique. *La page électronique souple* a fait la une de plus d'un éditorial dans la presse, même non scientifique. La spécificité des matériaux organiques par rapport aux minéraux est en effet d'être flexibles et, par là, de pouvoir se prêter à un emploi nomade. Un grand nombre de sociétés, parmi lesquelles citons sans avoir la prétention d'être exhaustif, *Kodak, Epson, Seiko, Agfa, Pioneer, Philips, Sharp, CDT, Canon, Osram/Siemens-Infineon, DAI Nippon Printing, Universak Display Corp.*, ont toutes développé des écrans organiques, fonctionnant sur la base de composants variés, dont le type majoritaire reste la diode électroluminescente. Il n'en reste pas moins vrai que pour actionner ces dispositifs d'affichage, il est fait appel dans la plupart des cas à des TFT en silicium amorphe. On touche là une des faiblesses de la voie organique ; le transistor organique n'est pas particulièrement performant au plan des vitesses de commutation et de la puissance dissipée. La commande d'un pixel ne nécessite toutefois pas une grande rapidité, et il n'est pas absurde par ailleurs d'envisager un transistor organique transparent. C'est dans ce sens que sont orientées les études actuelles sur les transistors organiques, et c'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail.

En guise de conclusion à cette introduction, et avant d'aborder le corps du sujet, signalons que le transistor organique souple et transparent présente un intérêt supplémentaire dans un autre type d'application, celui des étiquettes d'identification, dites RFID (Radio-Frequency Identification ou encore bar code). En effet, les RFID actuels souffrent de deux défauts majeurs :

- elles ne sont pas transparentes
- elles sont rigides.

Ce sont deux inconvénients dans leur usage en tant qu'implant humain destiné à contenir l'ensemble des codes secrets d'un usager classique (code d'entrée, de carte de crédit, de démarrage de son véhicule, etc...). Leur visibilité est en effet susceptible de susciter des convoitises d'une part. D'autre part, leur rigidité (une RFID pour un implant se présente actuellement sous la forme d'un bâtonnet de 11 mm et 1 mm de diamètre) peut être à l'origine d'un effet de rejet [16].

Le caractère invisible et la matière organique d'un OTFT peuvent contourner ces deux difficultés, pourvu que l'on sache le fabriquer dans des conditions de bas coût par la suite.

Notre étude se contentera plus modestement de montrer qu'il est effectivement possible de fabriquer sur substrat organique un transistor transparent à semi-conducteur lui-même organique.

QUELQUES ELEMENTS DE PHYSIQUE ELECTRONIQUE DU SOLIDE ORGANIQUE. APPLICATION AU PENTACENE

I-LES DIFFERENTS TYPES DE MATERIAUX ORGANIQUES POUR L'ELECTRONIQUE

Il n'est pas dans notre intention d'effectuer une présentation exhaustive [17] qui n'aurait pas sa place ici, mais simplement de clarifier la situation en rappelant quelques propriétés de base, et en citant les éléments de vocabulaire. Les milieux organiques peuvent être répertoriés suivant plusieurs modes de classement, par exemple suivant leurs usages, ou suivant leur conductivité électrique.

I.1 Classification suivant leur usage, il est possible de distinguer :

- les composites*, maintenant abandonnés en micro et nanotechnologies,
- les petites molécules*, telles que Alq_x , mises en œuvre essentiellement dans les LEDs,
- les oligomères*, molécules à petits nombre de monomères (<quelques centaines) dans les LEDs, et les transistors,
- les polymères*, parmi lesquels on différencie :
 - les polymères classiques* qui peuvent être utilisés en tant qu'isolant, comme guides optiques, ou en connectique après avoir été rendus conducteurs par bombardement ionique [18, 19],
 - les polymères conjugués* (polymère présentant en alternance une simple et une double liaison), qu'on rencontre dans les LEDs, les transistors, et les cellules photovoltaïques. Ils sont souvent appelés improprement « polymères conducteurs », objets du prix Nobel de chimie de l'année 2000 (Alan Mac Diarmid, Alan Heeger, et Hideki Shirakawa) [20,21],
 - les polymères non-linéaires optiques*, que l'on rencontre dans les modulateurs électro-optiques, et les lasers.
- les organisations supra-moléculaires*, qui sont constituées de molécules spatialement ordonnées par la maîtrise des énergies de surface.
- les monocristaux organiques*, dont l'existence et l'utilisation remontent à une petite dizaine d'années, notamment pour la fabrication de transistors [22]. Malheureusement le taux de réussite est faible (1/14). Ces matériaux présentent cependant actuellement un regain d'intérêt au plan académique pour estimer les performances ultimes réalisables par la matière organique dans un composant [23].

I.2 Classification suivant la valeur de la conductivité électrique

En référence aux matériaux classiques, l'échelle de la figure [I-1] livre des indications intéressantes qui appellent en même temps quelques commentaires.

Si le polyacétylène dopé à l'iode atteint la conductivité du cuivre, et mérite l'appellation de « métal organique », non seulement en référence à cette valeur de la conductivité, mais également par rapport au mode de conduction qui est dans le polyacétylène en général effectivement de nature semblable à celle des métaux [24], ce matériau n'est pas stable à l'air libre. Comme la plupart des polymères conjugués, il s'oxyde dans cette situation et perd ses propriétés métalliques.

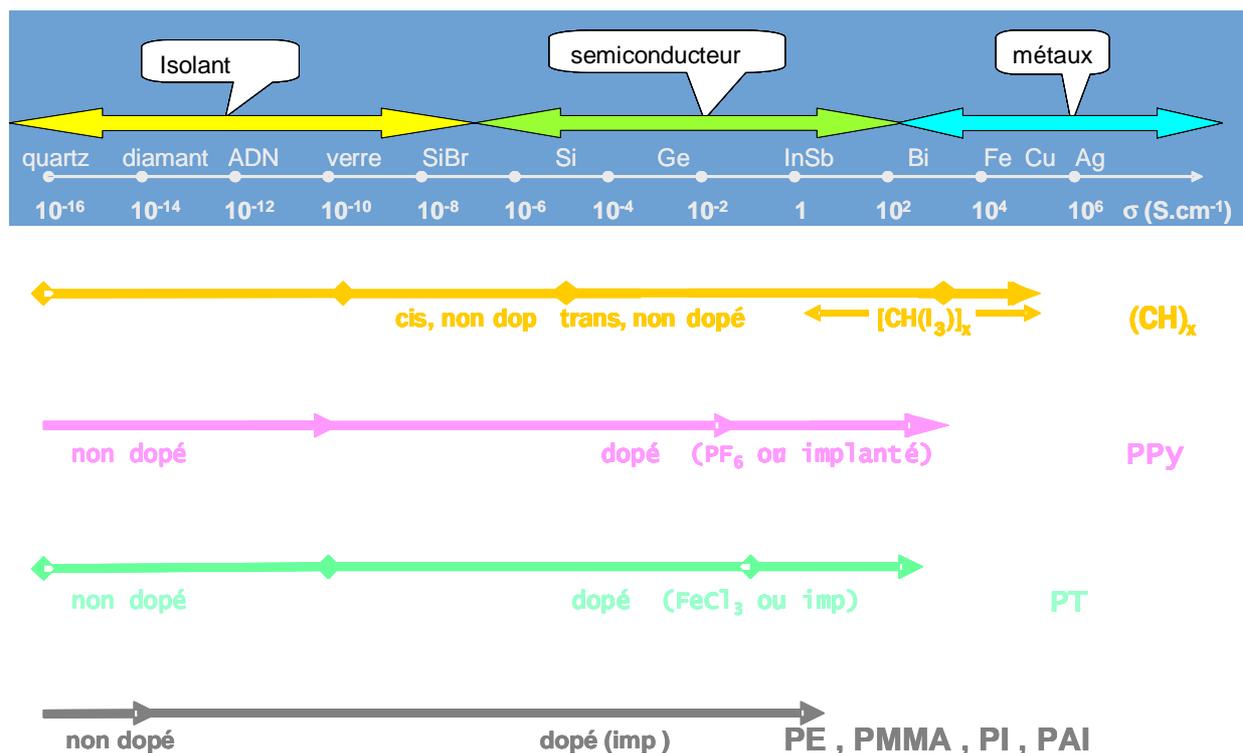


Figure [I-1]: Echelle et domaines de variation de la conductivité du polyacétylène $(CH)_x$, du polypyrrole (PPy), du polythiophène (PT), du polyéthylène (PE), du poly(métacrylate de méthyle) (PMMA), des polyimides (PI), et poly(amido-imides) (PAI) ; imp : implantation ionique.

Sa conductivité non seulement chute alors à une valeur inférieure au $S.cm^{-1}$, dépendant de son degré d'oxydation, mais aussi change de mécanisme en passant du type courant de dérive (souvent dit « drift ») au modèle par saut (« Hopping »). Ce dernier est dans les conditions normales le mode de conduction de la plupart des polymères. C'est la raison pour laquelle les mobilités des porteurs y sont toujours faibles, inférieures au $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, soit en gros au moins 1000 fois plus petites que celle du silicium. Par nature même, il ne faut donc pas s'attendre à pouvoir obtenir des composants rapides avec les milieux organiques.

II-COMMENT TROUVER DE L'ORDRE DANS LE DESORDRE APPARENT DE LA MATIERE ORGANIQUE ? CONSEQUENCES.

Les milieux organiques sont connus pour être de nature amorphe et présenter une organisation structurale désordonnée. Le schéma de la figure [I-2] illustre le cas le plus général d'agencement spatial de molécules organiques ; il attire une succession de remarques.

II.1 Possibilité d'existence d'un ordre réel tridimensionnel

La première est qu'il est possible de trouver des régions de l'espace localement ordonnées parmi l'enchevêtrement des molécules polymères. Il est même possible, ainsi que le montre la figure [I-3] de trouver des organisations supramoléculaires très sophistiquées. Parmi le fatras de la vue AFM, se distinguent des poutres d'oligomères constituées de plusieurs fibrilles parallèles entre elles, dans lesquelles les molécules d'oligothiophène de 6,76 nm de long sont ordonnées perpendiculairement à la longueur de la poutre. Un des objectifs actuels est d'essayer de maîtriser la localisation de ces poutres pour obtenir de la matière ordonnée.

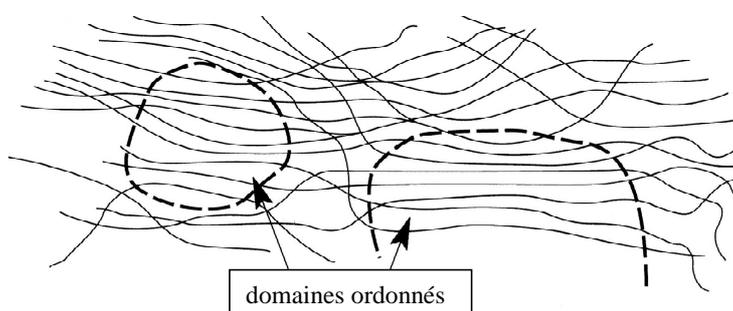


Figure [I-2] : Domaines de l'espace spatialement ordonnés dans un milieu globalement désordonné.

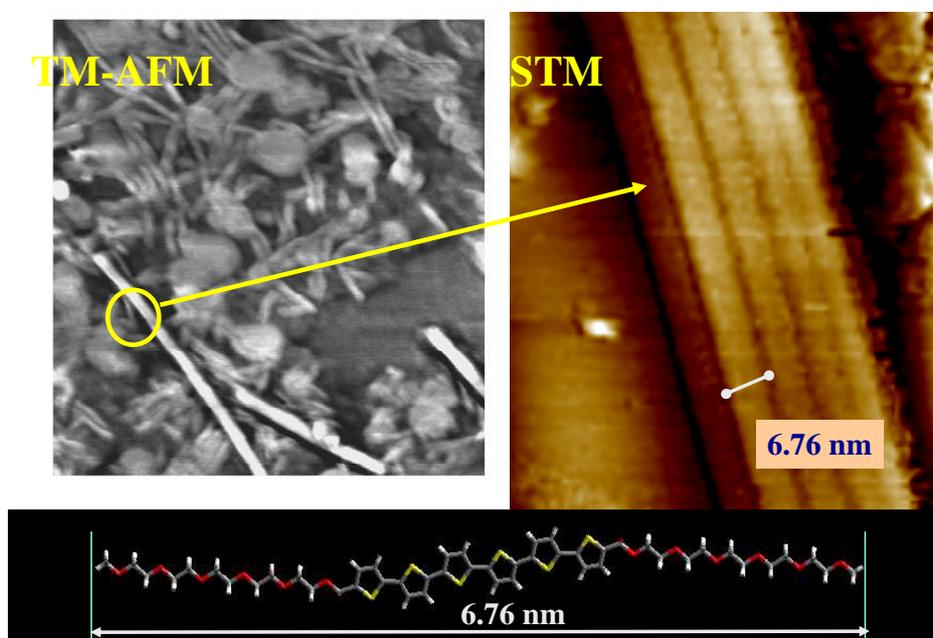


Figure [I-3] : Organisation supramoléculaire d'oligothiophènes (R. Lazzaroni, Univ. De Mons)

II.2 L'ordre à courte distance par opposition à l'ordre à grande distance

- La seconde remarque est qu'en termes de physique du solide il n'existe pas d'ordre à grande distance en trois dimensions en règle générale dans les matériaux organiques. Très longtemps, il en été conclu que la méthode de Bloch de recherche des fonctions d'onde électroniques qui exige un milieu périodique de dimension infinie était inapplicable, et que par conséquent de tels milieux ne pouvaient pas présenter de structure de bandes d'énergie électroniques. Il n'y a pas plus bel exemple d'erreur scientifique de raisonnement. La première partie de cette phrase est une affirmation qui va se révéler fausse, quant à la seconde elle constitue simplement un sophisme (l'outil de description n'est peut-être pas le bon).

- Montrons qu'il est effectivement possible de trouver un ordre en introduisant une notion nouvelle, celle d'ordre à courte distance. Considérons dans ce but la figure [I-4], qui représente le cas d'un oligomère à 15 monomères.

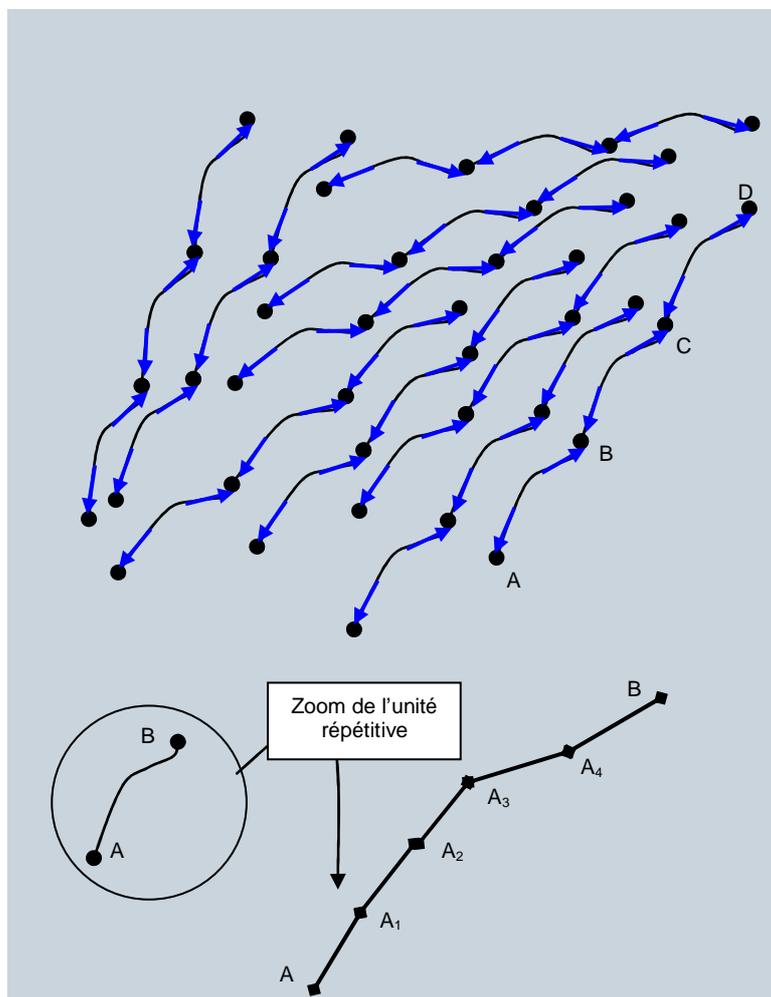


Figure [I-4]: Le monomère AB, représenté dans la bulle, est en fait constitué de 5 molécules mères AA_1 , A_1A_2 , A_2A_3 , A_3A_4 , et A_4B , toutes identiques entre elles, mais ne se présentant pas avec les mêmes orientations spatiales. Ensuite, 3 monomères identiques AB, BC, et CD sont greffés entre eux pour constituer l'oligomères AD à 15 mères. Chacune des chaînes de type AB peut alors présenter des orientations diverses dans l'espace, offrant l'image d'un milieu apparemment désorganisé.

Ainsi quoique la partie supérieure de la figure [I-4] soit la représentation d'un milieu désorganisé, il n'en reste pas moins vrai que l'on peut observer le long de l'oligomère AD à 15 mères, une période à une dimension, dont la longueur est celle du motif répétitif AB,

différent du monomère AA_1 ; c'est l'ordre à courte distance, par opposition à l'ordre à grande distance des semi-conducteurs classiques. Cette notion d'ordre à courte distance ne pourrait qu'être qu'une finesse intellectuelle sans finalité s'il ne s'y greffait pas des considérations énergétiques au niveau des liaisons chimiques. Les forces intramoléculaires représentées par les flèches bleues de la figure [I-4] sont de type coulombien. Les forces intermoléculaires, si elles sont bien également de type coulombien ont des amplitudes très faibles, ne dépassant pas celles du type de Van der Waals, donc très inférieures aux forces intramoléculaires. Au plan énergétique, on a donc le droit de considérer l'assemblée des oligomères AD de la figure [I-4] comme autant de systèmes à une dimension énergétiquement indépendants dans l'espace à trois dimensions.

- La conséquence est qu'il est possible d'appliquer à l'oligomère AD la méthode des fonctions de Bloch, puisque c'est un système périodique à une dimension.

III-STRUCTURE DE BANDES ELECTRONIQUES ET VBDOS

III.1 Structure de bandes électroniques

Du résultat précédent, si on peut comprendre que l'usage des fonctions de Bloch est possible, il est toutefois nécessaire de tempérer l'enthousiasme qui viserait, pour calculer une structure de bande en milieu organique, à simplement copier ce qui est connu dans les métaux et les semi-conducteurs minéraux. Rappelons en effet que la permittivité électrique d'un polymère est toujours supérieure à celle d'un métal. Or on sait que cette permittivité constitue la fonction écran du potentiel local agissant sur les électrons du milieu (cf. Chap.III, §.III.5) [25]. Il en résulte que la portée du potentiel électrique est beaucoup plus faible dans les milieux organiques que dans les métaux ou les semi-conducteurs minéraux. Aussi parle-t-on pour les électrons d'*états localisés* en milieu organique par opposition à la notion d'*états délocalisés* dans les métaux ou les semi-conducteurs minéraux. Ces deux notions sont équivalentes en termes de chimie à celles de *liaison forte* et respectivement de *liaison faible*. Les fonctions de Bloch, qui décrivent habituellement les orbitales électroniques et qui sont des ondes planes modulées en amplitude d'étendue infinie, devront subir des modifications pour devenir localisées dans la matière organique, on les appelle *fonctions de Wannier*. Compte tenu de cette modification, il est alors possible de mettre en œuvre la méthode HFS (Hartree-Fock-Slater) pour calculer la structure de bande $E(\vec{k})$, \vec{k} étant le vecteur d'onde. Le problème, bien évidemment, fait intervenir plus de trois corps puisque, par exemple, un simple oligomère contient plusieurs centaines d'électrons. Sa complexité dépasse les limites rigoureuses d'approximation du physicien. Aussi est-ce grâce à la mise en œuvre de méthodes plus globales, propres au spécialiste de chimie quantique, que le calcul peut aboutir [26]. La figure [I-5] illustre les résultats dans le cas du PMMA (polyméthacrylate de méthyle).

Les niveaux profonds occupés de la bande de valence, situés au dessus de -30 eV, ne sont pas représentés, parce qu'en général inintéressants pour l'électronique et l'optoélectronique. Le sommet de la bande de valence occupé par les orbitales π est désigné sous le terme de bande HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ; il est placé dans le PMMA à -9,69 eV, alors que la bande inoccupée la plus basse, appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est constituée d'une orbitale antiliante π^* placée à -4,19 eV [27]. La largeur de bande interdite $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} = 5,5$ eV montre que le PMMA est un isolant. Par contre, la structure de bande du PPP (poly[para-phénylène]) (figure[I-6]) fait

apparaître une largeur de bande interdite de seulement 2,85 eV, indiquant que ce polymère à structure conjuguée, a un comportement de semi-conducteur [28].

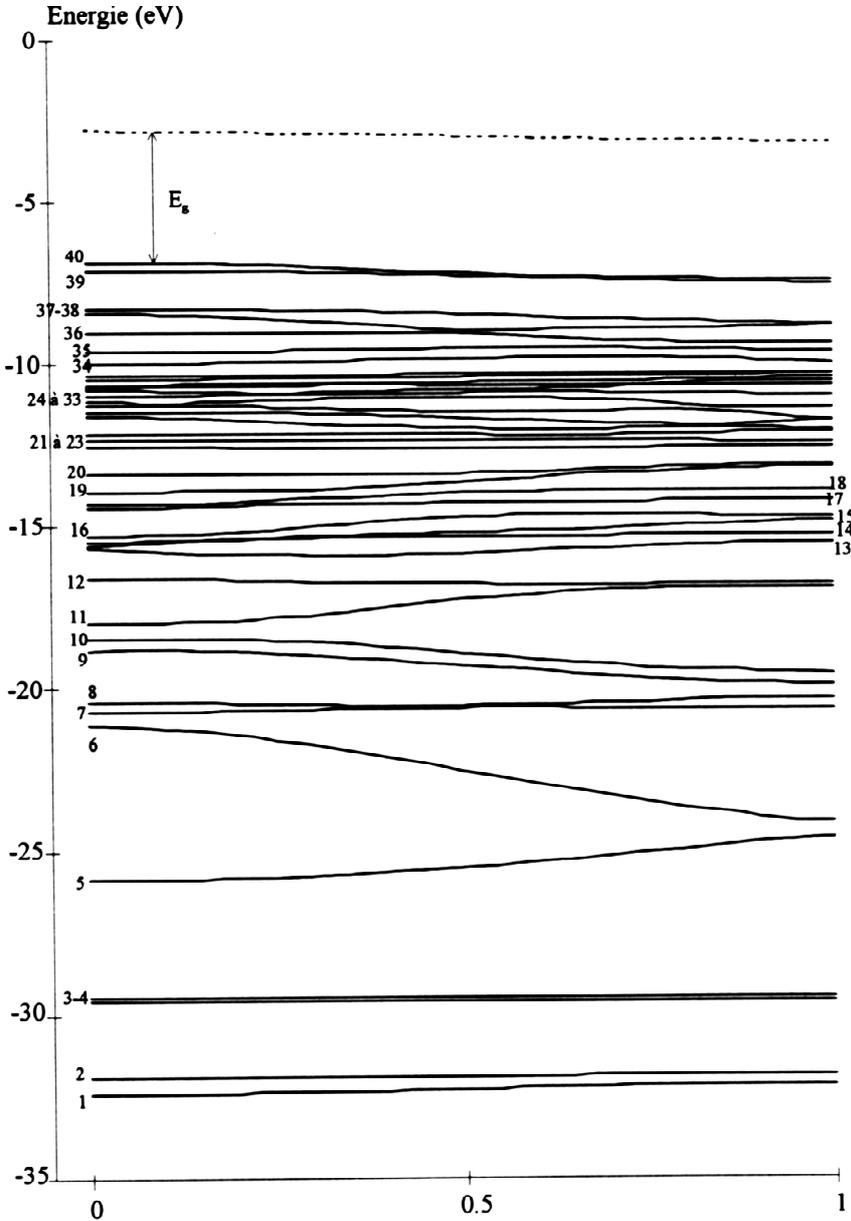
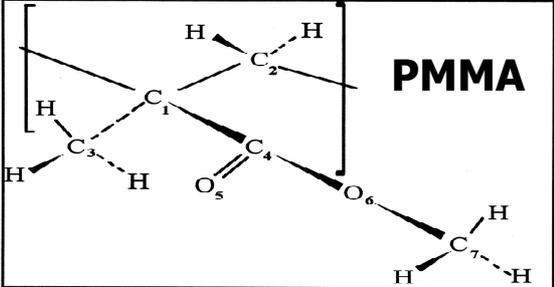


Figure [I-5] : Première zone de Brillouin du PMMA. Le niveau de Fermi est placé exactement au milieu de la bande interdite E_g définie par le domaine compris entre le niveau HOMO et le niveau LUMO : $E_g=5,5$ eV.

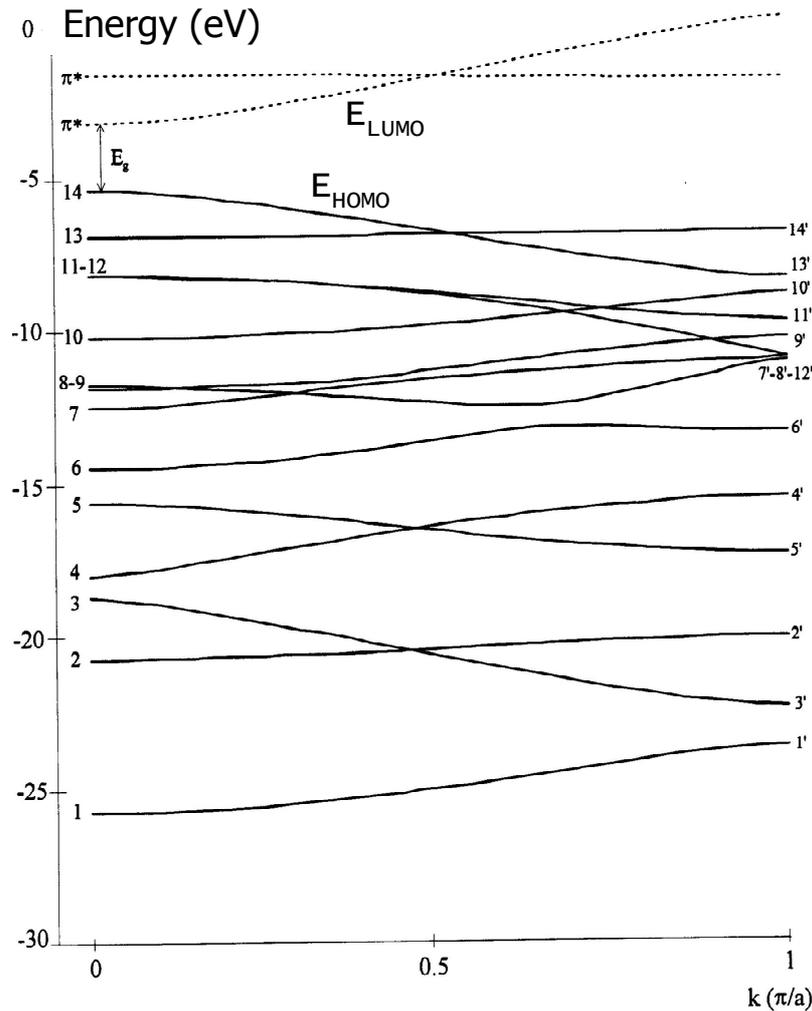


Figure [I-6] : Structure de bande du PPP. La bande HOMO est placée à $-7,57$ eV, et la bande LUMO à $-4,71$ eV, définissant une bande interdite $E_g=E_{LUMO}-E_{HOMO}=2,85$ eV [28].

III.2 La VBDOS

La densité des états d'énergie électroniques dans la bande de valence (VBDOS, pour Valences Band Density Of States) est une représentation équivalente à celle de la première zone de Brillouin. Elle présente l'avantage de donner plus directement une indication sur la population électronique en fonction de l'énergie puisque c'est une densité d'états double, par unité de volume, et par unité d'énergie. En 3 dimensions, elle s'exprime donc en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$. Mathématiquement, elle se déduit de la représentation $E(\mathbf{k})$ par une simple opération de dérivation à des coefficients de proportionnalité près, à une dimension :

$$D(E) = n \frac{\pi}{a} \frac{\partial k}{\partial E}(E) = n \frac{\pi}{a} \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial k}(E) \right)} \quad \text{équation (I-1)}$$

où a est la longueur du motif répétitif dans la molécule, n la densité volumique en électrons, et \vec{k} le vecteur d'onde. La figure [I-7] illustre le cas du PMMA et montre l'intérêt de la

représentation en VBDOS, puisqu'il est possible d'attribuer une bande à chaque type de liaison chimique.

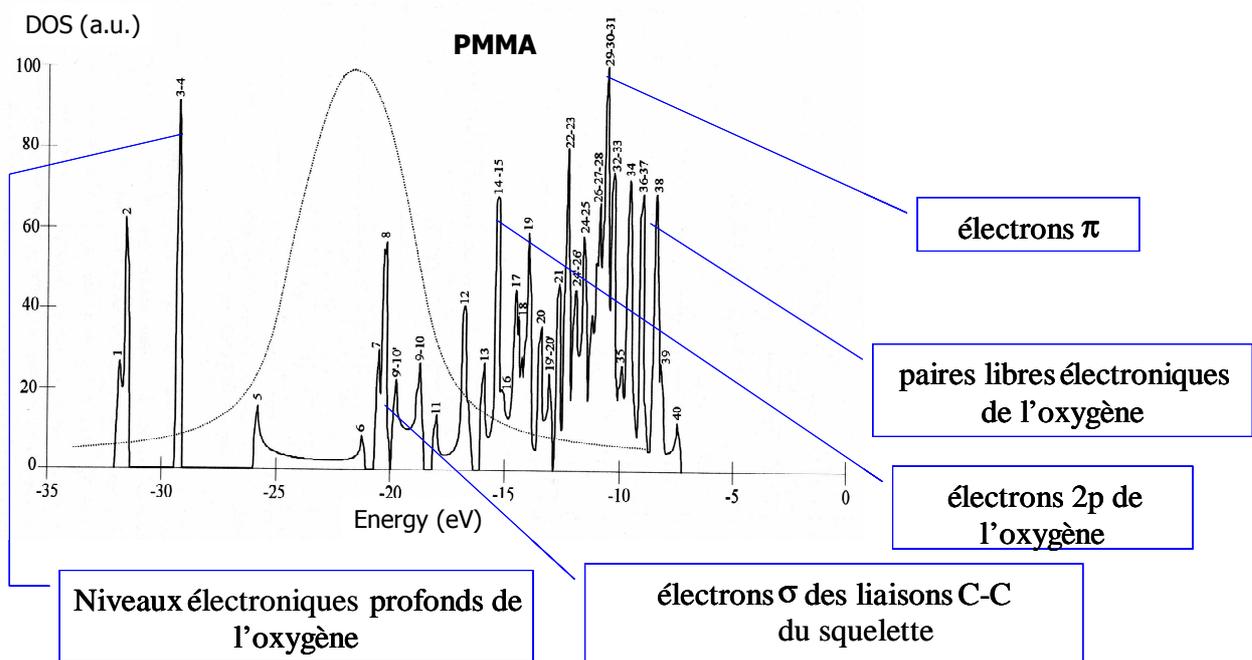


Figure [I-7] : VBDOS du PMMA. Chaque bande regroupe une catégorie d'électrons qui, contribuant à l'établissement d'une liaison, disposent de la même énergie parce qu'ils sont placés sur la même orbitale. A titre d'exemple, 5 ont été rapportées. La courbe en cloche, à profil de Lorentzienne, est la courbe de résonance plasmon centrée à la fréquence $\omega_{rp}=21,5$ eV [27].

Revenons maintenant sur le choix de la valeur de -30 eV comme limite inférieure de la représentation de la structure de bandes. Cette limite varie d'un polymère à un autre, mais dans des proportions relativement faibles. Le point remarquable est que la majorité des polymères étudiés dans la littérature (travaux de l'équipe de J. L. Brédas, [27, 28]) montre qu'il existe dans la bande de valence un paquet d'électrons, regroupés entre cette limite et la bande HOMO, séparés du reste des niveaux profonds par quelques dizaines d'eV. Ce domaine d'énergie vide en électrons, sans être une bande interdite, entraîne un comportement particulier des électrons du sommet de la bande de valence. Sans être libres au sens où on l'entend en physique du solide, ces électrons disposent d'une certaine liberté leur permettant d'entrer en oscillations collectives. La bande plasmon résultante est centrée à une fréquence de résonance ω_{rp} donnée par :

$$\omega_{rp} = \sqrt{\omega_{p0}^2 + 4c_i} \quad \text{équation [I-2]}$$

où ω_{p0} est la fréquence plasma pure et $4c_i$ représente une contribution cohérente des bandes d'énergie individuelles $E_i = \frac{\hbar}{\omega_i}$ [27, cf. Chap. III-§ III.3]. Ce résultat a deux conséquences

intervenant en électronique nucléaire lors de la détection des rayonnements ionisants, et en technologie de gravure sèche des milieux organiques par faisceaux de particules : l'endommagement du milieu organique est de nature sélective. Les liaisons préférentiellement rompues sont celles dont la bande d'énergie se trouve sous la raie plasmon. En effet, lors du passage de la particule, un transfert résonant d'énergie s'effectue entre les électrons du sommet de la bande de valence et la raie plasmon à la fréquence ω_{rp} induite par le champ

électrodynamique rayonné par la particule en mouvement. Le tableau [I-1] donne les principales caractéristiques de la structure de bandes de quelques polymères.

Polymère	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	$\omega_{r p}$	$\epsilon_r(0)$ $=1+(\hbar\omega_{r p}/E_g)^2$
Poly(Ac)trans	-4.7	-3.3	1.4	22	248
Poly(Ac)cis	-5.1	-3	2.1		
PPP	-7.5	-4.7	2.8	21.3	40
PPy	-3.9	-1.3	3.6		
PPV	-5.2	-2.7	2.5		
CN-PPV	-5.55	-2.7	3.02		
MEH-CN-PPV	-5.55	-3.1	2.45		
PVK	-5.8	-2.7	3.1		
PMMA	-9.69	-4.19	5.5	21.5	16
TMA-ODA	-8.14	-4.90	3.25	22.3	48
PMDA-ODA	-7.9	-4	3.9		
PC	-8.7	-2.83	5.87	21.6	14.5
CTA	-10.8	-4.27	6.53	22.00	12.3
CND	-10.91	-5.03	-5.88	22.5	15.6
Cellulose	-10.88	-0.318	10.56		

Tableau [I-1]: Valeurs des positions des bandes HOMO et LUMO, de la largeur de bande interdite E_g , de la fréquence de résonance plasmon $\omega_{r p}$, et de la permittivité électrique relative théorique ϵ_r , d'un matériau sans défaut, pour quelques polymères.

IV- LE PENTACENE

Le pentacène est le semi-conducteur organique utilisé au cours de notre travail ; d'où le paragraphe particulier qui lui est ici réservé.

IV.1 Réseau de Brillouin et VBDOS

IV.1.a La molécule isolée

Le pentacène est une petite molécule constituée de cinq cycles phényl accolés, figure [I-8]. L'équipe de J.L. Bredas a calculé la VBDOS de la molécule isolée par la méthode INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), qui est un procédé semi-empirique classique de la chimie quantique, et l'a comparée avec le spectre de photoélectrons (PES : PhotoElectron Spectroscopy) [29]. Le résultat est représenté figure [I-8].

L'accord entre le spectre (PES) et la VBDOS obtenue par le calcul est remarquable. Il autorise une interprétation détaillée des pics.

La première ionisation est obtenue à $6,589 \pm 0,001$ eV par extraction d'un électron de l'orbitale occupée la plus haut placée en énergie, bien séparée des autres ionisations de la molécule. L'optimisation géométrique de la molécule par minimalisation de l'énergie fait apparaître un changement au maximum de $0,02 \text{ \AA}$ dans les distances des liaisons C-C au sein de la molécule. La relaxation de l'état de cation (après ionisation) à celui de molécule neutre n'excède pas $0,049$ eV, $0,089$ eV ou $0,023$ eV suivant la méthode de calcul [29]. D'aussi petites valeurs permettent déjà de comprendre pourquoi le pentacène est un excellent transporteur de trous.

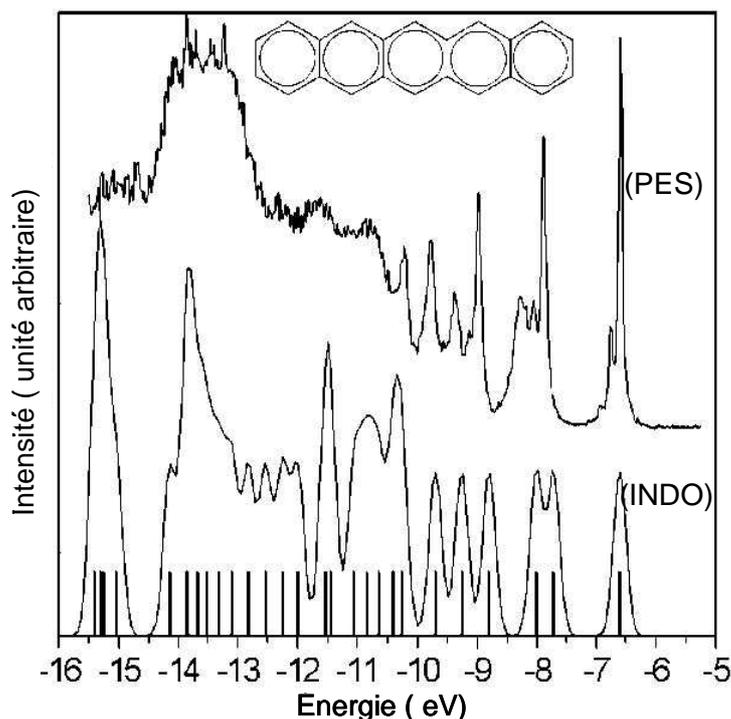


Figure [I-8]: Comparaison de la VBDOS obtenue expérimentalement par PES et calculée par la méthode semi-empirique INDO (J. L. Bredas [29]).

Toutefois cette description du pentacène ne correspond pas à la situation réelle de son utilisation en phase solide dans un OTFT, ni ne permet de placer les bandes HOMO et LUMO. Quant on veut déterminer une DOS d'un solide, il est nécessaire au préalable d'en connaître la configuration géométrique afin d'en extraire la configuration électronique. On est, dans un premier temps, porté à examiner les structures ordonnées, c'est-à-dire les cristaux.

IV.1.b Les structures cristallines et polymorphes

Le pentacène cristallise dans le système triclinique sous 4 phases différentes, qui se distinguent parmi d'autres paramètres par :

- l'angle d'inclinaison des molécules par rapport au substrat,
- la distance interéticulaire d mesurée dans le plan $\langle 001 \rangle$

$$d_1 = 14,1 \text{ \AA}$$

$$d_2 = 14,5 \text{ \AA}$$

$$d_3 = 15,0 \text{ \AA}$$

$$d_4 = 15,4 \text{ \AA}$$

La forme correspondant à d_1 est celle obtenue classiquement dans les procédés de cristallisation par transport à partir d'une phase gazeuse ou liquide. Elle a été identifiée dès 1961 par Campbell [30]. La seconde forme ($d_2 = 14,5 \text{ \AA}$) est obtenue par croissance sur un substrat de SiO_2 . Quelle que soit la forme, la cellule unitaire contient deux molécules non équivalentes, puisque la cellule unitaire contient un centre de symétrie. La figure [I-9] illustre la forme d'empilement [31].

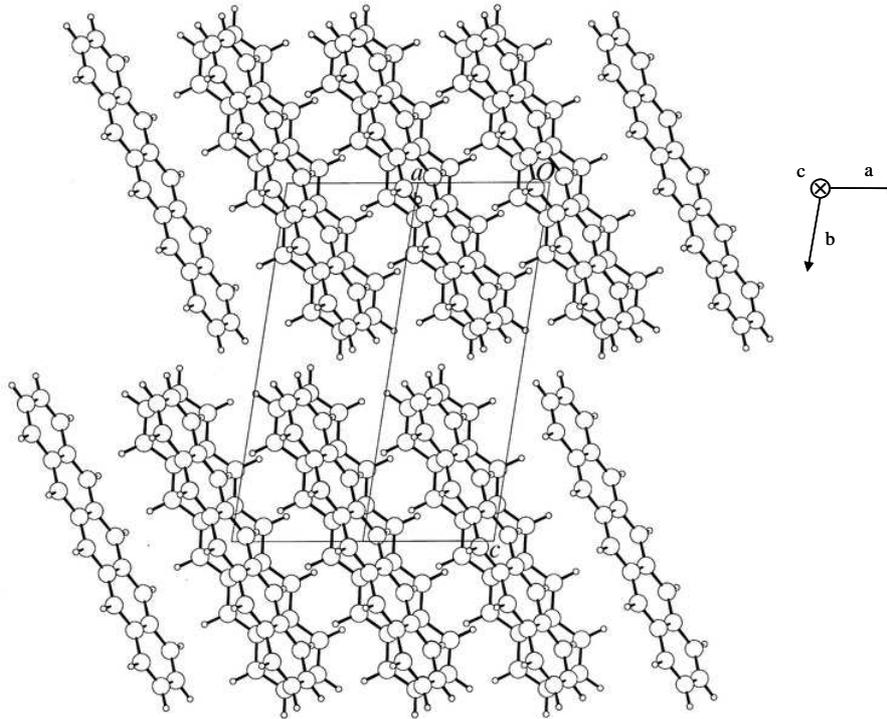


Figure [I-9] : Mode d'empilement du pentacène triclinique de Campbell (d_1), vu le long de l'axe du plan $\langle 110 \rangle$ (situation de la forme « Bulk »). L'inclinaison est de $25,17^\circ$ selon l'axe C^* .

On ne précisera pas ici les différentes structures de bande correspondant à chacune des 4 formes cristallines [32, 33, 35], parce qu'il s'agit d'un monocristal en masse et qu'on s'est rendu compte, de part leurs propriétés électroniques, que ces milieux diffèrent nettement du pentacène déposé en couche mince. On veut dire pour des épaisseurs inférieures à 50 nm. En plus, selon la nature du substrat, et le procédé de dépôt, les propriétés peuvent différer. On reportera dans ce qui suit les résultats récents de Parisse [36], parce qu'ils correspondent le mieux à la situation.

A titre de référence, est utilisé ce qui est appelé le « Bulk », constitué d'un pentacène triclinique de type Campbell dont les paramètres (cf tableau [I-2]) ont été optimisés pour correspondre à la forme polymorphe en masse.

La forme structurelle retenue pour les couches d'épaisseur inférieure à 50 nm, de nature polycristalline, avec des grains de taille micrométrique, est celle de Ruiz [37]. La configuration est de type orthorombique, avec des molécules perpendiculaires au plan ab. La figure [I-10] représente la géométrie résultante, dite « en chevron », dans le plan ab.

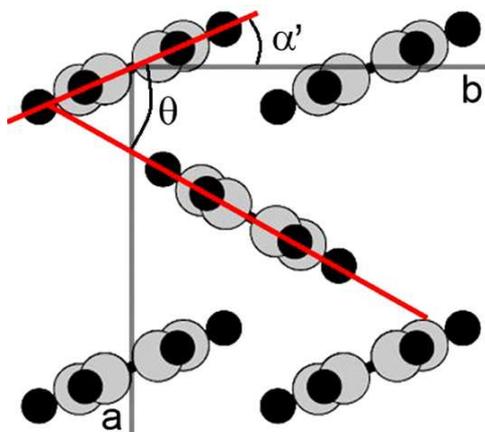


Figure [I-10] : Motif répétitif le long de l'axe c , tous les $15,43 \text{ \AA}$, du type chevron, de la structure orthorombique des films de pentacène d'épaisseur inférieure à 50 nm. Cette géométrie résulte d'études en spectrométrie infrarouge [38].

Le tableau [I-2] précise les différences de géométrie entre la structure bulk et celle des films minces.

paramètres de réseau	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)
film mince	7,6	5,9	15,43	90	90	90
Bulk	7,90	6,06	16,01	101,9	112,6	85,8

Tableau [I-2] : Paramètres de réseau de la structure « bulk » et de celle en film mince (<50nm). Dans ce dernier cas, a et b ont été présentés pour comparer les structures ordonnées, c'est-à-dire les cristaux.

Dans les résultats qui suivent concernant la structure de bandes des films minces les paramètres seront choisis avec les valeurs suivantes (fig. I.10):

$$\alpha' = 23^\circ$$

$$\theta' = 51,9^\circ$$

Pour calculer ces structures de bandes et les DOS correspondantes, Parisse et al [36] ont construit un programme reposant sur la méthode dite DFT (Density Functional Theory). La figure [I-11] illustre les résultats essentiels.

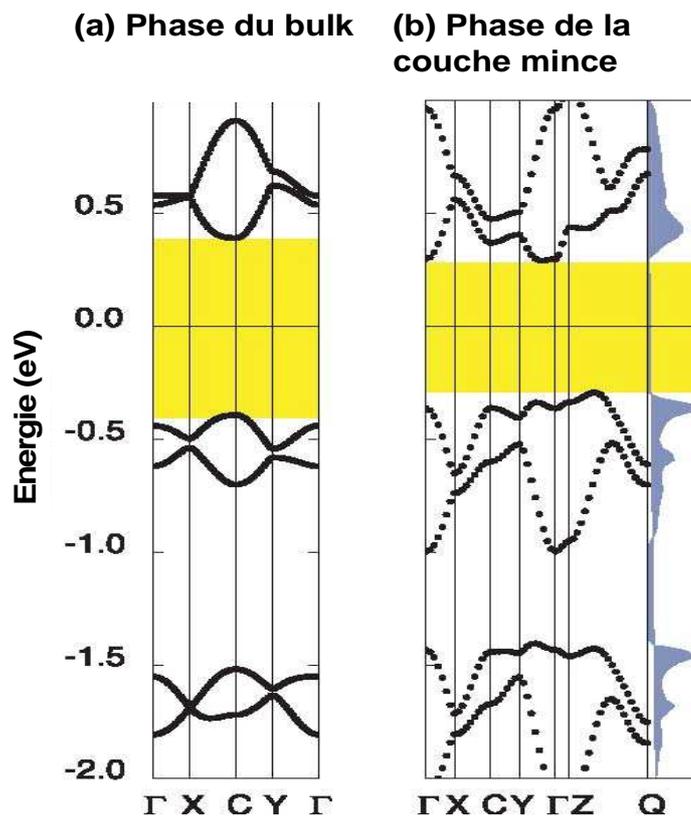


Figure [I-11] : (a) Structure de bande du pentacène dit « bulk » de Campbell (b) Structure de bande du pentacène en couche mince, avec à droite la DOS correspondante. Les centres de symétrie sont :

X=(0.5,0,0), Y=(0,0.5,0), Z=(0,0,0.5), C=(0.5,0.5,0) et Q=(0.5,-1,0.5)

Les énergies sont repérées par rapport au niveau de Fermi. Seuls les 2 niveaux supérieurs HOMO sont reportés (bande HOMO et bande HOMO-1 et le niveau inférieur LUMO).

Pour la détermination de la DOS, la dérivée du réseau de Brillouin $E(k)$ a été convoluée par une gaussienne de 0,1 eV de largeur. Les bandes HOMO et LUMO ont toutes un caractère π prédominant. Il est important de noter que le long de la direction $\Gamma 2$ la dispersion en énergie est très faible en comparaison des autres directions. Cela confirme que la conduction électronique s'effectue dans le plan (a,b). Les principaux résultats sont reportés dans le tableau [I-3].

	film mince	bulk
Gap (eV)	0,58	0,78
$\Delta HOMO_{tot}$ (eV)	0,69	0,36
$\Delta LUMO_{tot}$ (eV)	0,77	0,57
$\Delta HOMO_{\Gamma}$ (eV)	0,64	0,21
$\Delta LUMO_{\Gamma}$ (eV)	0,67	0,08
$\Delta HOMO_c$ (eV)	0,20	0,33
$\Delta LUMO_c$ (eV)	0,09	0,55

Tableau [I-3]: Positions par rapport au niveau de Fermi des bandes HOMO et LUMO, ($\Delta HOMO_{tot}$, $\Delta LUMO_{tot}$) et leurs dispersions en énergie en pointant leurs positions aux points de symétrie Γ et C.

Ces résultats sont en bon accord avec la littérature. On observe que le passage de l'état massif à celui de film mince tend à rétrécir le gap d'énergie. La souplesse de la méthode de calcul permet de faire varier assez facilement les paramètres α' et θ . La figure [I-12] représente les DOS pour différentes configurations, et le tableau [I-4] résume les résultats.

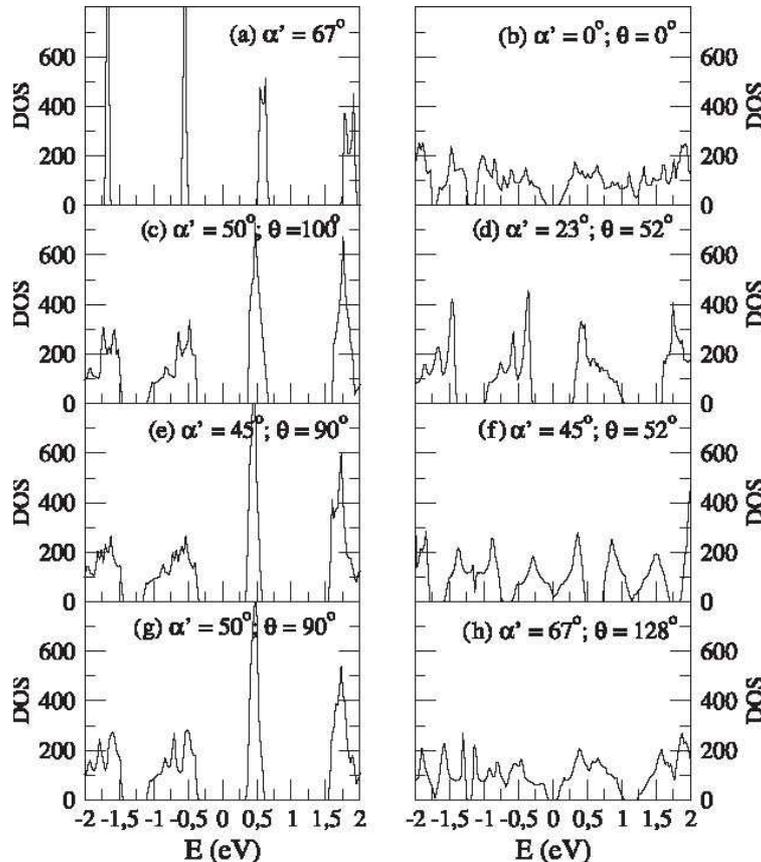


Figure [I-12]: 8 DOS pour 8 cas différents, répertoriés de (a) à (h), de configurations en α' et θ . Les géométries b,f et h se révèlent incompatibles avec les résultats expérimentaux [36].

α' (deg)	θ (deg)	$\Delta\text{HOMO}_{\text{tot}}$ (eV)	$\Delta\text{LUMO}_{\text{tot}}$ (eV)	Gap (eV)
0	0	1.06	1.15	0.14
50	100	0.73	0.3	0.73
23	52	0.69	0.77	0.58
45	90	0.83	0.25	0.69
50	90	0.77	0.28	0.67
67	128	1.15	0.99	0.11

Tableau [I-4] : Positions des bandes HOMO et LUMO et valeurs du gap pour les géométries b, c, d, e, g et f [36].

Des analyses expérimentales par spectrométrie à balayage par effet tunnel ont été menées pour déterminer quelle est la configuration la plus probable. Cette technique dispose d'une résolution spatiale subnanométrique, et permet une analyse en énergie de la structure électronique autour du niveau de Fermi sur une étendue de quelques eV, avec une résolution inférieure à 4kT pour les métaux et les semi-conducteurs. Les résultats expérimentaux semblent montrer que les géométries à $\theta=90^\circ$ sont plus probables que celles à $\theta=52^\circ$ [36]. En résumé, le pentacène en couche mince semblerait avoir une structure où :

$$\begin{aligned} \alpha' &\approx 23^\circ\text{-}67^\circ \\ \theta &\approx 0^\circ\text{-}90^\circ \\ \text{LUMO} &\approx [0.25\text{-}0.28] \text{ eV} \\ \text{HOMO} &\approx [0.83\text{-}0.77] \text{ eV} \\ E_g &\approx [0.69\text{-}0.67] \text{ eV} \end{aligned}$$

IV.2 Le pentacène déposé par évaporation sous vide sur Au et SnS₂ [39,40]

On aborde ici les mesures totalement expérimentales obtenues par UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) et XPS (Xray Photoelectron Spectroscopy). Deux substrats ont été mis en œuvre, Au dans le plan <111> disposant d'un potentiel de surface relativement élevé (0,95 eV) et SnS₂ avec un faible potentiel de surface (0,26 eV).

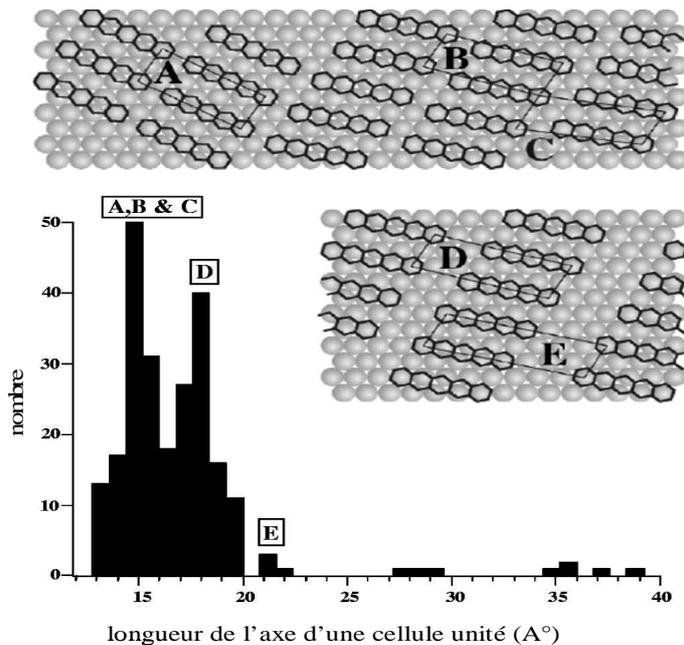


Figure [I-13] :

La figure représente les 5 types de cellules de molécules de pentacène qui se forment à la surface d'une couche d'or dans la configuration <111>.

Bien entendu, les géométries de ces cellules sont en rapport avec celle de Au. Ce rapport est donné entre parenthèses : A : $(2*3\sqrt{3})$; B : $(2*2\sqrt{7})$; C : $(2*\sqrt{31})$; D : $(2*\sqrt{39})$; semblable à B, mais avec une rangée d'atomes d'Au supplémentaires ; E : $(2*2\sqrt{13})$ qui est statistiquement plus rare

S'il n'existe pas de structure ordonnée dans le rangement des molécules de pentacène à la surface de SnS₂, en raison du faible potentiel d'interaction avec la surface du substrat, il n'en est pas de même avec l'or.

A la surface de Au <111>, on observe 5 types de cellules qui peuvent coexister au sein d'une même couche de pentacène. La figure [I-13] précise les géométries et les dimensions de ces cellules [39].

Ces cellules s'assemblent sous forme de fibres ainsi que le représente la figure [I-14]. Expérimentalement, il est pratiquement impossible de déterminer la position des bandes HOMO et LUMO en faisant abstraction du support de la couche mince portant le film de pentacène. On abordera ce problème un peu plus loin. Toutefois il est possible d'appréhender correctement la largeur de bande interdite en enregistrant le spectre UV-visible d'un film de pentacène déposé sur un substrat transparent (figure [I-15]).

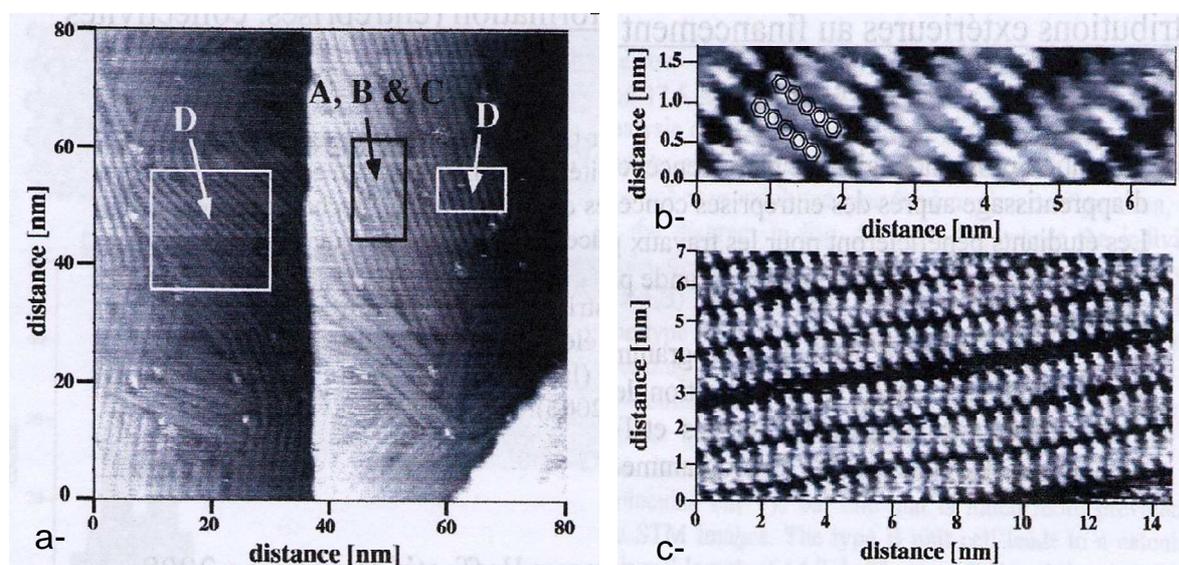


Figure [I-14] : (a) : Image STM d'une monocouche de pentacène sur Au <111>. On y distingue les 4 types de cellules : A, B, C et D.

(b) : Image STM haute résolution de fibres pentacène de type A

(c) : Image STM haute résolution de cellules de type B et C, sauf dans la rangée où un espacement plus large apparaît, caractéristique de cellules de types D.

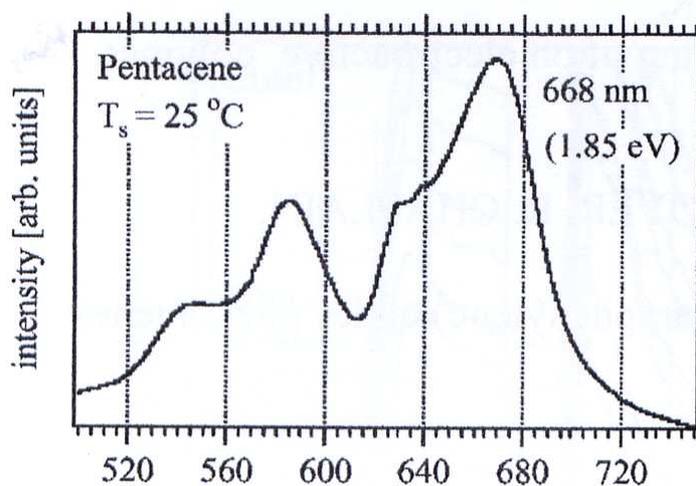


Figure [I-15] :

Spectre UV-visible d'un film de pentacène déposé sur quartz d'après [40].

Le premier maximum d'absorption à 668 nm correspond à une largeur de bande interdite de 1,85 eV. On verra plus loin (chap V) que le pentacène, déposé par évaporation sous vide dans les conditions expérimentales du travail que nous présentons, a exactement les mêmes caractéristiques optiques.

LES SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES POUR TRANSISTOR

ou

POURQUOI LE TRANSISTOR ORGANIQUE SOUPLE ET TRANSPARENT AU PENTACENE ?

I-LES CHOIX QUE LA NATURE A IMPOSES A L'HOMME AU FIL DES ANS

III.1 Pour en arriver aux technologies en couches minces

Depuis décembre 1947 que Bardeen a réalisé à Murray Hill dans les laboratoires de la Bell Telephone le premier transistor [article de 1948,41], ce dernier n'a pas cessé de subir des améliorations. Notons pour la vérité historique que les physiciens allemands : Herbert Mataré et Heinrich Welker, qui avant-guerre travaillaient chez Telefunken dans le cadre du programme germanique de radars, avaient probablement réalisé l'équivalent. Travaillant chez Westinghouse à Paris en 1948, dès qu'ils eurent pris connaissance de l'article de Bardeen, ils publièrent en mai de cette même année, dans la revue française *Toute la radio* leur découverte dénommée *transistron*, en tout point analogue à la découverte de Bardeen et Brattain [42]. Initialement à jonction PN à pointes, ce transistor bipolaire a atteint le stade de la production en grande série au moyen de la technologie *planar*, après être passé intermédiairement par le procédé de la fusion de zone.

Le transistor le plus répandu, le MIS (Metal-Isolant-Semiconducteur), est connu dans son principe depuis le début des années 30 [43]. Le premier MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) a été fabriqué en 1960 par Kahng et Atalla [44]. Le destin exceptionnel de ce type de transistor à travers les progrès des circuits numériques intégrés monolithiques silicium ne doit pas faire perdre de vue la complexité technologique de leur fabrication en salle blanche, et bien entendu le coût qui en résulte. Les difficultés inhérentes à la superposition de plusieurs étapes d'ouverture d'une fenêtre dans l'oxyde de silicium ou le silicium dopé, à chaque niveau de masque après une lithographie, ont été très rapidement perçues comme un frein au développement des dispositifs électroniques dans des conditions de bas coût. Dès le début des années soixante, l'idée de fabrication dans des conditions de faible prix de revient a poursuivi les électroniciens. Les procédés en couches minces sont clairement apparus, dès ces années, comme une solution à prendre en considération. L'article fondateur de Paul Weimer (RCA Lab.), « *The TFT-A New Thin Film Transistor* » décrivant un procédé d'élaboration d'un MOSFET ne mettant en œuvre que le procédé par évaporation sous vide date de 1962 [46]. A la différence du silicium des transistors MOS, le semiconducteur utilisé, le sulfure de cadmium (CdS) déposé sur verre, ne se présente pas à l'état monocristallin, mais polycristallin entraînant des mobilités faibles

($5\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) par rapport au monocristal de silicium, avec des états de défaut répandus sur toute la largeur de la bande interdite (2,42 eV). Il fonctionne préférentiellement en régime d'enrichissement, préfigurant ainsi le mode opératoire des transistors organiques, et leurs défauts.

L'effondrement du RCA Laboratory a laissé les Bell Labs leader de l'électronique US. La culture de ce milieu, auréolé par la réussite de la technologie MOS, n'a pas alors pris en compte avec suffisamment de soin les idées révolutionnaires de Spear et Le Comber à propos du silicium amorphe (a-Si) déposé au moyen d'une décharge électrique pour la fabrication de transistors [46]. Sze, acteur éminent des Bell Labs et auteur prolifique dans le domaine, ne retient l'usage de a-Si que pour les cellules solaires [47], et ne mentionne dans son édition des *Pioneering Papers* ni Le Comber et Spear, européens il est vrai (et pire encore, écossais !), ni les travaux fondamentaux de modélisation des semiconducteurs amorphes de N. Mott [48]. On sait pourtant le rôle primordial dans la commande des pixels pour écrans plats joué par les transistors a-Si-H obtenus par le procédé de décharge préconisé par Le Comber. Parce qu'étant hydrogénés, ils ne possèdent qu'un nombre restreint d'états de défauts. De plus, le procédé de décharge peut être mis en œuvre dans des réacteurs fonctionnant en continu entraînant le bas coût. Il a fallu « un chercheur d'importation » originaire de St Petersburg, Michaël Shur, pour que les US rattrapent leur retard en 1985 dans le domaine des semiconducteurs amorphes [49], et même donnent la leçon, puisque le modèle de M. Shur pour le transistor amorphe est devenu une référence [50]. L'ère de l'amorphe associé aux procédés de dépôt en couches minces par des procédés secs physiques est en quelque sorte arrivée.

III.2 Les semiconducteurs organiques de première génération et les premiers transistors organiques

III.2.1 Les semiconducteurs organiques de première génération

L'idée du transistor *plastique* hantait les esprits depuis longtemps, tant l'aspect flexible apparaissait séduisant. Mais il manquait l'essentiel, les semiconducteurs organiques. L'année 1977 marque de ce point de vue la naissance d'espoirs tangibles, avec l'article de référence des nobélisés de chimie 2000, Alan Mac Diarmid, Alan Heeger et Hideki Shirakawa, montrant la possibilité de synthétiser un véritable polymère conducteur électrique, le polyacétylène dopé, immédiatement baptisé par la presse *le métal organique* [51]. La conduction électrique peut y atteindre à très basse température celle des métaux, tant du point de vue de la valeur de la conductivité que du mécanisme de transport. A température ambiante, le mécanisme est du type semiconducteur classique dans les pieds de bande avec apparition d'une bande interdite. Cette propriété résulte de la mésomérie des structures conjuguées (alternance d'une simple et d'une double liaison C-C) qui délocalise des électrons le long du squelette. L'exemple type est le poly(para-phénylène-vinylène) (PPV, Fig.II.1).

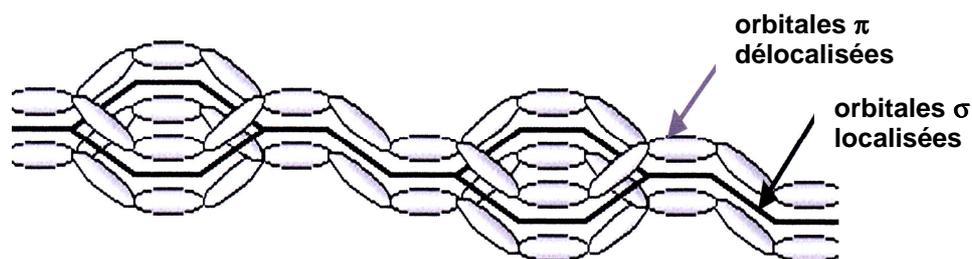
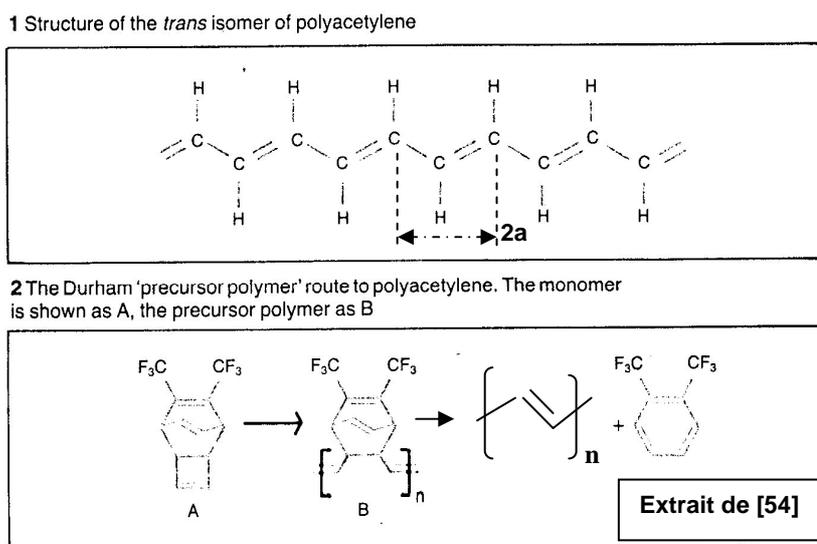


Figure II.1 : orbitales π délocalisées et orbitales σ localisées dans le squelette de PPV entraînant une structure plane du polymère. La formule chimique est représentée figure II.9.

Ces géométries impliquent des configurations relativement rigides et planes, qui limitent grandement la solubilité des polymères correspondant, et surtout leur stabilité à l'air libre. Il est pratiquement impossible de les étendre à la tournette, ou de les déposer par évaporation sous vide pour obtenir des couches minces. Il faut passer par des étapes de précurseur et un savant protocole de cuisson pour éliminer ce dernier dans les cas les plus simples. La figure II.2 résume la méthode de *Durham* (du nom de l'université écossaise où le procédé a été développé) mise en œuvre à Cambridge dans l'équipe de R. Friend dans les années 80 pour la fabrication d'un des tous premiers transistors organiques.



*Figure II.2 : La synthèse in situ du polyacétylène selon la méthode de Durham mise en œuvre dans la fabrication du premier transistor de Cambridge en 1987 [54]. Le précurseur B, soluble dans la méthyl éthyl cétone, une fois étendu à la tournette, est chauffé à 80°C pendant 12h pour déposer le polyacétylène sous sa forme *trans*, alors qu'est éliminé de l'hexafluoroorthoxyène. Sauf précautions très particulières, ce polyacétylène n'est pas orienté. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 1,5 eV.*

Le procédé est coûteux. Le PPV (poly(para-phénylène, vinylène)) (Fig.II.1), grandement utilisé par cette même équipe, et synthétisé par cette même méthode de Durham, revient plus cher au μm^2 que GaAs.

Bref, ces semiconducteurs n'étaient pas processibles et demeuraient à la limite des curiosités de laboratoire, ou plus pratiquement des outils académiques de recherche. Ce point ne doit pas être oublié dans les développements futurs pour l'électronique; l'apparition d'une nouvelle molécule n'est intéressante que si en plus de ses performances intrinsèques (mobilité des porteurs, tenue en température, coût), le matériau correspondant est processible de façon simple pour élaborer un composant ou un dispositif.

III.2.2 Comment la structure *bottom-contact* s'est imposée pour les premiers transistors organiques

Il n'en demeure pas moins vrai que c'est de cette époque que date l'apparition des premiers transistors organiques, pour lesquels la difficulté à déposer le semiconducteur

organique a imposé la structure *bottom-contact* de la figure II.3 [52, 53, 54]. Il n'y avait en effet pas d'autre solution que d'en faire la synthèse in situ au cours de la dernière étape du procédé, afin de ne pas le détruire lors d'étapes ultérieures compte tenu de son instabilité. N'oublions pas que le transistor de Cambridge mettait en œuvre le polyacétylène (Fig.II.2), et tant les tests que la synthèse devaient être effectués in situ afin d'éviter toute contamination !

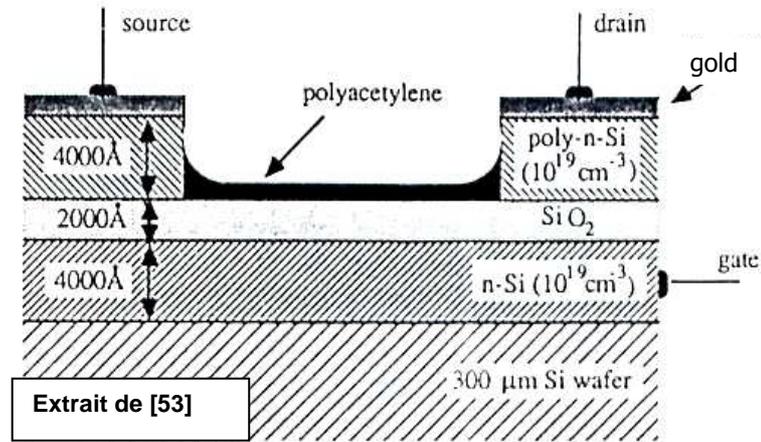


Figure II.3 : Structure du transistor au polyacétylène de Cambridge fabriqué en 1987 [53]. La géométrie inversée (grille en dessous) par rapport au MOSFET classique est le point original de la filière organique. Pour le reste, les matériaux mis en œuvre, à l'exception du semiconducteur, sont très représentatifs de la culture de l'époque toute imprégnée des procédés silicium.

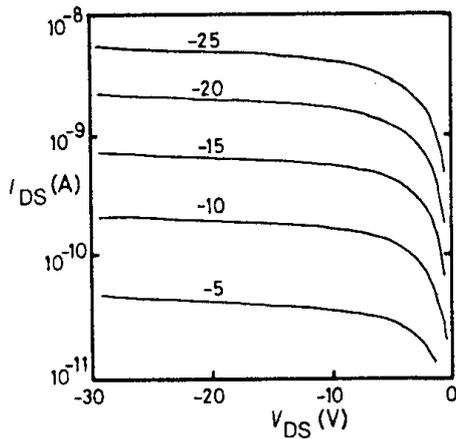


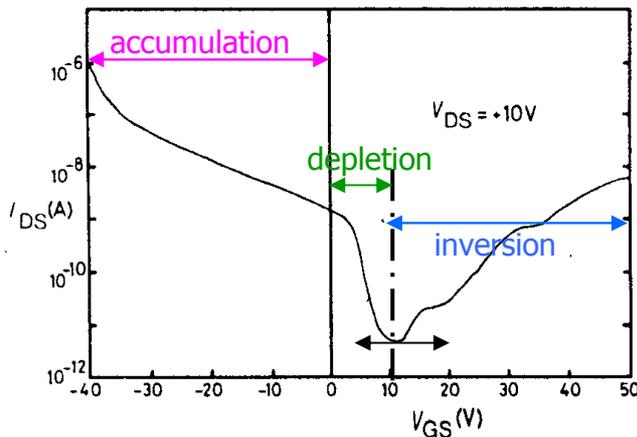
Figure II.4 [53]

Les caractéristiques $I_{DS} = f(V_{DS})$ montrent que les courants sont faibles. Le rapport I_{on}/I_{off} atteint tout de même 10^5 pour V_{GS} variant entre 10 et 40 V à $V_{DS} = -40$ V. Le point certainement le plus important est que les courants les plus élevés et les transconductances les plus fortes sont obtenus en régime d'accumulation de trous.

En régime d'inversion, la courbe représentant $I_{DS} = f(V_{GS})$ n'est pas régulière.

Ces deux points demeurent vrais de nos jours, et font que depuis cette date les transistors organiques fonctionnent, sauf cas particuliers, généralement en régime d'accumulation de trous.

On notera que dans ce polyacétylène non orienté la mobilité des porteurs n'est pas meilleure que $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette limite résulterait, selon R. Friend, du transfert des porteurs entre chaînes [53].



Ainsi que le montre la structure du transistor, il n'y a d'organique dans ce transistor que le semiconducteur (Fig. II.3). Les avantages de souplesse des matières plastiques ne sont pas mis à profit.

Les caractéristiques (Fig. II.4) de ce transistor sont suffisamment importantes pour qu'on les affiche encore. Elles marquent en effet, encore de nos jours, de leurs empreintes les conditions de fonctionnement des transistors organiques (cf. légende de la Fig. II.4), à savoir la conduction par trous en régime d'accumulation.

II-APERCU SUR LE TRANSPORT DE CHARGES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES

II.1 Le cas particulier du polyacétylène, le transport de charges par solitons

Le procédé de transport dans le polyacétylène est différent de celui intervenant dans les polymères à électrons π non dégénérés, comme le pentacène qui nous concerne dans ce mémoire, ou même le PPV. En effet, le polyacétylène *trans* issu de la synthèse de Durham (Fig. II.5) résulte d'un effet de dégénérescence. Le motif répétitif porte sur 3 atomes de carbone. A 0 K, sa structure énergétique est celle d'un semiconducteur dont la bande LUMO est vide. Si tel n'était pas le cas, sa formule résulterait de la dimérisation impliquée par une simple hybridation sp^2 ($2s$ $2p_x$ $2p_y$ par exemple) laissant libres les électrons $2p_z$ (Fig. II.5).

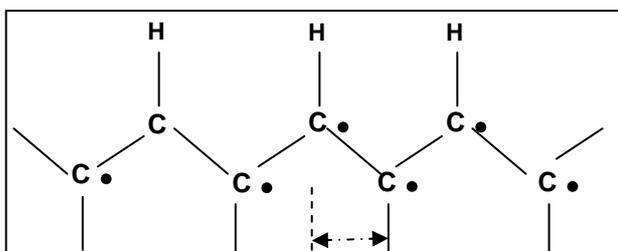


Figure II.5

A côté des orbitales σ qui assurent la simple liaison entre deux carbones, et dont chacune est constituée de 2 électrons sp^2 , un troisième électron de type $2p_z$ reste libre par atome de carbone. Le motif répétitif du polymère

Et dans un tel cas, le rêve de Mac Diarmid (et d'autres, de N. Mott entre autres) serait atteint, puisque la bande d'énergie de ces électrons, qui se situe au dessus de celle des états σ , ne serait qu'à moitié pleine (période pratiquement moitié), et le polyacétylène serait un métal. Malheureusement, à température ambiante, intervient le phénomène de distorsion de Peierls, qui montre que l'énergie que coûte la distorsion de la structure *trans* est moindre que le gain apporté par l'ouverture de la bande interdite. La structure *trans* est donc favorisée dans le bilan énergétique.

La structure *trans* du polyacétylène complique le modèle du transfert de charge dans le canal du transistor, par rapport à ce qu'il est dans un canal dont le semiconducteur est à structure π conjuguée, cas de l'hybridation sp^3 dans le pentacène, tant au plan théorique qu'expérimental, au point que le transistor au polyacétylène est inexploitable pratiquement. L'introduction d'une charge externe induit des réarrangements considérables au sein des orbitales de liaison le long de la chaîne, sans perturbation des chaînes voisines. Le réaménagement des liaisons prend la forme d'une onde solitaire appelée *soliton*, représentée par une fonction d'onde d'étendue infinie, qui décale d'un rang l'alternance des simples et doubles liaisons (Fig. II. 6). Cette excitation donne naissance à un niveau électronique anti-liant π^* situé en énergie au milieu de la bande interdite, sans modification des autres bandes, HOMO comme LUMO [54].

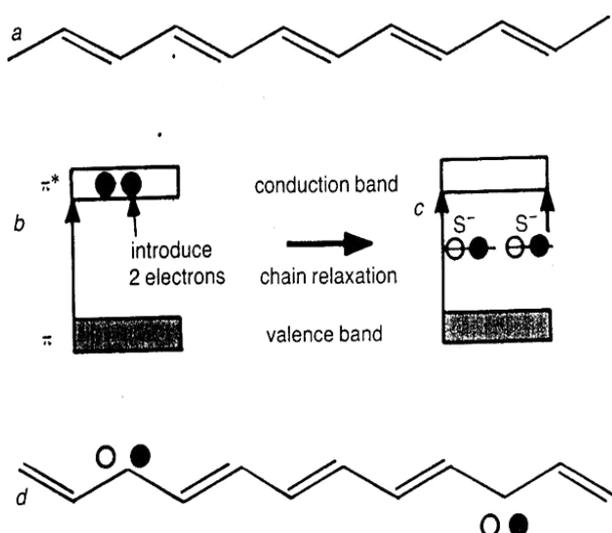


Figure II.6

Illustration selon [54] du transfert de charge par solitons dans le trans polyacétylène :

- Squelette normal avant introduction de la charge $2e^-$
- Localisation des états π^*
- Relaxation en deux états anti-liants π (solitons) au milieu du gap qui vont donner un état doublement occupé dans la bande de valence et un état doublement vide dans la bande de conduction
- Retournement des sites dans la périodicité de l'alternance simple - double liaison

L'existence de ces nouveaux états en milieu de gap autorise de nouvelles transitions optiques avec de fortes sections efficaces. La figure II.7 montre la transmission optique enregistrée par modulation de la tension de grille de la structure MIS de la figure II.3 en fonction de l'énergie des photons.

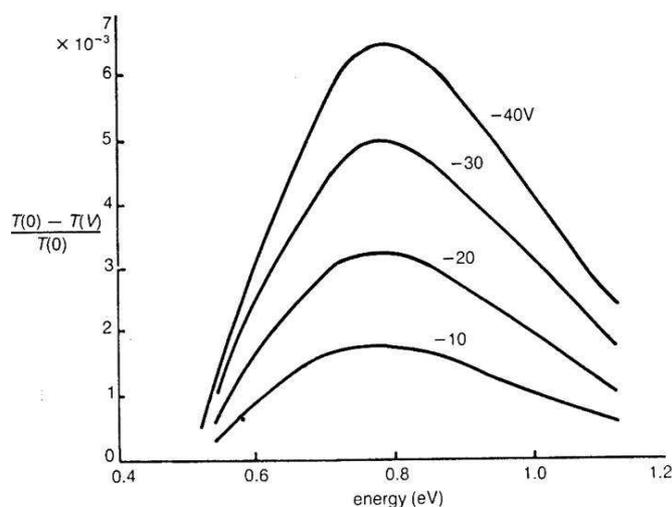


Figure II.7

Transmission optique, en fonction de l'énergie des photons exprimée en eV, de la structure MIS de la figure II.3, obtenue par modulation de la tension de grille V :

$$[T(0) - T(V)]/T(0)$$

avec des tensions $V_{GS} < 0$, à $V_{DS} = 0$, d'après [53].

On note un maximum d'absorption vers 0,75 eV, là où sont localisés les états solitoniques au milieu de la bande interdite, confirmant la valeur théorique de la largeur de cette dernière, 1,50 eV.

L'extrême sensibilité du *trans* polyacétylène à la lumière ne permet pas au transistor associé un usage courant, sans parler de la contamination associée à l'air libre.

II.2 Cas général : le transport par états polaroniques, et le dopage des semiconducteurs organiques

II.2.1 Description générale des états polaroniques

Les propriétés de transport dans les milieux organiques et notamment les semiconducteurs organiques, essentiellement constitués par des molécules conjuguées, peuvent être comprises en gros à partir des travaux de N. Mott et E. Davis sur les milieux amorphes [55,56]. Toutefois, le dopage et le transport de charges dans les polymères conjugués s'interprètent plus facilement au moyen des notions de *polaron* et de *bipolaron*, désignation des quasi-particules associées à l'introduction dans la chaîne organique d'une charge simple et de la déformation élastique résultante dans la chaîne, et respectivement d'une double charge et de la déformation associée [57,58]. Sans entrer dans les détails, et pour faire simple, pour un polymère conjugué, dont on notera de manière générique par **Pol** la molécule, illustrée dans la figure II.8 par la molécule de PPV de la figure II.1,

- le dopage de type n conduit à l'état **Pol⁻**, correspondant à l'introduction d'un, voire plusieurs électrons par monomère, c'est-à-dire en terme de chimie à la forme réduite de la molécule. Les principaux éléments dopants sont en conséquence les alcalins, Li, Na, K, et Cs.
- le dopage de type p conduit à l'état **Pol⁺**, correspondant à la perte d'un électron, voire plusieurs, par monomère, soit à la forme oxydée de la molécule. Aussi, dans ce cas, les candidats au dopage sont les halogènes, F, Cl, Br et I.

Il faut bien comprendre que l'état polaronique résulte de la présence d'un défaut localisé chargé, dont l'état stable résulte d'une relaxation mécanique à cet endroit de la chaîne moléculaire, donc à une déformation de celle-ci, de la liaison vinyle (allongement pour **P⁺**, raccourcissement pour **P⁻**) dans le cas particulier du PPV de la figure II.18.

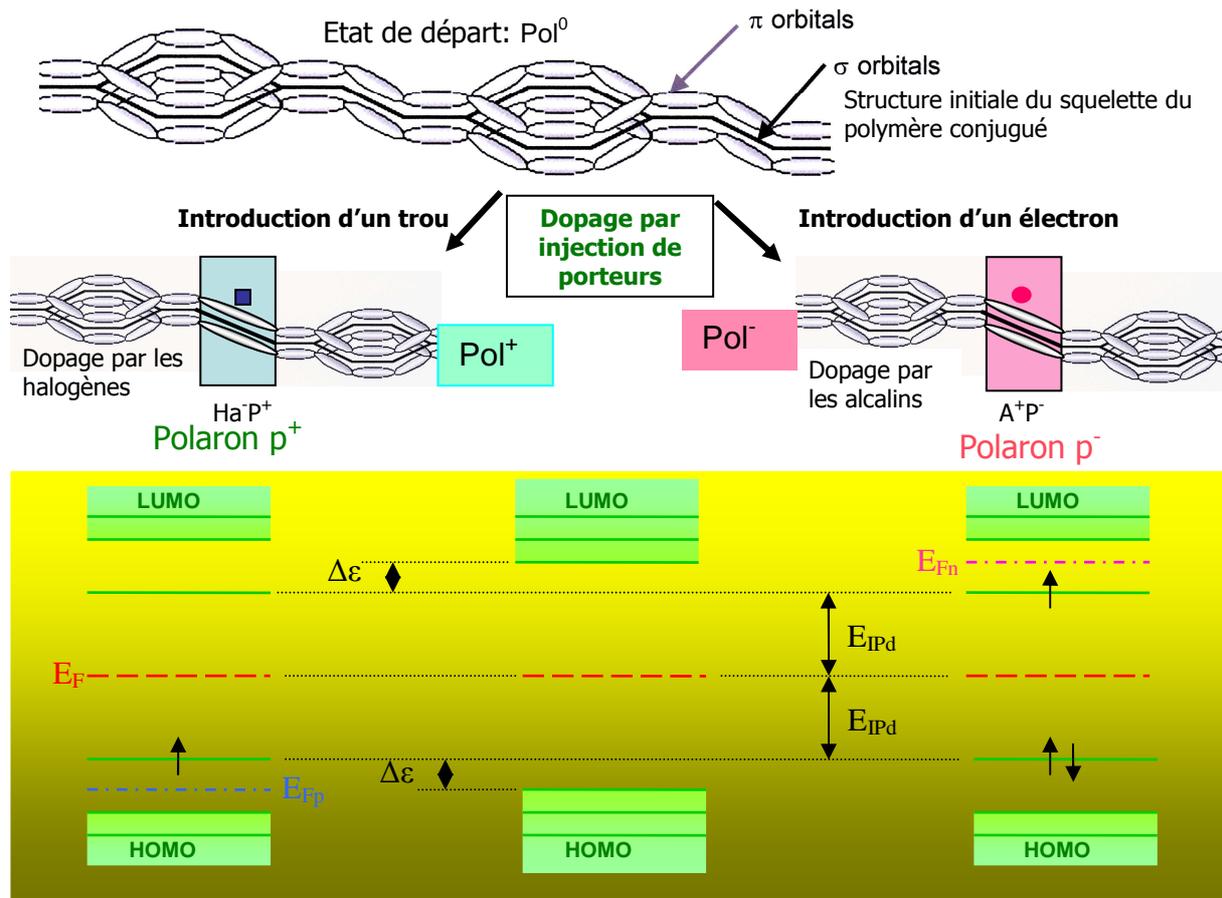


Figure II.8a : Principe de la formation des états polaroniques P^+ et P^- par introduction d'un trou et respectivement d'un électron dans la molécule de PPV. Ces états correspondent au dopage ou au transport de charge, la charge étant alors injectée aux électrodes en règle générale, ou par rayonnement ionisant. Les états quantiques correspondants sont illustrés dans l'encart jaune-vert. Au centre se trouve le diagramme énergétique du PPV vierge, à gauche celui de l'état polaronique P^+ , et à droite celui de P^- .

Cette déformation s'étend sur plusieurs pas du motif répétitif de la chaîne. On entend par là que dans le cas du PPV par exemple et d'un polaron P^+ (la discussion serait tout à fait similaire dans le cas d'un polaron P^-), l'allongement de la liaison vinyle par passage à l'état de liaison simple de la double liaison centrale $C=C$ du radical vinyle (encadrée en bleu dans la figure II.8a), s'étend sur quelques cycles (environ 7 ou 8 ; en effet la configuration à 7 cycles phényles et 7 radicaux vinyloxy possède à peu près la même valeur du minimum d'énergie que la configuration à 8 cycles phényles et 8 radicaux vinyloxy ; l'une des deux configurations n'est donc pas plus probable que l'autre). A l'autre extrémité de cette étendue, il n'existe pas d'état de charge. Cette situation n'est compréhensible que par l'examen des courbes représentant l'énergie des molécules en fonction de la longueur r de la liaison centrale carbone – carbone de la liaison vinyle qui se prête à la relaxation (Fig. II.8b).

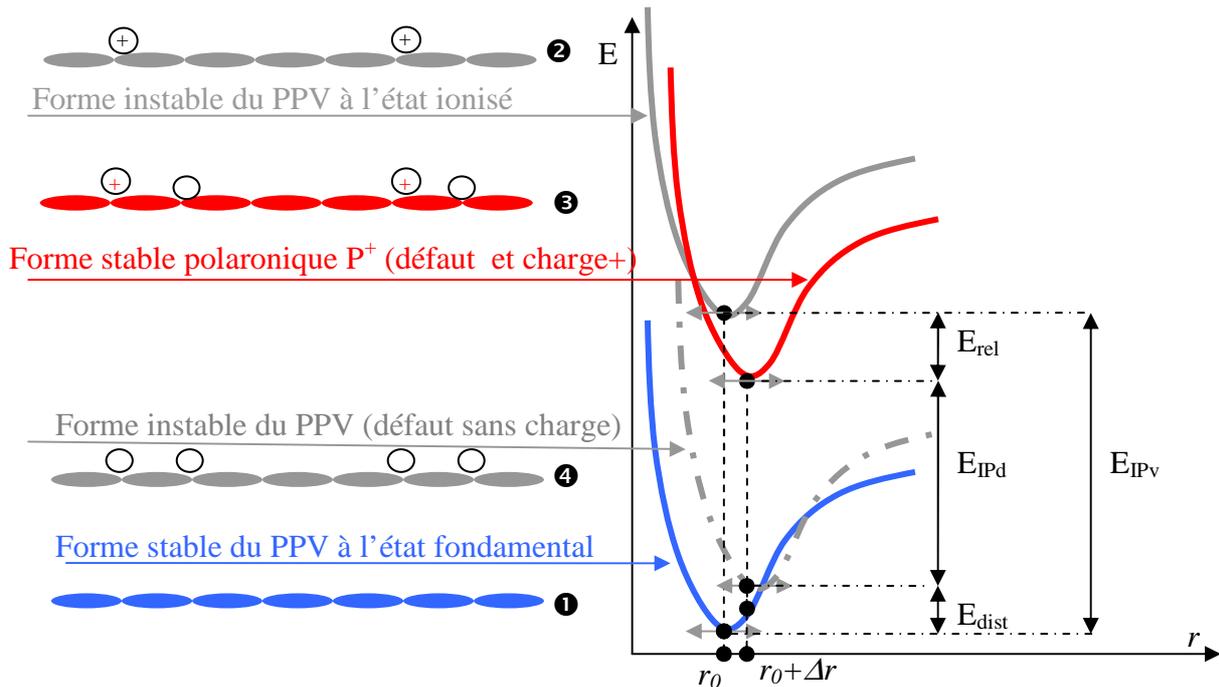


Figure II.8b : Diagramme énergétique des différents états d'un polymère (ici le PPV) en fonction de la longueur de la liaison carbone – carbone (dans le radical vinyle pour le PPV). Chaque ellipse allongée représente le motif (7-8 cycles phényles et 7-8 radicaux vinyles) sur lequel s'étend la déformation liée à l'allongement Δr de la liaison carbone – carbone centrale du radical vinyle. Les états grisés ② et ④ sont instables.

Le diagramme en énergie de la figure II.8b montre que la différence $\Delta\varepsilon = (E_{IPv} - E_{IPd})$ entre l'énergie d'ionisation verticale E_{IPv} (énergie nécessaire au passage de l'état fondamental ① à l'état ionisé ②) et l'énergie d'ionisation de la structure déformée E_{IPd} (énergie nécessaire au passage de l'état déformé ④ à ce même état ionisé ③, qui est l'état polaronique P^+) est supérieure à l'énergie de distorsion E_{dis} (passage de l'état ① à l'état ④) ; il en diffère de la valeur de l'énergie de relaxation E_{rel} . L'injection de charge est donc favorable à l'état ③ polaronique P^+ . Ce processus lié à l'existence de l'état stable polaronique P^+ appelle plusieurs commentaires fondamentaux, qui montrent qu'il est facile pour un électronicien habitué à la fréquentation des semiconducteurs classiques de faire des erreurs extrêmement pénalisantes d'interprétation en électronique organique [140].

II.2.2 Les propriétés spécifiques des états polaroniques

1. Dans un polymère, comme dans tout solide, un processus d'ionisation verticale (passage de l'état ① à l'état ②) mène à la création d'un trou au sommet de la bande de valence ainsi que le montre le (a) de la figure II.8c.

Figure II.8c

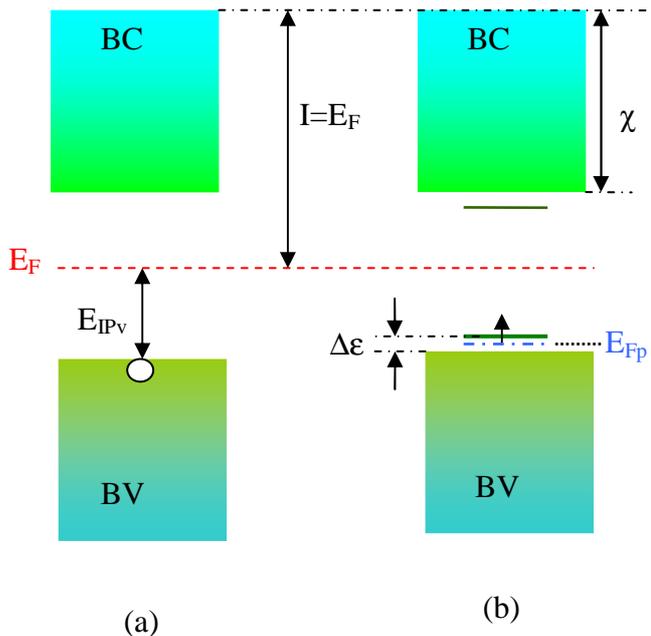
Structure de bandes d'une chaîne polymère dans le cas :

(a) d'un processus d'ionisation verticale,

(b) de formation d'un polaron P^+ .

Noter que l'énergie d'ionisation verticale E_{IPv} , telle que calculée en chimie quantique diffère de sa valeur en électronique de la quantité égale à la valeur de l'énergie de Fermi E_F .

En chimie quantique, E_F constitue en fait l'énergie de référence des énergies. La



Dans ce cas, nous pouvons faire trois remarques :

- aucune distorsion, donc aucune relaxation de géométrie ne se produit sur la chaîne polymère,
- la charge positive qui apparaît sur la chaîne polymère est *délocalisée* sur l'ensemble de la chaîne,
- la présence d'un trou, c'est-à-dire d'un niveau électronique à moitié vide, au sommet de la bande de valence, a pour conséquence l'apparition d'un caractère métallique. Cette analyse correspond à l'idée que beaucoup se font, à tort, du mécanisme de conduction dans les polymères organiques.

2. Dans une chaîne polymère organique, il peut se révéler énergétiquement favorable de *localiser* la charge sur la chaîne, et de produire autour de cette charge une distorsion *locale* du réseau, entraînant une relaxation mécanique. Ce processus provoque l'apparition dans la bande interdite d'états électroniques localisés suite à un *déplacement local* $\Delta\varepsilon$ vers le haut du niveau HOMO, et un *déplacement local* vers le bas du niveau LUMO (cas (b) de la figure II.8.c). La capacité d'une charge à profondément déformer la géométrie du réseau qui l'environne est la signature d'un fort couplage électron – phonon. La quantité $(\Delta\varepsilon - E_{\text{dis}}) = E_{\text{rel}}$ correspondant à l'énergie de formation de ce couplage est l'énergie de liaison de la quasi-particule associée : le polaron. Cette énergie a été calculée à 0,05 eV dans le polyacétylène, 0,03 eV dans le PPP, et 0,12 dans le PPy [141]. En principe, la chimie quantique indique que la condition d'existence de l'état polaronique est favorable lorsque $\Delta\varepsilon > E_{\text{dist}}$, c'est-à-dire si E_{rel} existe, donc si la relaxation est possible. Un point important est à souligner : *lors de la formation d'un polaron, la bande de valence demeure totalement pleine et la bande de conduction totalement vide. Il n'y a donc aucune apparition de caractère métallique, car le niveau incomplètement rempli est localisé.*

3. La position du niveau de Fermi E_F , qui établit une moyenne statistique thermodynamique sur l'ensemble du solide, reste sensiblement au milieu de la bande interdite du matériau vierge, pourvu que la densité surfacique d'états polaroniques ne soit pas trop

forte ($<10^{10}\text{cm}^{-2}$; on sait en effet qu'en deçà de cette valeur de densité de charges d'interface, on ne modifie pas sensiblement la valeur de la tension de bandes plates d'un transistor). Toutefois, si *localement*, en particulier au niveau des interfaces d'injection de porteurs (interface entre électrodes de source ou de drain avec le canal d'une capacité MIS), cette densité dépasse ce seuil, alors la structure peut passer dans un état de non équilibre thermodynamique, comme pour le canal d'un transistor MOS, de telle sorte que l'on peut introduire la notion de pseudo-niveau de Fermi E_{Fp} pour un polaron P^+ , et E_{Fn} pour un polaron P^- , selon le modèle de la théorie de Shockley-Read-Hall de représentation des états électroniques, ou de trous, en excès [142, 143, 144]. Cette notion se trouve corroborée dans le cas simple d'une interface métal / polymère conjugué, dans la mesure où l'épaisseur du polymère est faible (inférieure à 20 nm pour le sexy-phénylène). En effet dans ce cas, le métal injecte naturellement des porteurs dans le polymère par la seule existence d'une forte différence entre les travaux de sortie du métal et du polymère. Il n'existe alors pas d'équilibre thermodynamique, alors qu'au-delà de ce seuil d'épaisseur, il y a équilibre thermodynamique, les états polaroniques s'étant répandu en profondeur [145]. Ces pseudo-niveaux de Fermi (désignés sous le vocable « imref » par Sze) se définissent *localement* uniquement, et en principe comme un niveau de Fermi classique : ils sont positionnés à égale distance entre le plus haut niveau totalement occupé et le premier niveau partiellement inoccupé pour E_{Fp} , et entre le plus haut niveau vide et le plus haut niveau occupé (même à moitié seulement) pour E_{Fn} (Fig. II.8a). Répétons le, ces pseudo-niveaux n'ont qu'une existence *locale*. Ce phénomène, ainsi que nous le verrons à la fin du chapitre suivant, est à l'origine de la difficulté à prévoir les états parasites d'interface dans un transistor organique (analogues aux Q_{SS} d'un transistor MOS), et à appréhender l'existence ou non d'une courbure de bande, voire à seulement la définir, puisque la valeur de leur densité surfacique dépend de l'épaisseur de la couche polymère mise en jeu.

II.2.3 Les états bipolaroniques

Considérons maintenant ce qu'il advient lorsque l'on retire un deuxième électron de la chaîne polymère. La question qui vient naturellement aux lèvres est de savoir s'il est plus facile d'extraire cet électron du polaron déjà existant, que d'un autre site sur la chaîne. Dans le premier cas on obtiendrait ce qui est appelé un *bipolaron*, alors que dans le second un deuxième polaron serait formé. Un bipolaron est donc défini comme une paire de charges identiques associée à une très forte distorsion du réseau. La condition d'existence d'un bipolaron est que l'énergie gagnée par le réseau soit supérieure à la répulsion des forces coulombiennes entre deux charges de signes identiques. Cette condition est en général moins restrictive, car l'organisation structurale du matériau fait que, souvent, un contre-ion se positionne à proximité, diminuant ainsi ces forces de répulsion d'origine coulombienne. Ainsi que le montre la figure II.18d, l'énergie de distorsion du bipolaron est supérieure à celle du polaron, faisant en sorte qu'il en est de même pour $\Delta\varepsilon$, positionnant ainsi le niveau d'énergie du bipolaron plus près du milieu du gap que celui du polaron.

On note également que la diminution en énergie d'ionisation est plus grande dans le cas d'un bipolaron ($2 \Delta\varepsilon_{bip}$) que dans celui d'un polaron ($2 \Delta\varepsilon_{pol}$), ainsi qu'il apparaît sur la figure II.18d en (a) et (b) [141, 146]. Ce qui explique que la probabilité d'existence d'un bipolaron est plus élevée que celle de deux polarons indépendants, malgré la répulsion coulombienne.

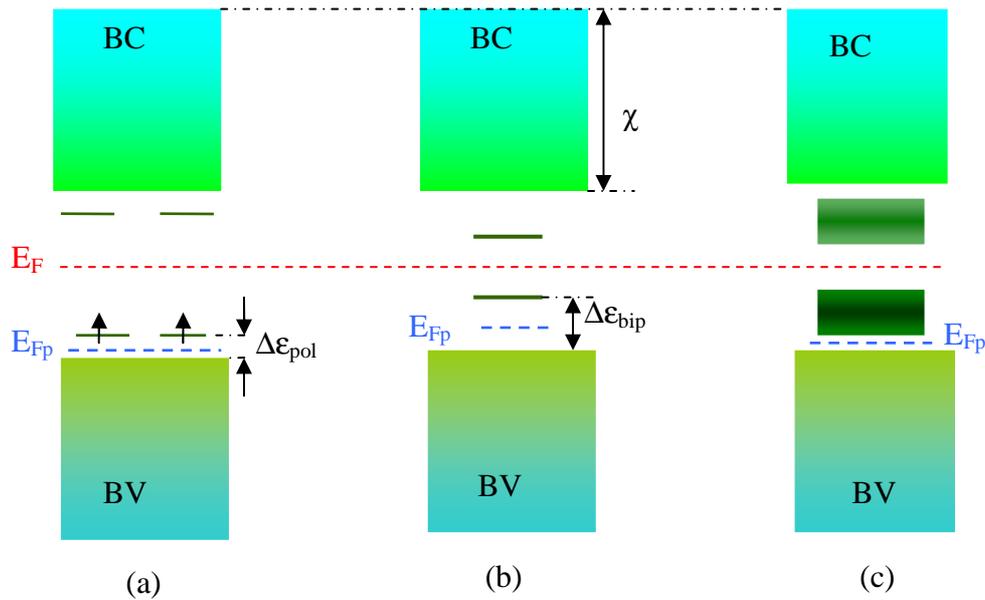


Figure II.18d

Structure de bandes d'une chaîne polymère contenant :

(a) deux polarons P^+

(b) un bipolaron P^{++}

(c) une bande de polarons p (dopage p, ou forte injection de trous)

Chacun des deux polarons en (a) possède un spin $1/2$, alors que l'état bipolaronique p a un spin nul.

De façon générale, il existe un équilibre entre le nombre de bipolarons et celui de polarons, déterminé par la différence d'énergie entre l'énergie de liaison d'un bipolaron et celle de deux polarons [147]. Cette différence vaut sensiblement 0,45 eV dans le PPy, et 0,34 eV dans le $[CH]_x$ en faveur de la formation du bipolaron [146]. Ainsi est-il plus facile dans ces types de polymères d'extraire la seconde charge que la première, contrairement au cas général d'une molécule ou d'un atome isolé. Chacun de ces états, polaronique ou bipolaronique, se repèrent au moyen des transitions optiques qu'ils autorisent. Ainsi, la présence d'un bipolaron a pour conséquence l'apparition de deux transitions optiques en dessous de la transition bande à bande (entre BV et BC). Pour un bipolaron p, ces deux nouvelles transitions permettent :

- pour l'une, le saut d'un électron de la BV vers le niveau bipolaronique le plus bas,
- pour l'autre, la promotion d'un électron de la BV vers le niveau polaronique supérieur.

La force d'oscillateur de la transition la plus basse est beaucoup plus élevée que celle de la plus haute, traduction quantique du fait que la bande polaronique supérieure est statistiquement vide [148]. Lorsque plusieurs polarons de natures différentes, c'est-à-dire placés sur des sites différents à même de constituer une bande (cas (c) de la figure II.18d), sont présents sur la chaîne, il existe la possibilité d'un troisième type de transition entre deux niveaux polaroniques.

La forme dopée n est difficile à maintenir en l'état à l'air libre, en raison de la diffusion naturelle de l'oxygène qui effectue immédiatement un contre-dopage. La présence d'une couche de protection en surface est nécessaire pour effectuer un blocage de cette diffusion (packaging). Ce problème est général à tous les composants organiques pour cette raison. Une autre façon, plus élégante, de procéder est d'effectuer un maillage serré du polymère en surface lors de sa synthèse afin d'interdire à l'oxygène d'y diffuser, et d'effectuer une implantation de l'élément dopeur n à travers cette couche [59].

En conclusion, soulignons l'importance des polarons et des bipolarons, puisqu'ils rendent compte des propriétés de transport dans les polymères de dimension infinie et idéaux. On veut dire par là sans défaut. Dans le cas réel, s'y superposent d'autres phénomènes dont on parlera plus loin à propos de la compétition et du choix entre petites molécules (dimension finie) et polymères (molécules plus longues).

III-LES SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES DE SECONDE GENERATION

III.1- Le génie chimique et la fonctionnalisation à l'origine de la seconde génération

Il a fallu attendre quelques années pour que les chimistes, à l'aide de greffages latéraux de radicaux souples sur les chaînes hyper conjuguées du type PPP ou PPV, rendent ces matériaux processibles [60].

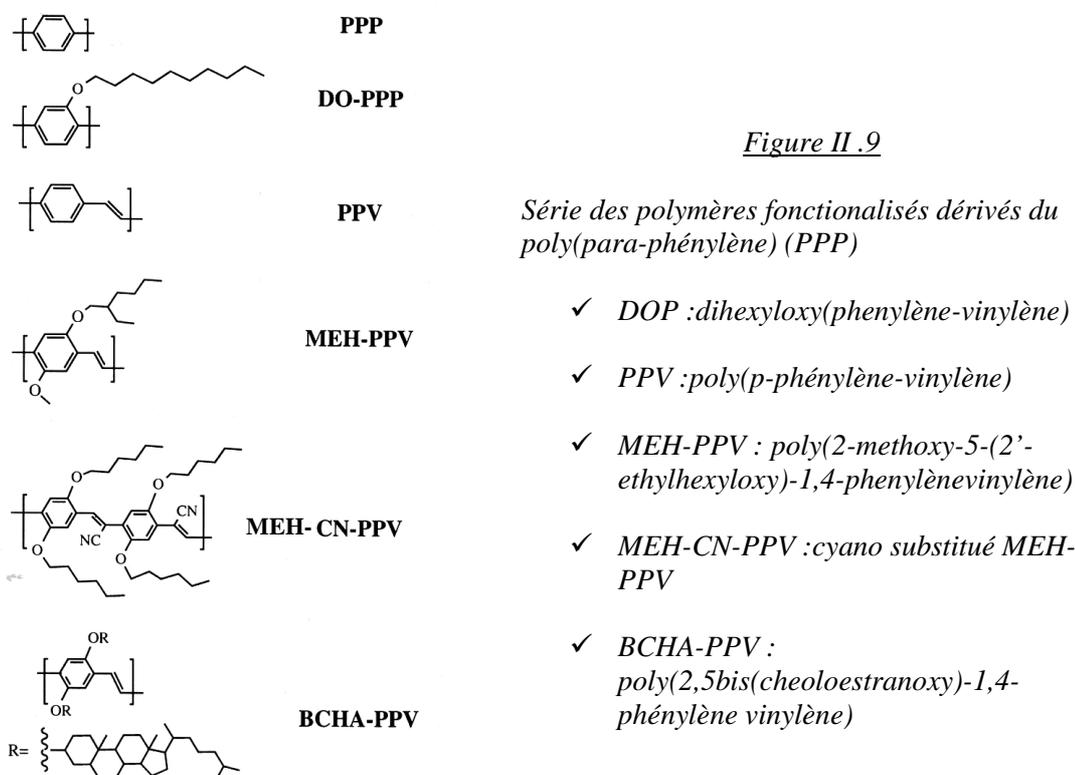


Figure II.9

Série des polymères fonctionnalisés dérivés du poly(para-phénylène) (PPP)

On parle de fonctionnalisation. Il s'agit là d'un art particulièrement subtil dans l'architecture des molécules qui ne doit rien au hasard. Il résulte d'un savant calcul de longueurs de liaisons, d'angles de rotation de ces liaisons, des énergies correspondantes pour que la structure soit stable à partir du phénomène d'hybridation d'orbitales, et donc d'une appréhension de ces dernières en termes de chimie quantique qui nécessite d'importants moyens de calculs. Le meilleur exemple est celui des dérivés du PPP, comme le PPV, et le MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phénylènevinylène)), qui est, lui, soluble dans la méthyl-éthyl-cétone (Figure II.9) [61].

Cette technique qui permet de rendre processibles les matériaux, tout en leur conservant certaines propriétés d'origine, autorise également l'ajout d'autres propriétés,

comme l'ajustement de la largeur de la bande interdite (*Tab. II.1*), ou l'amélioration des propriétés de transport, suivant la nature du radical fonctionnel greffé.

Polymère	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
PPV	-5,2	-2,7	2,5
CN-PPV	-5,55	-2,7	2,85
MEH-CN-PPV	-5,55	-3,1	2,45
MEH-PPV	-4,9	-2,8	2,1

Tableau II.1 : positions des bandes HOMO et LUMO , et largeur de la bande interdite E_g dans différents dérivés du PPV, suivant la nature des radicaux greffés sur le squelette de PPV. (CN-PPV : cyano-PPV ; MEH-PPV : methoxy-ethyloxy-PPV ; MEH-CN-PPV : methoxy-ethyloxy-cyano-PPV). Historiquement, l'augmentation de la largeur du gap avait pour but de produire une électroluminescence dans le bleu.

III.2 Les trois différentes natures de semiconducteurs pour transistors

Dans le cas particulier d'un travail purement académique pour mettre au point une technologie, ou tester un matériau, le semiconducteur est imposé. Cependant au plan industriel, pour la fabrication d'un dispositif, un compromis est toujours nécessaire. Ces dernières années ont vu s'affronter deux grandes multinationales, PHILIPS et SAMSUNG, derrière lesquelles deux stratégies différentes dans les choix de semiconducteurs ont piloté les recherches, et par voie de conséquence les procédés de fabrication en conditions de production. Le dispositif visé était l'écran plat à diodes organiques électroluminescentes. PHILIPS, qui avait racheté les brevets de CDT (Cambridge Display Technologies), avait choisi les polymères pour les transistors et les dendrimères pour les diodes, alors que SAMSUNG avait fait le pari des petites molécules. C'est ce dernier qui l'a finalement emporté. Est-ce réellement pour des raisons d'avantages technologiques ou plutôt pour un ensemble économique dû en particulier à la situation géographique, il n'existe pas à notre connaissance de réponse pertinente.

La figure II.9 représente les trois natures fondamentales de structures moléculaires rencontrées dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique organiques :

- a- les petites molécules,
- b- les polymères,
- c- les graphèmes, une généralisation des NTC (Nano Tubes de Carbone),

Les graphènes demeurent pour l'instant du domaine du laboratoire exclusivement. Nous reviendrons cependant plus loin sur leur cas, en raison de leur potentiel.

Le débat entre petites molécules et polymères ne doit avoir lieu à notre sens que dans le cadre d'un dispositif donné, ou d'un composant donné. C'est à propos des diodes organiques électroluminescentes qu'il a pris le plus d'ampleur. Les partisans des petites molécules considèrent que l'atout majeur de ces milieux est leur rendement quantique plus élevé que celui des polymères. Ce paramètre ne concerne pas les transistors. Celui qui est intéressant dans ce cas est la mobilité, qui est attenante à l'étendue de la délocalisation des orbitales électroniques le long de la chaîne. Beljone a montré qu'elle peut atteindre 10 nm dans un polymère [62], ce qui apparaît, dans la plupart des cas, supérieur à la dimension d'une petite molécule. De plus, dans un canal semiconducteur constitué de l'adjonction de plusieurs petites molécules, il existe un grand nombre de barrières de potentiel entre molécules qui

constitueraient autant de limitations à la mobilité des porteurs, d'après les partisans des polymères.

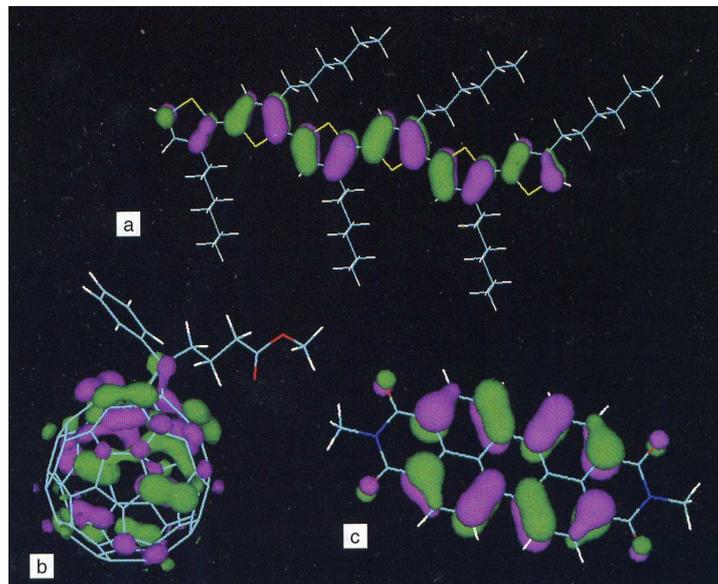


Figure II.9 : représentation des orbitales HOMO (en vert les positives, en magenta les négatives ; leurs phases diffèrent de π et elles ont même rôle) des trois modèles de base de structures moléculaires fonctionnalisées [59]:

- a : un polymère mis en œuvre dans les premiers transistors organiques, le P3HT (poly(3-hexylthiophène) ; semiconducteur type p
- b : un dérivé du C_{60} , semiconducteur de type n : le [6,6]-phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM), un ancêtre des graphènes
- c : une petite molécule dérivée du parylène, semiconducteur totalement amphotère, le N,N'-diméthyl-3,4,9,10-parylène bis(tétracarboxyl diimide (MPP)

Or, la réalité des résultats présentés dans les tableaux suivants oblige à constater qu'il n'en est rien. Les petites molécules, et le pentacène en particulier, possèdent en règle générale des mobilités en trous supérieures à celles des polymères, même les plus conjugués avec des chaînes latérales s'imbriquant un maximum afin d'obtenir une délocalisation optimale. On peut essayer d'en donner une interprétation.

Désignons par

- ✓ L_0 la longueur sur laquelle les trous peuvent se déplacer (dimension de l'orbitale π le long de la petite molécule, en règle générale égale à celle de la molécule),
- ✓ L_B l'étendue de la barrière entre deux molécules,
- ✓ μ_0 et μ_B les mobilités respectives

Faisons l'hypothèse qu'une règle du type Matthiessen s'applique aux mobilités. Alors :

$$\frac{L_0 + L_B}{\mu_i} = \frac{L_0}{\mu_0} + \frac{L_B}{\mu_B}$$

où μ_i représente la mobilité du milieu, petites molécules et barrières de potentiel comprises. Il en résulte que :

$$\mu_i = \mu_0 \frac{1 + \frac{L_B}{L_0}}{1 + \frac{L_B \mu_0}{L_0 \mu_B}} \quad \text{qui devient dans l'hypothèse réaliste où } L_0 \gg L_B : \mu_i \cong \mu_0 \frac{1}{1 + \frac{L_B \mu_0}{L_0 \mu_B}}$$

Dans l'hypothèse où : $\frac{L_B}{L_0} \ll \frac{\mu_B}{\mu_0}$ alors : $\mu_i \cong \mu_0$

Il faut croire que cette succession d'approximations est vraie pour que la mobilité moindre dans les barrières de potentiel entre molécules n'handicape pas trop les milieux à petites molécules par rapport aux polymères.

IV-REVUE DES PRINCIPALES CLASSES DE SEMICONDUCTEURS USUELS

IV.1 Les semiconducteurs organiques monocristallins

L'usage de monocristaux dans les transistors est purement de nature académique. Il est effectivement très difficile de placer le canal dans la direction cristalline choisie. Le taux de réussite dans la fabrication de tels transistors, très souvent en structure *bottom-contact* (BC), ne dépasse pas 1/14 chez *Lucent Technologies* [63]. Les monocristaux peuvent être fabriqués en phase liquide ou en phase vapeur. La figure II.10 en donne les principaux représentants.

Le tableau II.2, issu de la référence [64] présente les mobilités mesurées en régime de saturation suivant :

- ✓ le type de porteur, p ou n
- ✓ la structure du transistor. Indiquons simplement ici qu'il en existe trois modèles (cf. Chap III, §I.2) :
 - *bottom-contact* (BC) ou contact en dessous
 - *top-contact* (TC) ou contact au dessus
 - *top-gate* (TG) ou grille au dessus,

Le modèle choisi dépend des matériaux mis en œuvre d'une part, et d'autre part de l'optimisation de la valeur du courant de drain. Le chapitre III consacré à la modélisation du transistor traite du problème de ce choix de structure.

- ✓ la nature du diélectrique. Ainsi que le chapitre III le montrera, les charges parasites stockées à l'interface entre l'isolant et le semiconducteur sont des éléments essentiels du fonctionnement du transistor, au même titre que d'autres caractéristiques du diélectrique comme sa permittivité électrique. La nature du diélectrique et de son interface vont même jusqu'à conditionner le type de cristallisation du semiconducteur, ainsi que nous le montrerons un peu plus loin.

Il est bien entendu regrettable que l'on ne puisse pas atteindre la mobilité intrinsèque des porteurs dans les semiconducteurs. L'outil de mesure qu'est le transistor influence grandement la mesure. Mais on ne sait pas faire autrement.

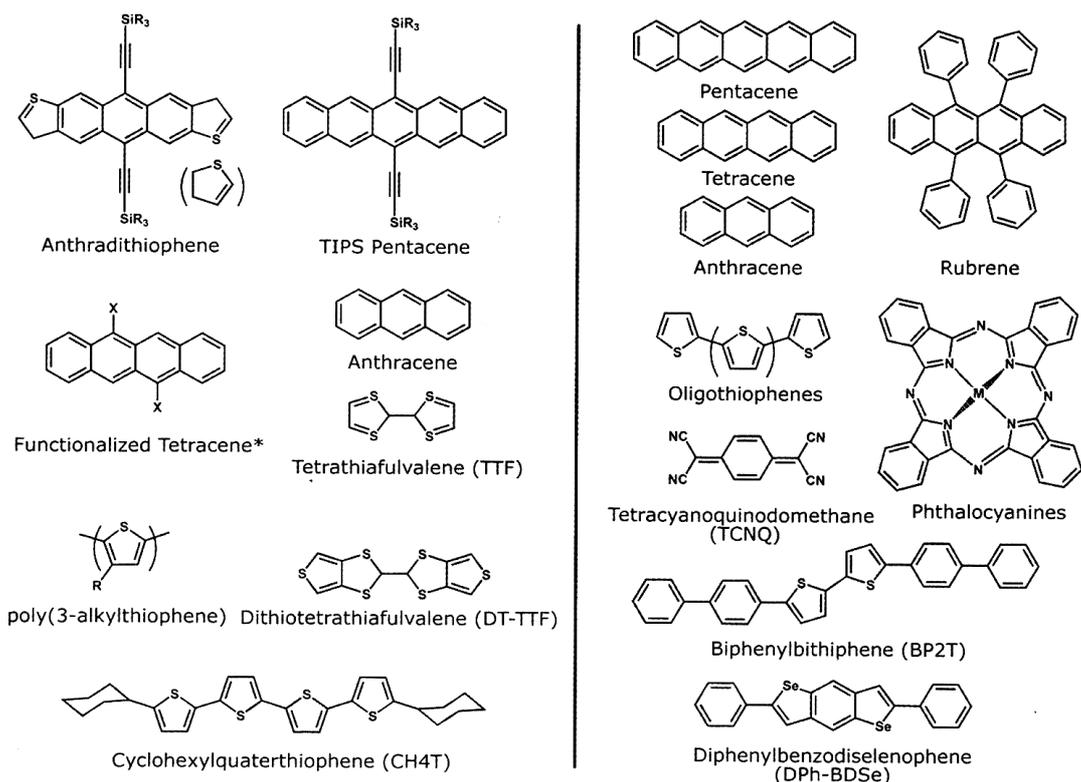


Figure II.10 : Dans la colonne de gauche, figurent les semiconducteurs monocristallins qui ont pu être obtenus par croissance en phase solide. Ces molécules résultent de la fonctionnalisation de certaines molécules de la colonne de droite (qui produisent, elles, des monocristaux en phase vapeur) pour être solubles dans une cétone en général.

Growth Method	Material	Type	Mobility (cm ² /Vs)	Structure	Dielectric	Notes
Vapor	Rubrene ²⁷	<i>p</i>	20	BC, BG	Air-gap	–
	Pentacene ²⁴	<i>p</i>	2.2	TC, TG	Parylene	–
	Tetracene ²⁵	<i>p</i>	2.4	BC, BG	PDMS	–
	Anthracene ⁹⁶	<i>p</i>	0.02	BC, BG	SiO ₂	<i>T</i> = 170-180 K
	CuPc ⁹⁷	<i>p</i>	1	TC, TG	Parylene	–
	FCuPc ⁶³	<i>n</i>	0.2	TC, BG	SiO ₂	Crystalline ribbons
	TCNQ ⁷⁸	<i>n</i>	1.6	BC, BG	Air-gap	–
	DPh-BDSe ⁵⁸	<i>p</i>	1.5	TC, TG	Parylene	–
	BP2T ⁶⁵	<i>p</i>	0.42	TC, BG	SiO ₂	Epitaxially grown
Solution	DT-TTF ⁸⁰	<i>p</i>	1.4	BC, BG	SiO ₂	Drop-cast
	CH4T ⁹⁸	<i>p</i>	0.2	BC, BG	SiO ₂	Drop-cast
	TIPS pentacene ⁴²	<i>p</i>	0.17	BC, BG	SiO ₂	Drop-cast, crystalline domains
	Anthradithiophene, R = Et ⁴²	<i>p</i>	1.0	BC, BG	SiO ₂	–

Tableau II.2 : valeur de la mobilité dans les monocristaux organiques semiconducteurs. Les nombres renvoient aux articles originaux cités dans la référence [64]. PDMS : poly(diméthylsiloxane) ; CuPc : phtalocyanine de cuivre ; FCuPc : phtalocyanine de cuivre perfluorée ; TCNQ : tétracyanoquinodiméthane ; DPh-BDSe :diphénylbenzodiséléophène ; BP2T :biphényldithiophène ; DT-TTF :dithiotétrathiafulvalène ; CH4T : cyclohexylquaterthiophène TIPS :triisopropylsilane.

Le pentacène est le matériau le plus étudié. Le nombre de publications le concernant est trop élevé pour pouvoir rendre compte de toutes.

On doit, par ailleurs, bien entendu se poser la question de savoir en quoi il est intéressant de fabriquer des transistors à semiconducteurs monocristallins, compte tenu des réserves énoncées précédemment. On peut en ajouter une supplémentaire et essentielle : les résultats qui figurent dans le tableau II.2 sont des valeurs moyennes obtenues chez plusieurs auteurs de façon à lisser les nombreuses variations enregistrées, tellement les procédés de fabrication du transistor influencent ces résultats. En effet, il faut noter que, comme la plupart des cristaux, les cristaux organiques sont anisotropes, et que la mobilité dépend des axes cristallins choisis. Or, le procédé de dépôt conditionne l'orientation de ces axes. Examinons par exemple le cas du rubrène. Podzorov [65] enregistre une valeur de $20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ selon l'axe b , alors que selon l'axe a la mobilité ne dépasse pas $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Pour Menard [66], selon l'axe b le plus favorable la mobilité est de seulement $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $2,7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ selon l'axe a . En gros les résultats sont dans un rapport de 2 selon l'auteur. Le tableau II.2 indique donc des ordres de grandeur. Et mis à part un cas [67], ces valeurs sont toujours supérieures à celles enregistrées dans les milieux polycristallins. Et en ce sens, les valeurs de la mobilité en monocristal représentent les valeurs vers lesquelles doivent tendre les procédés de dépôt de matériaux de type polycristallin moins coûteux.

IV.2 Les semiconducteurs organiques à petites molécules conductrices en trous

IV.2.1 Une vue générale

Il s'agit probablement de la variété de semiconducteurs organiques la plus usitée dans les transistors. Les matériaux sont ici des polycristaux de petites molécules. Au cours de ce paragraphe, on ne considérera de façon générale, et sauf mention spéciale, que des structures de type 2D (Fig. II.11). Ces semiconducteurs sont en effet déposés, que ce soit pour des transistors en structure *top-contact* (TC) ou *bottom-contact* (BC), sur le diélectrique de la structure MIS par des procédés peu coûteux, évaporation sous vide, ou à la tournette. Et, sauf cas particulier, c'est ce type de structure 2D qui est favorisé.

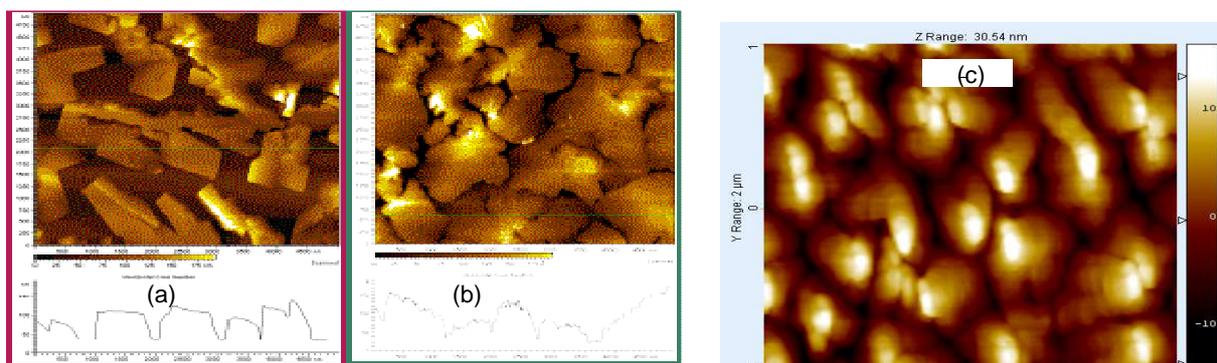


Figure II.11 : Vues par AFM de la nucléation du pentacène. Sur un substrat de SiO_2 , traité au préalable aux UV et à l'ozone où $\phi_{\text{Mol-SiO}_2}=0,105 \text{ eV}$, les premiers grains déposés (a) sont typiques d'une croissance en 2 dimensions. La forme des grains est moins caractéristique lorsque l'épaisseur de la couche atteint la dizaine de nanomètres (b)(résultats de IMEC [68]). Sans traitement à l'ozone, sur polymère, ici un PMMA de faible poids moléculaire ($M_w=12\ 000$), pour une épaisseur déposée de 50 nm, la nucléation est nettement moins apparente (c) : nos résultats, 25 nm de Pc5 sur PMMA.

On verra plus loin comment une fonctionnalisation de la surface du diélectrique favorise une croissance 3D, à même d'améliorer de façon significative la mobilité dans le canal du transistor. Il s'agit là de procédés relativement délicats conduisant à ce qu'on pourra considérer comme une troisième génération de semiconducteurs organiques, qui seront examinés un peu plus loin.

On retrouve parmi les molécules représentatives de ce groupe certaines de celles qui produisent des monocristaux (Fig. II.12). Ce sont uniquement les conditions de dépôt qui diffèrent ; elles sont ici moins fines et moins coûteuses, correspondant mieux à des conditions industrielles de fabrication.

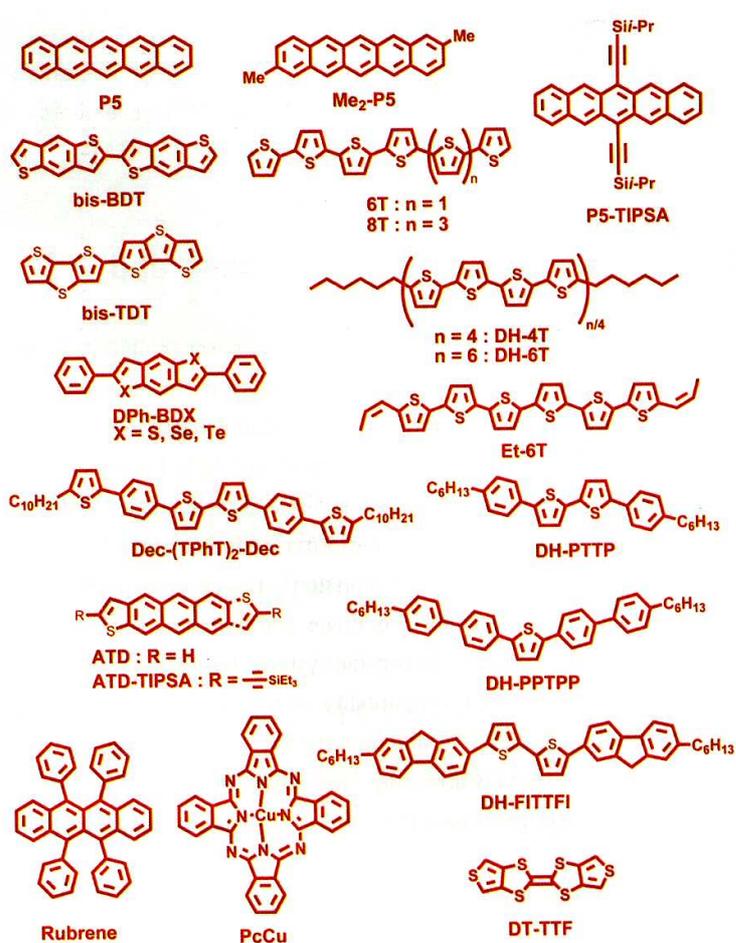


Figure II.12 : Structures chimiques d'entités représentatives des « petites molécules » semiconductrices pour transistors à canal p.

Historiquement, les molécules qui ont conduit dans les transistors le plus aisément à des résultats convenables sont les phtalocyanines, dont celle de cuivre (PcCu) est représentée dans la figure ci-contre. Les premiers usages des Pcs en tant que semiconducteur remontent aux années 70 [69] et comme canal d'un transistor à la fin des années 90 où des mobilités $\mu_p=0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ont été enregistrées, avec des rapports

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = 10^5 \text{ [70].}$$

Mentionnons que des dérivés de seconde génération de PcCu ont été synthétisés, notamment en association avec du pentacène P5 pour des applications toutes autres que le transistor. Associés à un semiconducteur n, le N,N' - di(propoxyethyl)perylène-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PTCDI), ils sont susceptibles de produire une peau artificielle [71].

Les technologies modernes des nanostructures ont permis de synthétiser des PcCu en

géométrie discotique dans un canal de transistor. Les mobilités atteignent $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, avec un $\frac{I_{on}}{I_{off}} = 100$ [72].

L'utilisation des phtalocyanines apparaît néanmoins comme anecdotique de nos jours dans les transistors. Et, de fait, il est possible, dans un effort de synthèse, de ramener à trois le nombre de grandes catégories de petites molécules :

- Les acènes, dont l'anthracène et le tétracène sont en quelque sorte les ancêtres, puisque leurs propriétés conductrices sont connues depuis 1954 [73]. Les fleurons de cette catégorie sont le pentacène initialement proposé par Horowitz en 1991 [74], et plus récemment (2001) le rubrène [75].
- Les semiconducteurs construits autour du pentacycle de thiophène, dont l'équipe de Francis Garnier a mis en évidence les remarquables propriétés d'autostructuration (π -stacking) capables d'induire une organisation supramoléculaire.
- Les molécules à base de pentacène sur lequel sont greffés des groupes terminaux à base de thiophène, donc en fait des molécules combinant les deux catégories précédentes, pour pouvoir bénéficier de leurs avantages respectifs : l'organisation spatiale de la molécule du pentacène et la possibilité de greffage sur les cycles thiophènes de groupes fonctionnels autorisant la solubilité dans le solvant de son choix.

Semiconductor†	μ (cm ² /Vs)	I_{on}/I_{off}
Rubrene (air, PMMA) ²²	1.5-20	1.5-20
P5 ²⁷	1.5	10 ⁸
P5 (PVP-CP) ²⁸	2.9-3.0	10 ⁵
P5 (Al ₂ O ₃) ⁴⁹	0.06-0.1	~10 ⁶
P5 (SiN _x) ⁵⁰	0.2-0.4	~10 ⁸
P5 (Ta ₂ O ₅) ⁵¹	0.24	10 ⁴
P5 (Gd ₂ O ₃) ⁵²	0.1	10 ³
P5 TiO ₂ +P α MS ⁵³	0.8	10 ⁴
P5 (BZT or BST) ⁵⁴	0.32-0.60	~10 ⁵
P5-precursor ⁶¹⁻⁶³	0.01-0.2	~10 ⁵
P5-precursor ^{64,65}	0.89	~10 ⁷
Me ₄ -P5 ⁶⁶	0.3	10 ³ -10 ⁵
P5-TIPSA ^{67,68}	0.17	~10 ⁵
6T ⁷⁰	0.002	
8T ⁷¹	0.33	
DH-6T ^{70,75}	0.05	10 ³
DH-4T ⁷⁵	0.06	10 ⁶
Me ₂ -6T ⁷⁶	0.02	
Et-6T ⁷⁷	0.03-0.05	>10 ⁵
Bis-BDT ⁷⁸	0.04	
Bis-TDT ⁷⁹	0.05	~10 ⁸
DPh-BDX ^{80,81}	0.01-2.0	10 ³ ->10 ⁷
DH-PTTP ⁸²	0.09	10 ⁵
DH-PPTPP ⁸²	0.02	10 ⁴
Dec-(TPhT)2-Dec ⁸⁴	0.4	10 ⁵
DH-FITTFI ⁸⁵	0.1	10 ⁴ -10 ⁵
ADT ⁸⁶	0.1	
PcCu ⁹⁰⁻⁹³	0.02-0.1	~10 ⁵
DT-TTF ¹⁴⁵	1.4	~10 ⁵
PcCu Ta ₂ O ₅ ⁹¹	0.01	~10 ⁴
Bis-BDX ⁸¹	0.17-2.0	10 ⁶ -10 ⁷

Tableau II.3

Valeurs de la mobilité des trous et du rapport I_{on}/I_{off} dans les transistors mettant en œuvre des petites molécules semi-conductrices de type p recensées par Facchetti [76].

Les matériaux sont supposés purifiés à 99,9%.

La mobilité, dépendant de la nature de l'interface avec le diélectrique, est fonction de la nature même du diélectrique.

Les références citées dans ce tableau sont celles de Facchetti.

Elles précisent la nature du diélectrique et le procédé de dépôt du semiconducteur organique. Si aucun renvoi n'est indiqué, l'isolant est l'oxyde de silicium SiO₂.

IV.2.2 Les acènes

Le pentacène, quoique étant un matériau sensible à la lumière et à l'oxydation, ne serait-ce que par l'oxygène de l'air, a fait l'objet d'un grand nombre d'études, parce qu'il cumule trois avantages essentiels pour les applications industrielles :

- les mobilités obtenues font partie des meilleures parmi les semiconducteurs organiques (cf. tableau II.3),
- il se dépose facilement par évaporation sous vide,
- il est commercialement disponible depuis l'an 2000 à un prix correct pourvu qu'une pureté de 99,99 % ne soit pas exigée ; auquel cas, il est préférable de choisir une pureté de seulement 97 % et de terminer soi-même la purification.

Le rubrène n'est commercialement en vente que depuis 2007, à un prix encore élevé. Dans la pratique, il n'offre pas de performances notablement supérieures à celles du pentacène, tout au moins en configuration de polycristal 2D. En vue d'applications industrielles, il ne se présente donc pas encore comme un concurrent sérieux du pentacène.

En ce qui concerne le pentacène, il faut distinguer les transistors dont le diélectrique est SiO₂, des transistors à diélectrique organique,

- avec l'oxyde de silicium, la mobilité n'excède pas 1,5 cm²V⁻¹s⁻¹, avec des rapports $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ pouvant atteindre 10⁸ [77],
- avec des diélectriques polymères, on relève des mobilités aussi élevées que 3 cm²V⁻¹s⁻¹, alors que les rapports $\frac{I_{on}}{I_{off}} = 10^5$ sont les plus courants [78].

Le pentacène peut être dopé *n* à l'iode par diffusion thermique en phase vapeur dans un courant d'hydrogène ou d'azote [79] ; mais ce n'est qu'une performance sans lendemain, puisque on sait que ces types de composés ne sont pas stables au cours du temps. Le dopage par implantation ionique pourrait donner des résultats plus stables dans le temps, mais les dommages produits abaisseraient la mobilité de façon drastique. Nous n'avons, en conséquence, pas effectué de tentative dans ce sens.

Le rôle des diélectriques est essentiel dans la formation du canal du transistor, ainsi que le montrera le chapitre III. Les isolants minéraux ont été étudiés dans le but d'optimiser le courant de drain à travers l'augmentation de la capacité MIS par le biais de la permittivité électrique de l'isolant (cf. Chap. III). Ainsi la mise en œuvre des diélectriques "high κ ", Al₂O₃ [80], SiN_x [81], HfO₂, Ta₂O₅ [82], Gd₂O₃ [83], TiO₂ [84] a permis d'améliorer sensiblement les performances par rapport à SiO₂.

L'emploi des diélectriques polymères est autrement plus enthousiasmant par l'offre des perspectives liées à la nature même de ces diélectriques, qui permet de bénéficier des apports du génie chimique. On peut répertorier leurs avantages sur les minéraux sous trois rubriques :

- 1) ils sont plus faciles à mettre en œuvre par spin-coating,
- 2) les transistors résultants présentent de bien meilleures performances (cf. les mobilités mentionnées ci-dessus) [85], au point de pouvoir fonctionner en régime d'inversion [86],
- 3) ils se prêtent à ce qu'on peut appeler *la troisième génération de semiconducteurs organiques* par fonctionnalisation de l'interface (cf. le § V de ce chapitre).

Le génie chimique ouvre également des possibilités par rapport au pentacène lui-même. Réputé insoluble, même dans les solvants aromatiques, et possédant un point de fusion élevé (légèrement inférieur à 350°C, suivant son degré de pureté), son dépôt en couche mince nécessite un procédé fonctionnant à température relativement élevée pour la filière organique,

essentiellement l'évaporation sous vide. A cette température, le diélectrique organique peut être détruit ou subir des modifications gênantes et irréversibles. Aussi serait-il quelques fois intéressant de pouvoir disposer d'un pentacène pouvant être déposé par un procédé basse température, à la tournette par exemple. La mise en solution du pentacène a été réalisée pour la première fois en 2001 par Anthony au moyen d'un dérivé vinyl substitué au silicium avec 3 radicaux alcanes : le P5-TIPSA (Fig. II. 12), dont la mobilité peut à l'état cristallin atteindre $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, mais dans la pratique en polycristal 2D reste au mieux cent fois plus faible [87]. Une autre méthode, plus ancienne, moins élégante et plus contraignante, consiste à passer par le stade intermédiaire d'un précurseur. On peut utiliser le P5-TCB, qui se convertit en pentacène par un léger chauffage entre 140°C et 220°C (Fig. II.13). Le procédé date de 1995. Les mobilités sont seulement de 0,01 à $0,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [88]. Un autre procédé consiste à provoquer une synthèse de Diels et Adler entre le P5-SIR et une N- sulfanylalkylamide [89] (Fig. II.13).

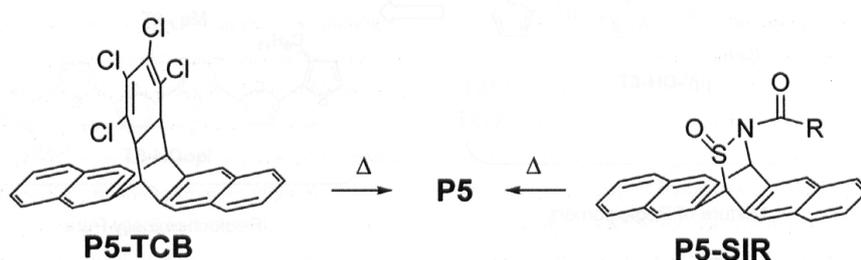


Figure II.13 : Méthode de conversion en pentacène de deux précurseurs, le P5-TCB ou le P5-SIR, par élévation de température entre 140°C et 220°C .

La solubilisation peut également être obtenue par greffage de radicaux méthyles sur le P5, sous forme de $\text{Me}_2\text{-P5}$ ou $\text{Me}_4\text{-P5}$ [90]. Dans tous les cas, les mobilités sont plus faibles que par le procédé sec d'évaporation sous vide.

IV.2.3 Les semiconducteurs bâtis autour du thiophène

Les composés reposant sur l'hétérocycle à 5 côtés de thiophène se prêtent à une hybridation et une conjugaison forte, impliquant une importante délocalisation électronique le long du squelette. Il est possible de dégager présentement en gros 4 catégories de molécules (on oubliera les anciens 3T et 4T).

1. L' α -sexithiophène (α -6T) et ses dérivés

Très tôt, le groupe de Francis Garnier a mené une étude systématique du rôle de l'interface isolant / α -sexithiophène (α -6T) dans les transistors [91]. Le meilleur résultat a été obtenu avec le PVA (polyvinyl alcool) : $\mu_p = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

La faculté de greffer des radicaux méthyles ou hexyles sur l' α -6T autorise la solubilisation de ces dérivés, et même bien plus. En effet, on sait que le transfert de charge entre chaînes est un obstacle à une bonne mobilité. De ce point de vue, les α,ω -alkyl(hexyl) substitués du 6T présentent dans les cristallites des conditions de transport bien plus confortables que d'autres composés. Dans ces zones, les molécules subissent une organisation supramoléculaire en s'empilant par plans parallèles contenant le squelette de cycles thiophènes et les radicaux latéraux de substitution (Fig. II.14).

Bien entendu, la mobilité est maximale le long de la chaîne de thiophènes (jusqu'à $0,05 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le DH-6T (di-hexyl sexithiophène) [92]. Mais le point important est que les orbitales π de ces cycles, se trouvant en dehors de ce plan, peuvent se recouvrir de plan à plan, améliorant la mobilité perpendiculairement à ces plans (π -stacking).

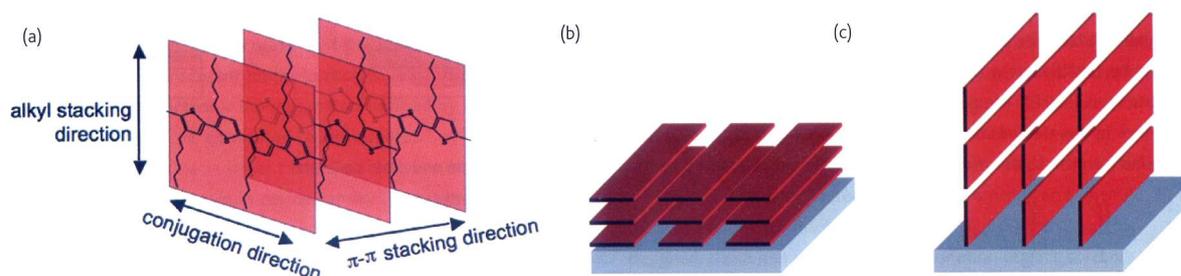


Figure II.14 : Structure d'une cristallite dans les polythiophènes. (a) : Dans les directions de conjugaison et de recouvrement d'orbitales π (π - π stacking), le transport de charges est nettement meilleur que dans la direction d'expansion des groupements alkyles. (b) : structure où les plans sont parallèles au plan du substrat ; mauvaise optimisation pour la mobilité. (c) : les plans sont perpendiculaires au plan du substrat ; si la direction source-drain est celle de la conjugaison ou du π - π stacking, la mobilité sera améliorée.

Dans la troisième direction, celle des radicaux alkyles, la mobilité est inférieure de plusieurs ordres de grandeur.

La solubilité du 6T peut être très améliorée dans les solvants organiques par une di-substitution en β, β' par des radicaux hexyles. Malheureusement, la mobilité résultante est mauvaise ($< 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [93]. Elle est due à une répartition non régulière dans l'espace des radicaux substitués, qui, en fait, conduit à un mélange de trois composés, le bon matériau : le régiorégulier iso(DH-6T) ($\mu_p = 0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), le Me₂-6T ($\mu_p = 0,02 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), et une mixture des deux.

2. L'octothiophène (8T)

A l'état non substitué, il présente naturellement une mobilité aussi élevée que $0,33 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [94].

3. Les BDT et TDT

Afin de favoriser la conjugaison, les travaux se sont orientés ensuite vers des molécules accolant au thiophène

- soit un cycle benzénique, les benzodithiophènes (BDT),
- soit un autre cycle de thiophène, les thiénodithiophènes (TDT) (Fig. II.12).

Déposé en phase vapeur sur un substrat dont la température ne dépasse pas 100°C , le bisBDT a une mobilité de $0,04 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [95]. Le bisTDT ne présente pas de performances sensiblement supérieures ($0,05 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), alors qu'il a l'originalité de présenter un π -stacking très compressé, complètement différent de celui de l' α 6T ou du pentacène [96]. On peut mentionner dans cette catégorie des composés où le soufre du cycle à 5 côtés est remplacé par des calcogénures (DPh-BDX, où X = Se, ou Te, (Fig. II.12)). Des mobilités de $2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ont pu être obtenues [97].

4. Les oligomères de thiophènes – phénylènes

Les oligo-polythiophènes présentent l'inconvénient, étant riches en électrons π délocalisés, de posséder une bande HOMO placée très haute en énergie, les rendant ainsi sensibles à l'oxydation à l'air ambiant, donc relativement instables. Une solution, pour abaisser la position de cette bande HOMO, consiste à substituer un des cycles thiophènes par un cycle phényle. On obtient ainsi des mélanges pour lesquels les mobilités vont de $0,03$ à $0,09 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [98]. Mentionnons dans cette catégorie l'existence d'associations de thiophènes et de

cycles fluorènes (DH-FITTFI, Fig. II.12) où des mobilités de $0,11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour des $\frac{I_{on}}{I_{off}} = 10^5$ ont été relevées [99].

IV.2.4 Molécules résultant de l'association de pentacène et de thiophène

Le but est de combiner au sein d'une même molécule l'organisation structurale naturelle du pentacène (cf. Chap. I), et les propriétés en groupe terminal du thiophène, vis-à-vis d'une part de la stabilité de la molécule, et d'autre part de pouvoir aisément se prêter à un greffage permettant une solubilisation. Ceci conduit à [100] :

- L'anthrathiophène (ADP), $\mu_p = 0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,
- Les dérivés disubstitués de l'ADP, tels que l'hexyl-ADP, le dodécyl-ADP, et l'octadécyl-ADP, pour lesquels les mobilités sont sensiblement supérieures à celles de l'ADP, mais avec surtout une bien meilleure solubilité

IV.3 Les polymères conducteurs par trous

Les polymères que l'on passe ici en revue possèdent des propriétés convenables de solubilité, rendant possible industriellement la fabrication d'un transistor. Les voies délicates des précurseurs ou des couches de Langmuir-Blodgett ne sont pas recommandables. La figure II.14 recense les principaux polymères étudiés récemment. Les dérivés du PPV ne figurent donc pas dans ce recensement.

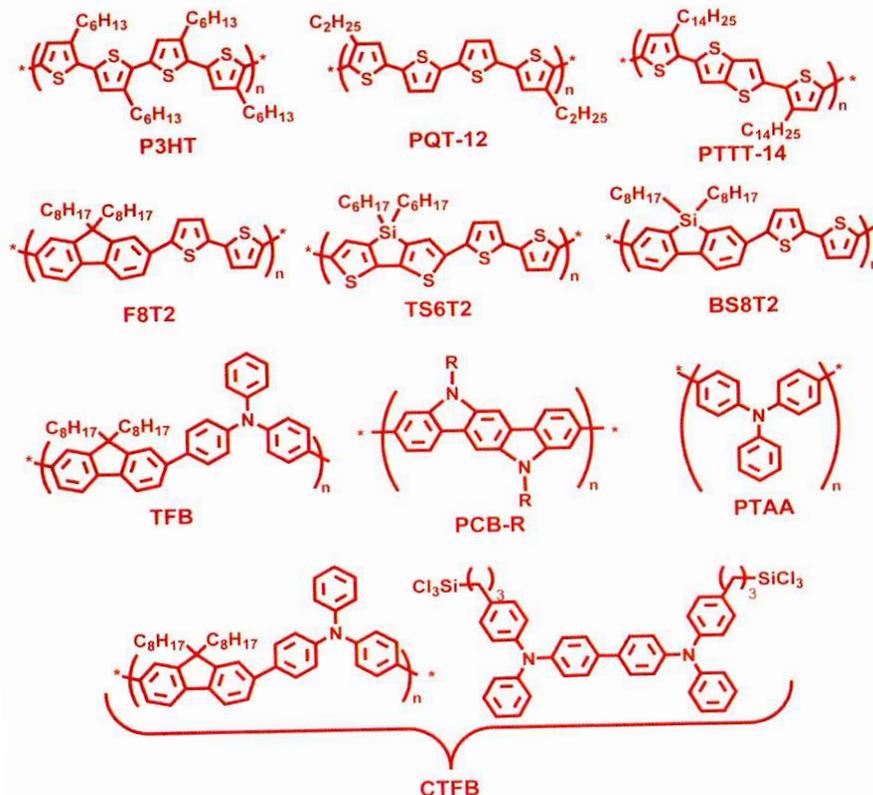


Figure II.14 : Représentation de quelques structures de semiconducteurs polymères conducteurs de trous étudiés récemment dans les transistors (p. 33 de la référence 76).

Deux grandes familles de polymères se dégagent.

IV 3.1 Les poly(3-substitué thiophène)

Indéniablement, une des principales familles est constituée des poly(3-substitué thiophène) en raison de :

- leurs propriétés de conduction en trous,
- leurs solubilités,
- leurs processibilités.

Le poly(3-hexyl thiophène) (P3HT) non-régiorégulier déposé en solution dans un solvant très polaire, le chloroforme, produit des mobilités comparables à celle du polythiophène insoluble obtenu par électrochimie ($\mu=10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [101]. Les calculs théoriques de 1985 de l'équipe de Jean Luc Brédas sur le P3HT régiorégulier [102] prévoyant une conduction bidimensionnelle ont trouvé confirmation dans les résultats de Siringhaus [103] où des mobilités aussi élevées que $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ont été obtenues. Quoique les conditions de dépôt des couches ne soient pas compatibles avec une production industrielle, ces résultats sont intéressants sur le fond, car ils permettent de conforter les méthodes de raisonnement quant aux relations entre structure et phénomène de transport, donc en fait mobilité. Un grand nombre de travaux ont été menés sur les dérivés poly(3-substitué thiophène), pour étudier les influences du poids moléculaire, du solvant, de l'épaisseur du film, et des conditions de fabrication [104-107]. Le challenge, qui a consisté à trouver un poly(3-alkyl thiophène) et son solvant adapté pour être déposé de façon régiorégulière pour atteindre les mobilités mesurées par Siringhaus, a été atteint. Le P3HT OS2100 de PLEXCORE, soluble dans le mélange trichloréthylène-toluène-xylène, a une mobilité de $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Le problème de la dégradation à l'oxygène de l'air des poly(3-alkyl thiophène) lors de leur fabrication (diminution du rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$) a conduit à les déposer sous azote. Cet inconvénient peut être contourné par la mise en œuvre de polyquaterthiophènes (PQT) régioréguliers. A l'air libre, le PQT-12 produit des résultats remarquables : $\mu_p= 0,14 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, et $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} > 10^7$ [108]. Pour aller plus loin on entre dans des dérivés du type thiéno[3,2-b]thiophène qui sont en fait des cristaux liquides [109].

Semiconductor	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
P3HT ^{106,107,128}	$10^{-5} - >0.1$	$10^2 - \sim 10^6$
PQT-12 ¹¹⁷	0.14	$\sim 10^7$
PTTT-14 ¹¹⁸	0.6-0.7	$\sim 10^7$
F8T2 ^{119,128}	$10^{-5} - >0.02$	$10^2 - \sim 10^6$
TS6T2 ¹²³	0.06	$\sim 10^5$
BS8T2 ¹²³	0.006	$\sim 10^6$
PCB-R ^{125,126}	$10^{-5} - >0.02$	$10^2 - 10^5$
PTAA ^{127,128}	$10^{-5} - >0.01$	$10^3 - 10^5$
CTFB ¹²⁹	-0.0003	$\sim 10^4$

Tableau II.4

Mobilités et rapports $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ dans les polymères conducteurs de trous, d'après [76]. Les références citées sont celles de [76].

IV.3.2 Les polymères construits autour du cycle de la fluorine

Une autre grande famille de polymères semiconducteurs est celle des dérivés contenant le cycle de la fluorine. Le plus étudié est le poly(9,9-dioctylfluorène-co-bitiophène) dit F8T2 [110, 111]. C'est un cristal liquide nématique qui peut être orienté par friction, dans lequel la mobilité peut atteindre dans la bonne direction $0,02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, avec un $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^5$. Des dérivés du F8T2 ont été synthétisés en remplaçant S par Se : le F8Se2, sans que les performances soient améliorées. Ces matériaux doivent cependant être fabriqués sous azote et les transistors testés sous azote. Dans le but d'abaisser les niveaux des bandes HOMO et LUMO pour stabiliser ces matériaux à l'air libre, l'atome de carbone reliant les cycles de fluorine dans F8T2 a été remplacé par Si, donnant naissance à des silole-polymères TS6T2 et BS6T2, avec des résultats sensiblement équivalents à F8T2, mais à l'air libre [112].

Dans la même famille, on peut noter l'apparition de 9,9-dialkylfluorène-alt-triarylamine, comme la TFB, de carbazole type PCB (Fig. II.14). Les polytriarylamine (PTAA) sont des semiconducteurs spécialement fabriqués pour étudier les effets des diélectriques sur la conduction dans les transistors organiques [113].

Toujours parmi les polymères contenant le cycle de la fluorine, le groupe *Northwestern* a travaillé autour de semiconducteurs *p* résultant d'un pontage entre la TFB et un polymère électroactif, la 4-4'-bis[(*p*-trichloro-silyl)propylphénylène]phénylamine] ou TPDSi₂. Le copolymère insoluble (CTFB) est étendu à la tournette et cuit à 90°C. Une réduction très significative des résistances de contact aux électrodes de source et de drain est alors observée en structure *bottom-contact* [114]. Compte tenu des conditions de mise en œuvre, ce type de matériau est difficilement utilisable en production industrielle.

L'ensemble des performances des polymères conducteurs de trous est résumé dans le tableau II.4 issu de la référence [76]. Elles sont généralement inférieures à celles des petites molécules.

V-LA 3ème GENERATION DE SEMICONDUCTEURS ET DE STRUCTURES

C'est ainsi que l'on dénommera les matériaux issus d'architectures rendues possibles par les progrès récents du génie chimique. On a déjà eu précédemment un aperçu des possibilités de ce dernier pour la solubilisation des molécules, la modification des positions des bandes HOMO et LUMO, et l'amélioration des mobilités. Sans espérer être exhaustif, et en se cantonnant à trois exemples essentiels à l'ingénierie des transistors, nous passerons en revue :

- le *band engineering* des prises de contact
- la gestion des charges d'interface isolant/semiconducteur
- les semiconducteurs de type n

V.1 Le *band engineering* pour prises de contact très localisées

Stratégiquement un point important dans un transistor est celui de l'optimisation des contacts. En règle générale, jusqu'à maintenant, l'or a permis de remplir à peu près correctement cette fonction avec des semiconducteurs organiques polycristallins. Avec un monocristal, la solution est plus délicate. La fonctionnalisation est un outil qui permet en principe de résoudre le problème en sollicitant très localement après traitement des liaisons par pont hydrogène à l'interface d'une part, et d'autre part en autorisant une injection optimale des porteurs par ajustement des bandes HOMO et LUMO (Fig. II.15).

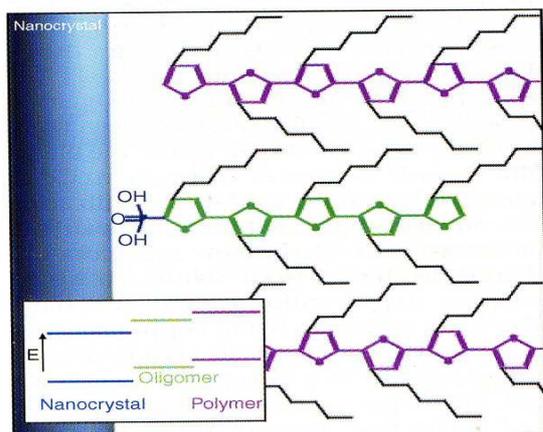


Figure II.15

Optimisation du transfert de charge et réduction du nombre de recombinaisons à l'interface entre le nanocrystal et le polymère conducteur, ici le P3HT représenté en violet et fonctionnalisé en chaînes latérales méthyles. Entre les deux est interposée une petite molécule d'oligothiophène (représentée en vert) fonctionnalisée par une fonction acide phosphonique à l'interface avec le nanocrystal [115].

V.2 Amélioration de l'interface isolant-semiconducteur organique

Cette interface est à l'origine de la formation des états parasites d'interface classiquement notés dans la littérature Q_{SS} (SS pour "Surface States", dans la littérature francophone issue de la série des *Note Book* de *Texas Instruments* des années 70) ou Q_f (pour "fixed" en notation NBS (National Bureau of Standard américain)). Ces états sont localisés du côté du semiconducteur, et résultent de liaisons pendantes ou, ce qui revient au même, d'états dipolaires notables pour l'organique. Ils contribuent à la tension de bandes plates à hauteur de (cf. §.II.1.2 du chap.V):

$$V_{FB} = -\frac{Q_f}{C_i}$$

si $C_i = \frac{\epsilon_i}{t_i}$ est la capacité d'isolant par unité de surface, et t_i étant son épaisseur. Ces états

sont à l'origine également d'une diminution de la mobilité des porteurs dans le canal, puisque ces porteurs circulent juste à l'interface. On verra au cours des chapitres suivants de modélisation du canal qu'en régime d'accumulation la situation est encore plus critique, puisque le canal est très mince (≈ 4 nm). La mobilité des porteurs n'étant déjà pas très grande dans les milieux organiques, cela devient fâcheux. On a donc tout intérêt à diminuer au maximum la densité de ces états. La fonctionnalisation de l'isolant à l'interface avec le semiconducteur organique est une solution intelligente.

Traisons par exemple l'interface SiO_2 – pentacène [117, 118]. L'introduction entre l'isolant et le pentacène d'une molécule disposant d'un moment dipolaire élevé va en diminuer la densité en comblant pour partie ces états. Remarquons à cet effet que la molécule de pentafluorophényle dispose d'excès de charges négatives en périphérie par opposition au groupement phényle à la base de la formule du pentacène (Fig. II.16).

La molécule de pentafluorophényle peut être fonctionnalisée avec un radical siloxane sous la forme de pentafluorurophénylène de propanosiloxane. Cette molécule va se réticuler à la surface de SiO_2 par élimination d'eau (Fig. II.17).

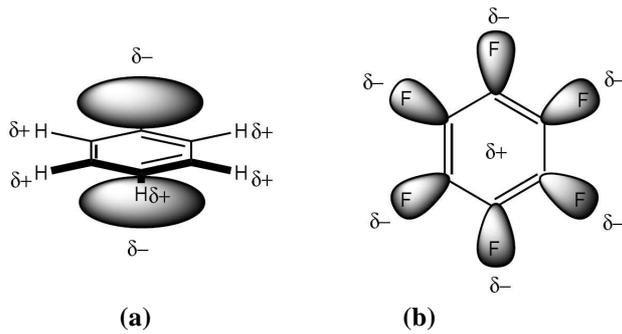


Figure II.16
 a- distribution des charges dans le groupement phényle
 b- distribution des charges dans le groupement phényle pentafluoré (penta fluorophényle)

A l'autre extrémité, le radical R de pentafluorophényle, par ses charges δ^- localisées sur les atomes de fluore, va combler les charges δ^+ localisées sur les hydrogènes des radicaux phényles. De cette façon les performances du transistor sont grandement améliorées. La mobilité des trous qui variait de $8 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ avec SiO_2 seul, passe entre 10^{-1} et $0,26 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ avec le pentafluorurophénylène de propanosiloxane interposé, soit un gain de 2 ordres de grandeur [119].

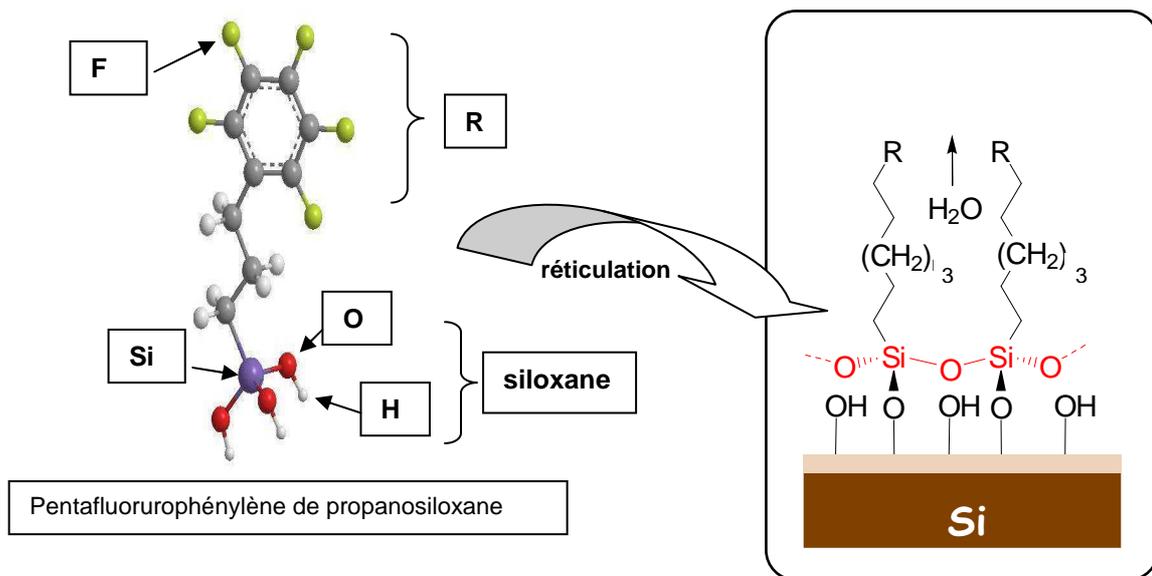


Figure II.17 : réticulation du pentafluorophénylène de propanosiloxane à la surface de SiO_2 permettant de fonctionnaliser l'interface SiO_2 / pentacène

V.3 Les petites molécules et les polymères semiconducteurs n

Pour traiter autrement que sous l'aspect d'une simple revue le cas des semiconducteurs de type n, il est nécessaire d'aborder en fait les points délicats du fonctionnement d'un transistor organique, qu'éventuellement on ne découvre pas avec un semiconducteur organique de type p, qui fonctionne assez correctement naturellement. Cette vue sera traitée au cours des chapitres suivants, notamment le cinquième (§.I.4.2).

V.3.1 Un bilan critique des semiconducteurs *p* pour OTFT (Organic Thin Film Transistor)

Les performances que réalisent les OTFT suivant la nature du semiconducteur mis en jeu posent un certain nombre de questions. La référence en routine peut être considérée comme étant le transistor au pentacène (pureté à 99,99%) sur SiO₂ avec une mobilité de 1 cm²V⁻¹s⁻¹, un rapport I_{on}/I_{off}= 10⁸, et une tension de seuil V_T proche de 0. Ces résultats assez impressionnants ne peuvent pas actuellement être compris en détail à partir de la structure cristalline et de la morphologie des films de pentacène, telles que décrites au chapitre I, en regard d'autres semiconducteurs comme les α-sexithiophènes qui possèdent des arrangements structuraux au moins aussi bien organisés. D'autres interrogations se posent également :

- quelle est la valeur maximale que peut atteindre la mobilité des trous en structure cristalline ?
- peut-on obtenir de bonnes mobilités à partir de solutions processibles qui donnent naissance à des semiconducteurs polycristallins ?
- quels sont les facteurs liés à la structure et à l'énergétique électronique qui favorisent une bonne mobilité ?
- quel est le rôle réel des joints de grain ?

Il est certain que le pas qui reste à franchir pour accéder à ce niveau de connaissances nous empêche pour l'instant de réfléchir de façon rationnelle à l'architecture des bonnes molécules.

V.3.2 la nécessité du transistor complémentaire type canal *n*

L'évolution naturelle de l'électronique organique est la réalisation de dispositifs complexes, analogues à ceux existant sur silicium. Elle nécessite l'exécution de grandes fonctions mathématiques et logiques, tout en consommant peu d'énergie. Ce dernier point est important. Il faut en effet savoir que les portes logiques passent plus de 90% de leur temps au repos. La filière CMOS (Complementary MOS, association de transistors *n* et *p* MOS) autorise cette non consommation d'énergie d'une porte logique en statique. Le handicap de l'électronique organique apparaît alors : il n'existe pas de bon transistor à canal *n*. Successivement, Dimitrakopoulos et Malenfant en 2002 [120], et un groupement de spécialistes tels que R. Newman, D. Frisbie, da Silva Filho, J.L. Brédas, P.C. Ewbank et K.R. Mann en 2004 [121] ont publié un historique de ce sujet, et des perspectives de développement. Plus récemment en 2007, A. Facchetti [122] a présenté une revue des dernières évolutions en la matière. La figure II.18 extraite de [122] montre les structures chimiques des dernières molécules étudiées.

Le tableau II.4 précise les valeurs des mobilités mesurées, et les rapports I_{on}/I_{off} correspondants. On ne passera pas en revue les grandes familles de molécules ; ce travail relève davantage des soucis de la synthèse organique. Il faut noter par contre que le meilleur résultat a été obtenu avec un dérivé du parylène (initialement amphotère), le PDI13 (Parylène Di-Imide avec deux substitutions radicalaires en C₁₃H₂₇ sur les deux fonctions imides), dont la mobilité atteint 2,1 cm²V⁻¹s⁻¹ [123]. C'est à peine ce que produit le pentacène. Il s'agit pourtant d'un monocristal dont les caractéristiques ont été relevées sous vide. Il a donc été nécessaire de fabriquer le transistor dans ces mêmes conditions. C'est pratiquement le cas de tous les relevés du tableau II.5. cela donne une indication sur les limites de la filière *n* OTFT.

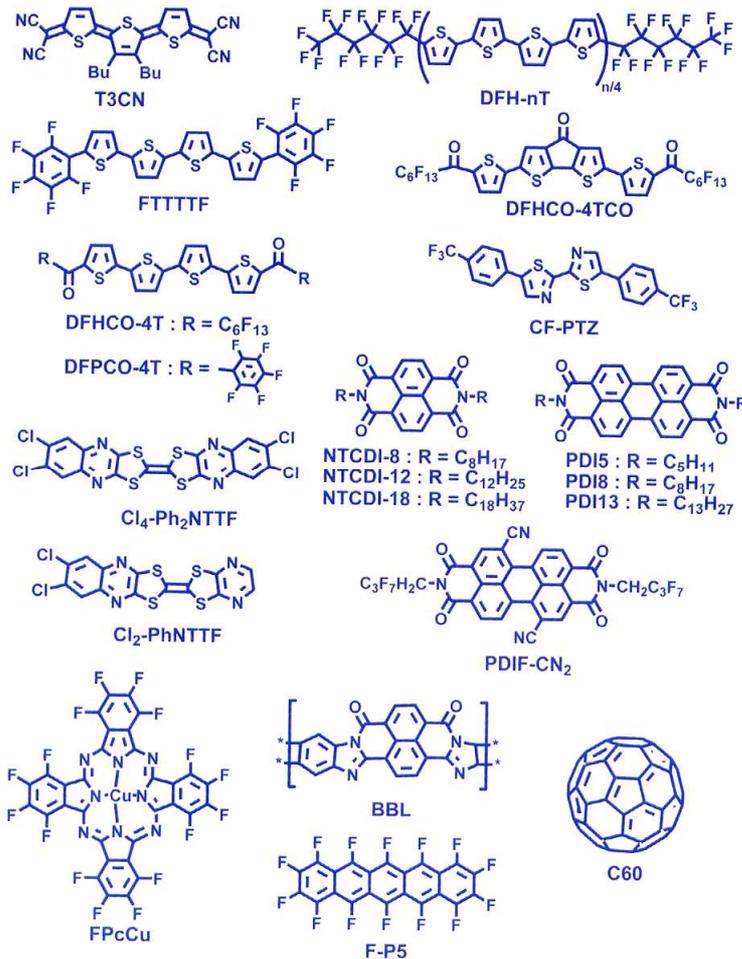


Figure II.18

Structures chimiques des principales molécules conductrices de type *n* étudiées récemment, d'après A. Facchetti [122]. Historiquement, rappelons l'existence des TCNQ [124] et TCNNQ [125] qui datent des années 90.

Le C₆₀, et plus généralement la famille des graphènes constituent une famille à part, en raison du mode de transport très particulier des électrons, résultant de la structure particulière de leur zone de Brillouin.

Semiconductor	μ (cm ² /Vs)	I_{on}/I_{off}
T3CN ¹³³	0.2	>10 ⁶
DFH-6T ¹³⁶	0.01	10 ⁵
DFH-4T ^{137,138}	0.24	10 ⁸
FTTTTF ^{139,140}	0.40	10 ⁸
DFHCO-4TCO ¹⁴¹	0.01	10 ⁶
DFHCO-4T ¹⁴¹	0.6-2	10 ⁷ -10 ⁹
DFPCO-4T ¹⁴²	0.2-0.4	10 ⁵ -10 ⁷
CF-PTZ ¹⁴⁴	1.83	10 ⁴
Cl4-Ph2NTTF ¹⁴⁷	0.11	10 ⁶
NTCDI(8-18) ^{151,152}	0.005-0.16	10 ³ -10 ⁶
PDI8 ¹⁵⁴	0.6	>10 ⁵
PDI13 ¹⁵⁶	2.1	~10 ⁵
PDIF-CN2 ¹⁵⁷	0.6	10 ⁵
F-P5 ¹⁵⁹	0.11	10 ⁵
FPcCu ¹⁶¹	0.03	5 x 10 ⁴
C60 ¹⁶²⁻¹⁶⁴	10 ⁻⁴ -0.08	10 ² -10 ⁴
C60 (on P5) ¹⁶⁴	2.0-4.9	~10 ³
C84 ¹⁶⁶	0.0005	~10 ³
BBL ¹⁶⁷	0.1	10-10 ³

Tableau II.5

Résumé des principales performances des transistors sur semiconducteurs de type *n*, d'après [122]. Les références indiquées dans le tableau sont celles de [122].

Deux questions se dégagent immédiatement :

- Comment se fait-il que même en monocristal sous vide les électrons ne puissent pas dépasser les niveaux de mobilité des trous ?
- Pourquoi est-il impossible pratiquement d'obtenir des mobilités correctes des électrons à l'air libre ?

A toutes ces questions, on ne peut répondre de façon pertinente qu'après avoir compris, même que de façon qualitative, le fonctionnement d'un transistor. C'est l'objet des chapitres IV et V.

V.4 Les graphènes

Historiquement, les variétés allotropiques du carbone (*Fig. II. 19*) se limitaient jusqu'en 2004 :

- en 3D, à la structure du diamant (état d'hybridation sp^3 du carbone), et à celle du graphite (hybridation sp^2),
- en 1D, aux structures en nanotube,
- en 0D, à la structure *buckminster Fuller* du C_{60} .

Il n'existait pas de structure du carbone en 2D. La population scientifique ne s'en offusquait pas, et trouvait même en cela une vérification au théorème de Mermin-Wagner qui démontre qu'il ne peut pas exister d'ordre à grande distance dans une structure 2D [126]. Pourtant, en 2004, le groupe de physiciens dirigé par *André Geim* et *Kostia Novoselov* à l'Université de Manchester en Grande Bretagne, découvre par le procédé le plus simple, le clivage d'un monocristal de graphite, la possibilité d'en extraire une lamelle d'épaisseur parfaitement monoatomique [127]. Le nom de graphène a été attribué à cette structure.

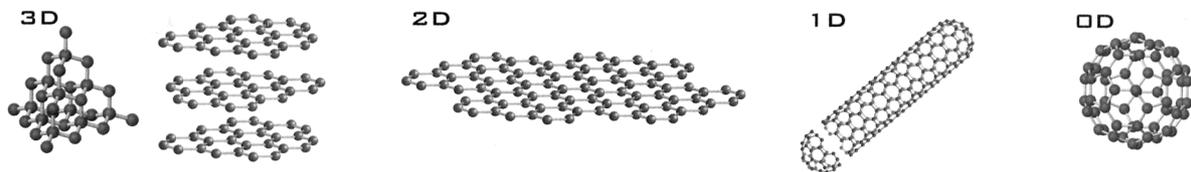


Figure II. 19: Structures cristallines des variétés allotropiques du carbone. De droite à gauche : en 0D la structure buckminster Fuller du C_{60} , en 1D la structure d'un nanotube, en 2D celle du graphène, et en 3D, celle du diamant (à gauche) et celle du graphite (à droite).

En dehors de sa stabilité mécanique et thermodynamique à l'air libre, qui rompt avec la physique quantique classique, ce type de matériau présente des propriétés remarquables :

- une relation de dispersion quasi linéaire,
- un comportement relativiste anormal des particules élémentaires (électron, trou), comme si elles n'avaient pas de masse,
- un effet Hall quantique anormal, lié à la propriété précédente.

On ne s'attardera pas sur toutes ces propriétés ; on va centrer notre propos sur les propriétés de transport. Elles résultent bien entendu des zones de Brillouin de cette structure périodique (*Fig. II.20*).

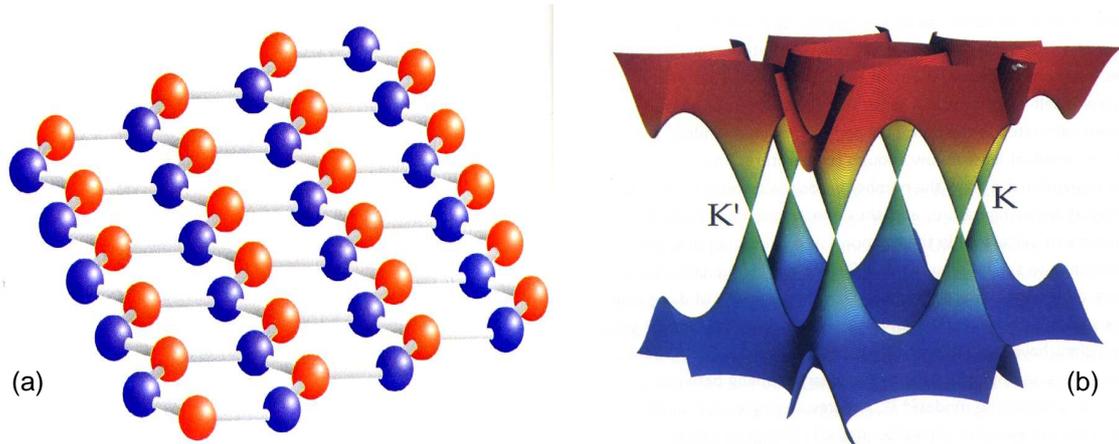


Figure II.20: Réseaux du graphène : (a) dans l'espace réel, où la structure apparaît comme la combinaison de deux sous-réseaux en bleu et en rouge, la maille cristalline contenant 2 atomes de carbone ; (b) dans l'espace 3D des vecteurs d'onde \mathbf{k} (zones de Brillouin) dans lequel il apparaît que la bande de conduction et la bande de valence se touchent en certains points K et K' . Il n'existe pas de bande interdite sur tout le domaine d'une zone de Brillouin.

Les deux sous-réseaux de la structure cristalline autorisent des sauts quantiques entre les deux bandes d'énergie auxquelles ils donnent naissance. Ces deux bandes se rencontrent en un point aux limites des zones de Brillouin. Il existe donc aux limites de ces zones des continuités de distribution en énergie des quasi particules. La relation de dispersion parabolique issue des solutions de l'équation de Schrödinger $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ n'est plus vraie.

Dans le graphène les quasi particules présentent une relation de dispersion du type $E = \hbar k v_F$ où v_F représente la vitesse de Fermi dans le graphène. Cette vitesse s'apparente à celle d'une onde lumineuse puisqu'elle vaut $v_F = c/300$, rendant le comportement des quasi particules analogue à celui du photon, donc sans masse apparente.

Dans l'approximation aux plus proches voisins du modèle de la liaison forte, les états d'énergies positives transporteurs de charge se comportent comme des électrons, avec une charge négative $q = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$. Aux énergies négatives, si la bande de valence n'est pas pleine, le comportement est celui de trous. C'est là que s'arrête le parallèle avec le solide classique. En effet, au lieu d'obéir à deux équations de Schrödinger séparées comme c'est le cas pour ce dernier, dans le graphène les équations sont couplées, ce qui implique des propriétés analogues à celle de la symétrie de conjugaison de charge en électrodynamique quantique [128, 129]. Tout se passe comme si les électrons de chacun des deux sous-réseaux possédaient un moment de spin différent du spin traditionnel individuel des électrons. Projeté suivant la direction du transport, ce spin σ est positif (+1/2) pour les électrons et négatif (-1/2) pour les trous, introduisant en quelque sorte une forme de chiralité propre au graphène [129, 130]. L'expérience prouve que le comportement des porteurs est celui de fermions ayant une DOS du type distribution de Dirac, sans bande interdite (Fig. II. 21) [130, 131]

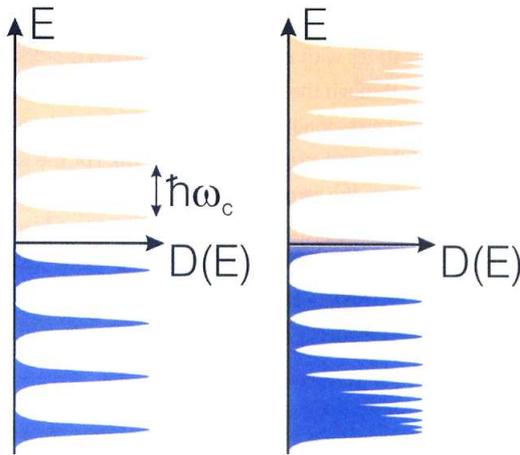


Figure II.21

DOS ($D(E)$), dans un champ magnétique, ou niveaux de Landau

- à gauche pour des électrons répondant à une équation de Schrödinger classique à dispersion parabolique,
- à droite pour les électrons dans le graphène correspondant à une distribution de Dirac.

Dans un milieu ordinaire la distribution en énergie (DOS) en présence d'un champ magnétique \mathbf{B} est du type : $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$ où ω_c représente la fréquence cyclotronique ($\omega_c = \frac{qB}{m}$) [132]. Dans le graphène, changement complet de situation ; les niveaux d'énergie

obéissent à une loi où n n'intervient pas la masse, mais le spin σ : $E_{n,\sigma} = \sqrt{2qB\hbar(n + \frac{1}{2} + \sigma)}$ [133]. Le niveau d'énergie $E=0$ est occupé ; il n'y a pas de bande interdite comme dans les structures conjuguées classiques.

L'application dans un transistor est tentante en raison des très hautes mobilités atteintes : $20\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ sans prendre de précautions particulières dans la préparation de l'échantillon [134]. C'est plus de dix fois celle du silicium. Toutefois, la structure d'un tel transistor n'est pas simple. Il est nécessaire de faire appel à un système bicouche composé de deux couches de graphène pour réaliser une jonction $p-n$ dans laquelle un transport balistique est assuré. En effet, le graphène se prête à une injection de porteurs par effet tunnel avec une probabilité de 1, quelle que soit la hauteur et la largeur de la barrière de potentiel (paradoxe de Klein, figure II.22) [135]. Ce qui fait qu'il est impossible de mettre le transistor OFF à l'aide d'une tension de grille.

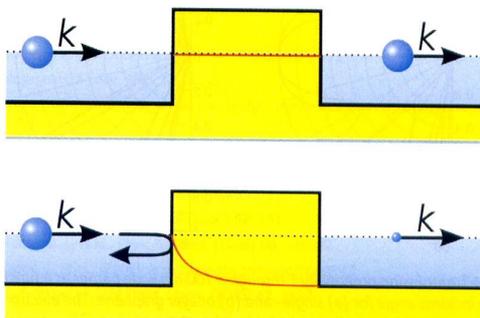


Figure II.22

Illustration du paradoxe de Klein, d'après [131] Les traits rouges représentent les amplitudes des fonctions d'onde. Les diamètres des sphères sont proportionnels à l'amplitude des fonctions d'onde incidente et transmise.

- En haut : effet tunnel dans le graphène : la fonction d'onde de l'électron reste constante à la traversée de la barrière de potentiel (jaune)
- En bas : effet tunnel traditionnel

Cela complique passablement la fabrication du transistor (introduction d'électrodes supplémentaires contrôlant la polarisation de la jonction $p-n$ d'injection dans le canal, pour pouvoir mettre le transistor OFF), sans parler du tour de main lors de la fabrication de la

feuille de graphène, elle même. Mais il existe un argument très intéressant en faveur de ces structures à base de graphène : à géométrie identique, par simple retournement de la polarisation de grille, on obtiendra le transistor complémentaire (cf. la DOS), à la tension de bande plate près.

VI-EN GUISE DE CONCLUSION : POURQUOI LE TRANSISTOR TRANSPARENT AU PENTACENE ?

Pour un électronicien trois conditions s'imposent dans la fabrication d'un composant organique nouveau, comme le transistor qui est la brique élémentaire des dispositifs électroniques :

- utiliser des matériaux plus performants,
- dans des conditions de bas coût,
- apportant un « plus » par rapport à l'existant, la filière silicium en particulier.

En ce qui concerne les matériaux, la revue, menée dans les paragraphes IV et V précédents, fait la preuve que le pentacène s'impose largement.

Les conditions de bas coût nécessitent en premier de se priver de l'utilisation d'une salle blanche, qui est la hantise des industriels utilisateurs potentiels de la filière organique.

Les apports significatifs vis-à-vis de l'existant peuvent être :

- une amélioration des performances
- l'utilisation maximale des spécificités de la matière organique : la souplesse, et les propriétés optoélectroniques.

Nous avons choisi, pour notre étude, de fabriquer et tester un transistor souple et transparent. Quand on dit transparent, il ne faut pas confondre avec invisible. On veut dire par là, que le taux de transmission de la lumière est relativement élevé (>80%) à travers la structure, et que ce n'est pas la petite taille du composant qui le rend invisible à l'œil nu.

LES FONDEMENTS DE L'ELECTRONIQUE DU TRANSISTOR ORGANIQUE

I-LES TROIS TYPES DE STRUCTURE DU TRANSISTOR ORGANIQUE

Le transistor organique (OTFT, Organic Thin Film Transistor) est une variété de structure MIS (Métal Isolant Semiconducteur), dans laquelle le semiconducteur est organique. C'est ainsi que le vocable est accepté ; toute la structure n'est cependant pas nécessairement organique. Il n'est pas possible d'en présenter ses différentes formes en éludant celle du transistor MOS FET (Métal Oxyde Semiconducteur Field Effect Transistor) où le semiconducteur est le silicium. A cela, deux raisons essentielles :

- le transistor MOS FET a servi initialement de modèle au transistor organique, les deux étant à effet de champ,
- comme le fonctionnement du MOS FET est assez bien connu (plus de 40 ans d'études et de travaux par les meilleures équipes mondiales), la compréhension de celui du OTFT y fait sans cesse référence.

Enfin, il est intéressant pour l'électronicien d'effectuer des comparaisons entre MOS et OTFT, afin de bien affermir l'assimilation des notions d'électronique du solide et des interfaces milieu organique / milieu inorganique. Tout n'est pas copiable entre MOS et OTFT. Rappelons à ce titre pour mémoire que la notion de bande interdite en électronique organique se rapporte à un gap de mobilité, et non d'énergie comme dans les semiconducteurs minéraux. Autre exemple : le délicat problème de la courbure des bandes aux interfaces avec l'organique a trop longtemps été mal perçu ou complètement éludé avec des arguments mal adaptés, au point qu'on désigne toujours sous le terme *tension de seuil* d'un OTFT ce qui n'est que la tension de bandes plates (il n'existe pas de seuil quand on travaille en régime d'accumulation). Enfin, ainsi que mentionné dans le chapitre précédent à propos des semiconducteurs organiques de type *n*, des zones d'ombre sur le comportement électronique et optoélectronique de la matière organique n'autorisent pas un raisonnement complètement rationnel. Et le transistor organique est un outil d'étude de ces manques de connaissance.

Pour toutes ces raisons, et les conséquences qu'il en résulte en matière de conception des systèmes, nous nous référerons constamment au transistor MOS FET, dont nous allons rappeler brièvement la structure, et ultérieurement le fonctionnement pour la part intéressante vis-à-vis du OTFT.

I.1 Structure du transistor MOS classique

Il faut prendre conscience qu'un transistor est le composant de base d'un dispositif, et qu'à ce titre il doit s'insérer de manière viable dans le circuit électronique du dispositif (écran, capteur, source de lumière, etc...). Ainsi, les choix des structures, comme des technologies de

fabrication, doivent tenir compte de ce fait. Un transistor dont la géométrie ou le procédé d'élaboration se limitent à la possibilité de ne donner naissance qu'à un seul exemplaire, parce que l'un ou l'autre est destructeur pour les autres transistors, est obsolète. Les procédés en couches minces des OTFT sont du type *PLANAR*, comme celui de la filière silicium qui conduit au MOS FET. La figure III.1 illustre l'ensemble de l'environnement réel d'un transistor, ici celui d'une bascule D dans la filière MOS.

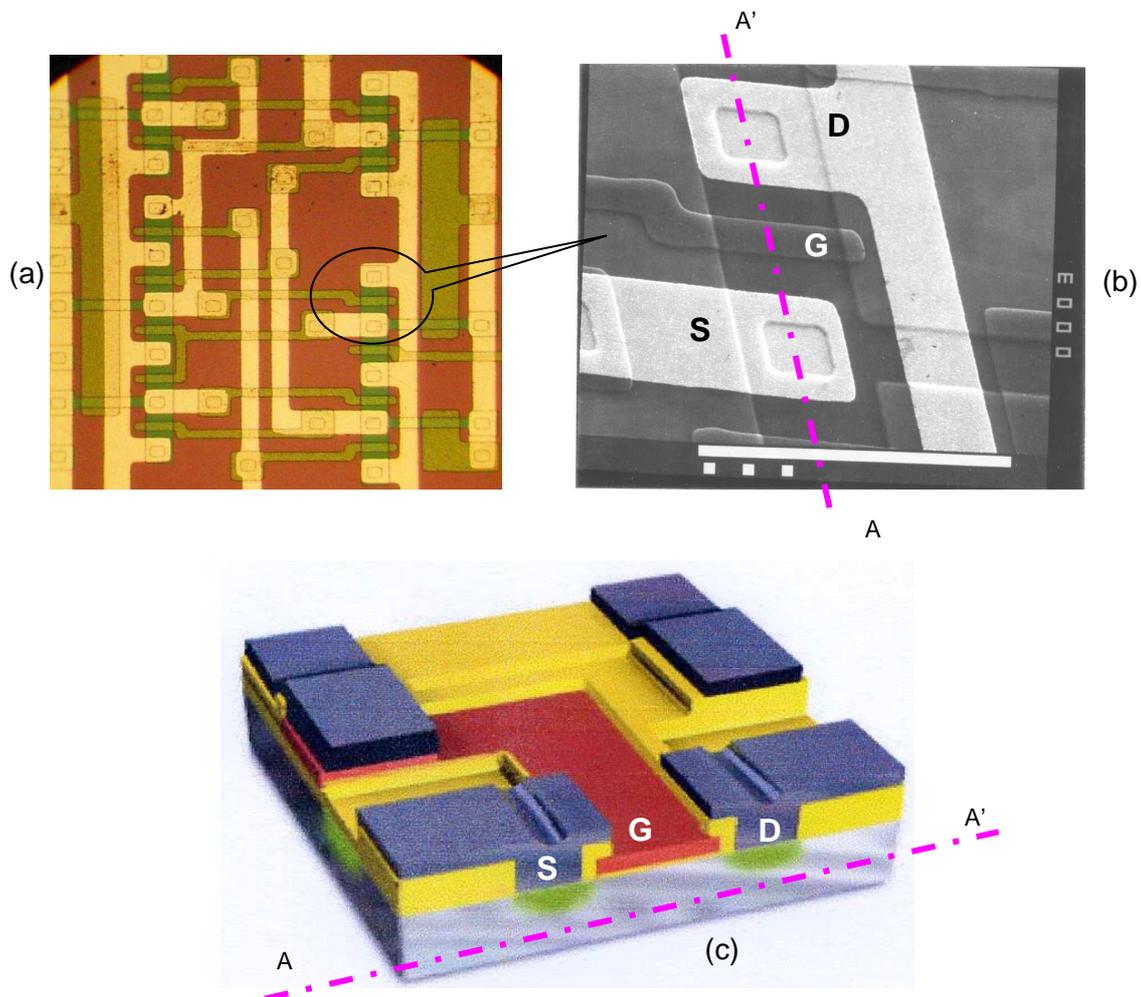


Figure III.1 : (a) : layout d'une bascule D comportant plusieurs transistors MOS ; celui qui est pris dans la bulle est vu en (b) par microscopie électronique à balayage ; les lignes de bus source et drain sont en aluminium, alors que celle de grille est en silicium polycristallin dopé, qui apparaît en vert en (a), et en rouge dans la vue 3D de la coupe (c) selon l'axe AA' de (b). Dans (c), les bus d'aluminium apparaissent en violet, l'isolant SiO_2 en jaune, et les zones actives de source et drain en vert, dans le substrat (marbré), qui est un silicium type p pour produire un transistor canal n par inversion de population. (Les photographies (a) et (b) sont issues de l'AIME, Toulouse).

Les images (b) et (c) en 3D de la figure III.1 doivent faire prendre conscience des problèmes technologiques nés de l'existence de marches d'escalier plus ou moins hautes, qui peuvent être à l'origine de ruptures de contact lorsque la couche qui les recouvre n'est pas suffisamment nappante. Il peut y avoir rupture de continuité du film au franchissement de la marche si le matériau n'est pas suffisamment souple. C'est un caractère totalement commun à la filière silicium et à la filière organique.

Un point, qui par contre diffère fondamentalement, est la difficulté qui existe dans les procédés organiques, à creuser les puits de contact de source et de drain, comme à travers l'oxyde épais de la filière silicium. Cette difficulté trouve son origine dans la fragilité des couches organiques, tant par leur sensibilité à la plupart des solvants utilisés dans les lithographies (notamment l'acétone), qu'à leur tenue mécanique lors d'une gravure RIE (Reactive Ion Etching).

I.2 Les structures des transistors organiques

Elles sont au nombre de trois :

- la structure *bottom contact*, qui est la plus ancienne et décrite dans le chapitre précédent,
- la structure *top contact*, sensée produire des courants plus forts, ce qui n'est vrai que si la technologie n'endommage pas certaines parties du transistor,
- la structure *top gun*, récente, qui peut être intéressante pour certains procédés de fabrication en grandes surface.

Les deux premières structures sont de type inversé par rapport à celle du MOS FET ; on veut dire que la grille est en dessous du canal conducteur au lieu d'être par-dessus. Dans tous ces procédés de fabrication, le nombre d'étapes nécessaire est toujours de quatre, égal au nombre de couches déposées sur le substrat.

I.2.1 La structure *bottom contact*

De tous les types de structures, c'est celle qui tient le plus compte du risque qu'il pourrait y avoir à détériorer la couche semiconductrice par une quelconque opération technologique ultérieure. Aussi, dans cette structure, est-ce le dépôt du semiconducteur organique (en bleu outremer, la couleur du pentacène, sur la figure III.2) qui termine le processus de fabrication du transistor.

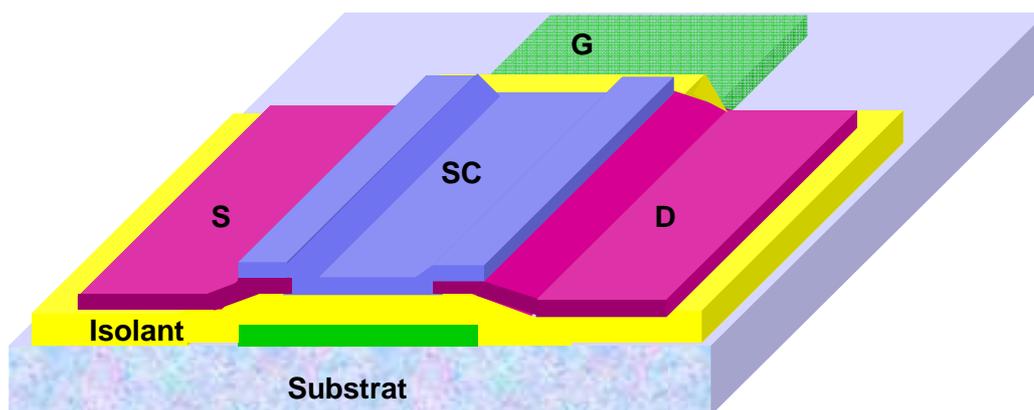


Figure III.2 : Structure *bottom-contact* du transistor organique. C'est une structure inversée dans laquelle la grille (G en vert) est la première électrode déposée sur un substrat souvent souple et transparent (marbré). L'isolant de grille (jaune) est la couche déposée en second. Les électrodes de source S et de drain D (magenta) sont déposées en troisième position. Enfin, la dernière couche déposée, est celle du semiconducteur organique SC (bleu outremer).

Dans cette technique, l'épaisseur de la couche de semiconducteur est à la limite sans importance, puisque ce qui importe est celle du canal, qui est de quelques nanomètres au plus en régime d'accumulation (cf. le paragraphe concernant la modélisation), et se situe à l'interface avec l'isolant. Il vaut même mieux que le semiconducteur soit suffisamment épais pour qu'il recouvre bien les deux électrodes de source et de drain sans risque de cassure au franchissement de la marche résultant de la présence de la grille en dessous.

L'isolant est souvent déposé à la tournette et permet, dans cette structure, d'isoler deux composants situés côte à côte. Son épaisseur dépend des tensions de grille mises en jeu, donc de la fonctionnalité du transistor. Pour un transistor pilote, où de faibles tensions (<10 V) sont recherchées pour des problèmes de consommation d'énergie, des épaisseurs inférieures à 50 nm seraient l'idéal avec des isolants classiques comme le PMMA ou le PVP (poly(4-vinyl-phénol)). Toutefois, pour des questions d'équilibre thermodynamique, il n'est pas souhaitable de travailler au dessous de cette limite. Sinon, pour des épaisseurs élevées (jusqu'à quelques μm), quelques fois imposées par les conditions de dépôt de la source et du drain (court-circuit entre ces électrodes et la grille à travers l'isolant), des tensions de grille aussi fortes que 200 V sont nécessaires.

Les électrodes de source et de drain peuvent être métalliques, Au, Cr, Ag, si aucune contrainte n'est imposée. Toutefois, l'or, réputé pour établir de bons contacts ohmiques, lorsqu'il est déposé par évaporation sous vide, a une fâcheuse tendance à diffuser à travers la couche de diélectrique, et à se prêter au court-circuit mentionné ci-dessus. Les polymères conducteurs en solution (PEDOT-PSS, poly(éthyl-di-oxy-tiophène)-poly(styrène-sulfide)) peuvent être mis en œuvre dans les procédés par jet d'encre ou par sérigraphie, mais leur faible conductivité électrique pénalise la structure. Pour des électrodes transparentes, on utilise l'ITO (Indium-Tin Oxyde, 90% In_2O_3 – 10% SnO_2), dont le dépôt sur un support organique présente toutefois de réelles difficultés.

I.2.2 La structure *top-contact*

A la différence de la structure précédente, le semiconducteur est déposé en troisième position, et c'est le dépôt des électrodes de source et de drain qui termine en quatrième phase le procédé de fabrication du transistor (Fig. III.3).

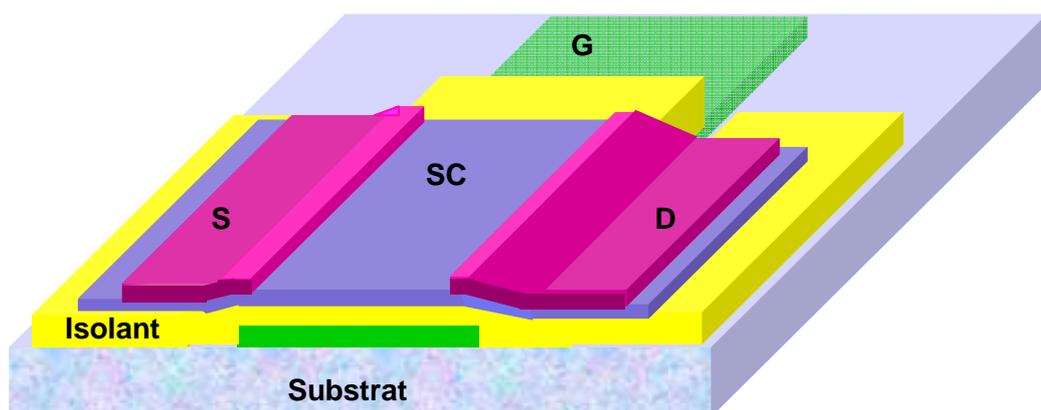


Figure III.3 : Structure top contact du transistor organique. Ce sont les électrodes de source S et de drain D qui terminent en quatrième phase la fabrication du transistor. Autrement dit, les phases 3 et 4 ont été permutées par rapport au cas précédent. Comme dans la structure bottom-contact, si les zones de semiconducteur organique (bleu outremer) sont localisées à la dimension du transistor, des transistors voisins sont isolés entre eux par l'isolant (jaune).

Le but recherché dans ce type de structure consiste à favoriser la part du courant dans le canal par rapport au courant ohmique (cf. le paragraphe de modélisation) dans l'expression du courant total source-drain. En effet, dans la structure *bottom-contact* où le semiconducteur est souvent épais parce que la synthèse en est réalisée quelques fois in situ (semiconducteur organique non processible), et qu'on en contrôle mal l'épaisseur, la part de courant ohmique, résultant de la simple application de la différence de potentiel entre source et drain V_{DS} , peut être importante. Au contraire en structure *top-contact*, il est vraiment nécessaire de bien contrôler cette épaisseur. Il y a même intérêt à la produire aussi petite que possible afin justement de rendre tout à fait négligeable le courant ohmique. Il n'est pas rare de rencontrer des épaisseurs inférieures à 30 nm.

Dans le même ordre d'idée de diminution des épaisseurs, la structure *top-contact* se prête bien à un amincissement de la couche de diélectrique. De ce point de vue, à tension de grille V_{GS} constante, le PVP de permittivité électrique relative $\epsilon_r=3,6$ est intéressant par rapport au PMMA dont ϵ_r ne vaut que 2,6. Toutefois les états parasites d'interface générés par le PVP sont en général plus élevés en densité que ceux du PMMA, décalant de façon non négligeable la valeur de la tension de bandes plates V_{FB} .

Concernant l'isolant, aussi bien en structure *top-contact* que *bottom-contact*, l'usage de SiO_2 , qui nécessite lors de son dépôt des températures élevées (autour de $1100^\circ C$), interdit la mise en œuvre de matériaux organiques aussi bien pour la grille que pour le substrat. Par la suite, pour ce qui concerne l'expérimentation, nous excluons systématiquement ces types de transistor qui n'ont pas d'autre intérêt que de tester le semiconducteur organique, et ne présentent pour un emploi en électronique aucun avantage sur le MOS FET, par manque de souplesse ou de transparence, ou les deux à la fois.

I.2.3 La structure grille au dessus ou top gun.

Malgré son nom, ce type de structure est loin d'être identique à celle d'un MOS FET, les électrodes de source et de drain sont en effet sous l'isolant de grille (Fig. III.4).

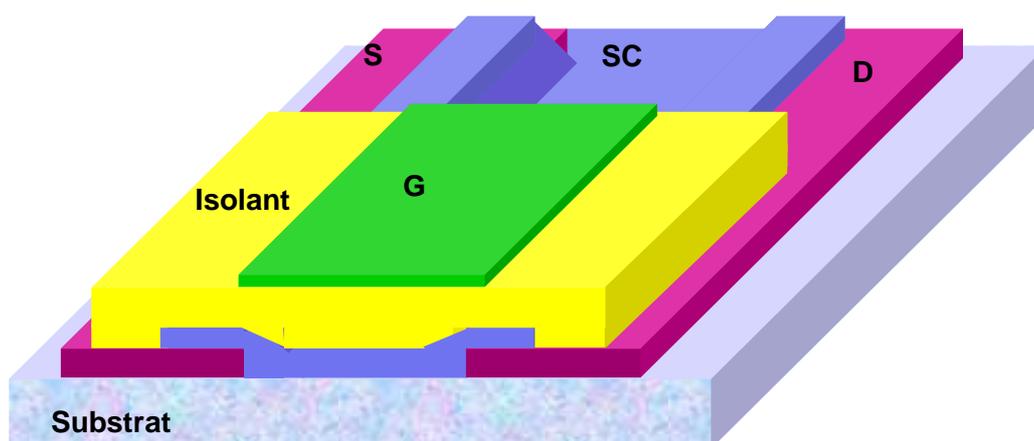


Figure III.4 : Structure grille au dessus du transistor organique. L'ordre du dépôt des couches est complètement inversé par rapport à la structure top contact. Il appartient à la couche de semiconducteur de combler la cavité entre source et drain. C'est rarement le cas. Aussi est-ce à l'isolant qu'incombe plus particulièrement ce rôle.

Un fort caractère nappant (*planarisation* en français) du diélectrique est ici conseillé, comme d'ailleurs dans les structures précédentes. Mais il n'est toutefois pas essentiel. Si la grille n'est pas totalement plane, il n'existe pas de condition critique pour le fonctionnement du transistor.

L'intérêt de ce type de structure, plus récente que les précédentes, est apparu avec la mise en œuvre de procédés de dépôt en grande surface, par jet d'encre ou par sérigraphie. Dans ces cas, c'est en effet souvent l'électrode de grille qui est la plus fragile, parce qu'elle est constituée d'un oligomère ou d'un polymère conducteur, à bas point de température de transition, ou de destruction. Son dépôt en dernière étape est donc préférable. Cette structure a un second avantage : elle permet l'usage d'un semiconducteur pas très stable à l'air libre. En effet la couche de diélectrique placée au dessus du semiconducteur l'isole de la présence de l'oxygène et de la vapeur d'eau de l'air libre.

I.3 Vue d'ensemble sur les procédés de fabrication en liaison avec les structures

I.3.1 Remarques d'ordre général

Les procédés de fabrication sont toujours très dépendants

- des matériaux mis en œuvre,
- de la fonction que doit remplir le transistor.

Si le transistor n'est qu'un outil de test du semiconducteur, ainsi que nous l'avons évoqué au chapitre précédent, les prises de contact devront se présenter de façon totalement différente de celles d'un transistor au sein d'une mémoire. Dans les schémas précédents, nous avons volontairement évoqué certaines possibilités offertes en sortant des lignes pour contact, telle que celle de grille dans les structures bottom-contact et top-contact.

Par rapport au cas du MOS-FET, existe une différence fondamentale en électronique organique: le substrat (*bulk* en langage de microélectronique) n'est jamais constitué du semiconducteur dans lequel doit être formé le canal. Ce point est extrêmement important en matière d'architecture de circuit. En effet, ainsi qu'on le verra plus loin, le mode de fonctionnement du transistor organique est généralement le régime d'accumulation (attention cependant à ne pas en faire une règle stricte : certains transistors organiques peuvent fonctionner en inversion). Dans ce régime n'existe pas la jonction *p-n* naturellement polarisée en inverse qui isole le canal d'un MOS FET de celui de son voisin, les deux transistors travaillant en inversion de population. Il est donc pratiquement nécessaire dans le cas des OTFT d'effectuer un dépôt localisé par transistor du semiconducteur organique, de la même façon qu'on le fait pour la grille d'un MOS FET.

Au plan strictement de la technologie, la comparaison avec le MOS FET doit faire ressortir en premier l'impossibilité qu'il y a à mettre en œuvre tous les procédés qualifiés de *haute température* caractéristiques de la filière silicium ($T > 1000^\circ \text{C}$) :

- diffusion thermique,
- épitaxie,
- implantation ionique traditionnelle, notamment suivie d'un recuit thermique (qui serait dans le cas de l'organique d'ailleurs parfaitement inutile).

La raison est toujours la même : les matériaux organiques sont détruits à ces températures. Au mieux, les polyimides et poly(amido-imides) peuvent tenir jusqu'à 650°C pour le plus résistant.

De toute façon, la philosophie de la filière organique est d'éviter les procédés coûteux et la salle blanche en particulier, et de travailler dans l'esprit « couches minces » (*Thin film*) comme l'avaient imaginé Spear et Le Comber dès 1967 avec la filière silicium amorphe [136, 137], des travaux remarquables trop souvent oubliés [138].

I.3.2 Les technologies de la microélectronique utilisables en filière organique

Certains procédés classiques de la microélectronique silicium sont adaptables à la filière organique, pourvu que les températures d'usage respectent l'intégrité des matériaux. Ce sont, sans être exhaustif,

- l'étalement à la tournette (*spin coating*),
- l'évaporation sous vide,
- un grand nombre des nombreuses variantes des procédés de pulvérisation, dont on citera entre autres :
 - la RIE (Reactive Ion Etching) par oxygène,
 - l'IBAD (Ion Beam Assisted Deposition),
 - l'IBS (Ion Beam sputtering),
 - la pulvérisation magnétron continue ou RF.

I.3.3 Les technologies de rupture

On entend par là les procédés non usités en filière silicium. Ils tiennent des techniques destinées à produire

- des composants souples,
- en grande surface,
- à bas coût.

Il est possible de les ranger en trois catégories :

- la sérigraphie, avec des résolutions pas meilleures que 20 μm .
- le jet d'encre, dont la dimension de la goutte peut atteindre 2 μm , mais avec une précision de tir de $\pm 10\mu\text{m}$.
- les *soft lithographies* (ou textuellement lithographies douces) développées par l'équipe de George Whitesides (UCLA, puis Harvard), dont le principe repose sur les SAM (Self Assembled Molecules), dont l'efficacité a été montrée au chapitre précédent dans l'amélioration des états d'interface. Le principe repose sur la mouillabilité sélective de molécules obtenue par greffage de groupements fonctionnels, par exemple la fonction thiol $-\text{S}-\text{H}$, qui adhère bien sur Au, GaAs, InP, InSb [139].

II-ELEMENTS D'ELECTRONIQUE DU SOLIDE ORGANIQUE NECESSAIRES A LA DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT DU TRANSISTOR

L'étude de la capacité MIS commandée (*capacitor* en anglais) est le sujet classique, qui sert de base à la modélisation du transistor MOS. On en trouve diverses présentations dans tous les bons ouvrages d'électronique (Sze [47], Neamen [142], Shur [149], déjà cités, Richman [150], un groupe de chercheurs européens réunis autour de G. Barbotin et A. Vapaille, et ayant travaillé avec IBM France [151], pour ne citer que des ouvrages de gens ayant réellement manipulé ce composant). Nous n'avons pas ici la volonté d'en présenter une énième version, pas plus que de celle de développer une modélisation du transistor MIS. Parce que ces descriptions et les calculs qui les sous tendent ne sont pas directement applicables à la matière organique, leur adaptation à l'électronique organique nécessite des aménagements essentiels. Aussi, avant d'aborder une présentation la moins contestable possible du transistor organique, allons nous définir et décrire les paramètres utilisés dans sa modélisation, sur lesquels nous nous appuyerons ensuite. Ces paramètres sont connus dans un TFT classique à états électroniques délocalisés, mais qu'en advient-il avec les états localisés de la matière organique ?

II.1 Pourquoi le solide organique pose des problèmes à l'électronicien

La notion de solide organique implique de façon incontournable celle de liaison covalente. L'origine de l'appréhension que suscite le concept même de covalence trouve ses fondements dans la nature même des connaissances qu'il nécessite en mécanique quantique. Ainsi que le fait remarquer Raymond Daudel, "*aux certitudes de la mécanique classique, se trouve substitué un climat entièrement probabilistique*" [152], dont on sait que les conséquences ne sont pas toujours aisément acceptables par un esprit rationnel. Comment en effet admettre qu'une liaison covalente puisse reposer sur l'association de deux électrons de spin anti-parallèles, alors que normalement :

- l'interaction coulombienne devrait repousser ces électrons,
- l'association de deux particules de spin anti-parallèles, si elle est bien cohérente avec l'attraction de deux aimants, ne l'est plus avec le fait que les forces magnétiques sont infiniment plus faibles que les forces électrostatiques.

On ne peut dans ces conditions que partager les avis impertinents de J.C. Lorquet (membre fondateur de l'IAQMS, International Academy of Quantum Molecular Science), « *la façon traditionnelle d'exposer le mécanisme selon lequel s'effectue la liaison covalente relève d'un verbiage plus ou moins persuasif, sous-tendu par une pseudo physique spéculative* », et : « *la soi-disant **Théorie de l'hybridation** (des orbitales) a ceci de particulier qu'elle permet aisément de prédire des angles de valence et donc une géométrie moléculaire à la condition expresse que l'on connaisse préalablement la réponse à la question que l'on se propose de résoudre* ». Comment, de plus, ne pas être inquiet de lire plus récemment sous la plume de P. Chandrasackhar, un des spécialistes des polymères conducteurs, : "*We must start with another important caveat, regarding all theoretical methods applied to Conducting Polymers to date, that they form an inexact science at best, and at worst can even yield misleading trends*" [153]. Ainsi, les résultats de la chimie quantique exposant au chapitre I la VBDOS du pentacène, et les états polaroniques et bipolaroniques au chapitre II, présentent la difficulté de leur intégration dans les modèles classiques du solide, qui supportent celui du transistor MIS. Le malaise a été suffisamment profond à partir de la seconde moitié du XX^e siècle pour être en grande partie à l'origine de la fracture en deux corps de la communauté des spécialistes de la Science de la matière, les physiciens d'une part et les chimistes d'autre part.

Alors, par quelle voie un esprit rationnel peut aborder le domaine de l'électronique et de l'opto-électronique des milieux organiques?

Le premier point est de faire confiance à des méthodes de raisonnement et des résultats cohérents qui aboutissent et sont expérimentalement contrôlés. En effet, si pour certains l'aspect mathématique du sujet le rend irréel, et si la question leur apparaît comme une affaire de spécialistes de chimie quantique théorique, « *Contrary to what is sometimes supposed, the theoretical chemist is not a mathematician, thinking mathematically, but a chemist, thinking chemically* », ainsi que l'affirme C.A. Coulson [154]. Aussi faut-il simplement insister sur l'adéquation entre modèle mathématique et observations des phénomènes. Par ailleurs, il ne faut pas non plus prendre pour parole d'évangile les assertions de certains spécialistes de la physique du solide qui pensent être les détenteurs de la démarche rationnelle, puisque l'expérience montre qu'ils se sont souvent trompés. Max Born ne prétendait-il pas que Heisenberg ne savait pas ce qu'était une matrice ! [155]. Il est plus constructif de savoir pourquoi ces spécialistes se sont trompés et ne pas tomber dans le débat dépassé entre physiciens et chimistes. C'est ce que nous essaierons de faire dans une vue simplifiée du problème que posent les milieux organiques, car contrairement à ce que croit volontiers l'électronicien, la modélisation du solide organique n'est pas davantage une affaire de chimiste que de physicien. Qui dirait que Hückel est plus l'un que l'autre ? Il se révèle

pourtant être l'homme qui a su, avant tout, rendre utilisable le concept d'orbitale π . En second, avec les connaissances en mécanique quantique d'un honnête électronicien, donc avec nos certitudes, nous aborderons la description du solide organique, et de la liaison covalente en particulier, dans leur dimension réduite à nos modestes besoins. Cela nous rendra possible l'acceptation des contradictions apparentes du type de celles présentées plus haut.

II.2 Vue simplifiée du problème posé par le solide organique

II.2.1 Les points – clefs de la comparaison avec les milieux cristallins

Cette comparaison s'impose naturellement à un initié au domaine des semi-conducteurs classiques, et abordant celui des milieux organiques. La rigueur apparente et la relative simplicité de la théorie de Félix Bloch pour résoudre le cas des milieux périodiques invitent naturellement à appliquer cet outil à celui des milieux organiques. Se dresse alors la difficulté majeure ; la matière organique est rarement cristalline. S'enchaîne alors une démarche de raisonnement apparemment naturelle, selon laquelle, en l'absence de périodicité, la méthode de Bloch n'est pas applicable. Et d'en déduire de façon tout aussi naturelle, mais malheureusement totalement erronée, qu'en conséquence les milieux organiques ne peuvent pas présenter de structure de bandes pour les niveaux d'énergie électroniques. On entendait encore ce sophisme dans les années 80, alors que depuis 1958 P.W. Anderson avait formalisé le problème des milieux désorganisés, et montré qu'ils pouvaient dans certains cas posséder une structure de bandes [156]. Ce modèle, qui repose sur le passage progressif d'une structure spatiale périodique du potentiel électrique au sein du solide, en tout point semblable à la représentation de Kronig-Penney [157], vers une répartition aléatoire, a mis en exergue les rôles jusqu'alors insuffisamment reconnus

- de la notion d'*ordre à courte distance* face à celle d'*ordre à grande distance* qui imprègne toute les théories des solides cristallins, dont celle de Bloch,
- de la notion d'*états localisés* dans l'espace et situés dans la bande interdite, ou en bordure d'une autre bande, par opposition à celle d'*états délocalisés* dans l'espace et placés dans la bande de conduction, qui représentent la voie prépondérante et classique de transport des électrons dans les milieux organisés.

Les rôles critiques de ces deux paramètres, *ordre à courte distance* et *états localisés* ou délocalisés, n'ont malheureusement pas été considérés à la hauteur de leurs importances respectives, avec les conséquences qu'elles entraînent. Notamment l'aspect particulière de la matière résultant de l'importance des états localisés dans les milieux organiques. On peut essayer de comprendre pourquoi.

Il est notoire, depuis leur découverte, que les polymères sont des matériaux de permittivité électrique élevée. Lorsqu'on sait que ce paramètre représente la fonction écran du potentiel électrique appliqué à l'électron au sein de la matière (cf. §.III.5 de ce chapitre), il apparaît assez évident que l'électron y soit davantage localisé autour de l'atome dont il est issu que dans le cas d'un métal, milieu de faible permittivité. En particulier, dans une liaison covalente entre deux atomes de carbone, les électrons de la liaison resteront localisés entre ces deux atomes, montrant ainsi que la liaison est forte. Par opposition, dans un métal, un électron de la bande de conduction est délocalisé sur plusieurs atomes ; on parle alors de liaison faible. Le modèle de Bloch du solide est longtemps resté attaché à cette seconde représentation, sous des formes diverses, comme celle assez classiquement répandue dite NFE (Near Free Electrons). Le succès de ces types de modélisation, inapplicables a priori par nature à la matière organique, a retardé l'émergence des modèles performants et convenables.

Nous allons maintenant essayer de comprendre comment au fil des ans se sont accumulées les informations et les preuves qui ont permis de dégager les points clefs

précédents tout en passant outre aux points de blocage évoqués. Une des questions qui animaient la controverse était celle de l'existence d'une structure de bandes d'énergie électroniques dans les milieux désorganisés tels que la matière organique.

Avant d'entrer dans une argumentation théorique plus ou moins savante, effectuons une observation physique de simple bon sens. Examinons une règle d'écolier ; elle est constituée de PMMA (Poly-Méthyle-MétAcrylate), un polymère amorphe et isolant qui constitue également la base des résines pour lithographie électronique. A l'œil nu, cette règle est transparente. Cela signifie pour quiconque qui a quelque notion du modèle de Lorentz qu'il n'existe pas d'oscillateurs absorbant le rayonnement dans la partie visible du spectre électromagnétique. Ce matériau, qui est également un bon diélectrique, par conséquent à électrons liés suivant la dénomination classique, et par suite à états d'énergie électroniques localisés dans l'espace, présente donc une bande interdite. On peut même préciser que la largeur de cette dernière couvre au moins l'étendue du domaine du spectre visible, soit en gros 4eV. D'autres arguments aussi simples et d'ordre expérimental, peuvent être avancés pour dire que l'existence d'une structure de bandes n'est pas l'apanage des milieux cristallins ou à électrons libres.

Pour ce qui est de l'argumentation plus savante, deux présentations peuvent être envisagées, en partant soit d'un milieu cristallin parfait, soit au contraire d'un matériau totalement amorphe.

II.2.2 Présence d'une bande d'énergie liée à l'existence d'états localisés vus comme défauts dans un milieu organisé ; conditions de IOFFE et REGEL.

Nous allons montrer comment l'introduction du désordre dans un milieu initialement structuré introduit des états localisés et une bande d'énergie attachée à ce désordre. Prenons l'exemple, classique pour l'électronicien, d'un semi-conducteur dopé par implantation ionique. Après un recuit thermique insuffisant, des atomes dopeurs implantés sont restés en position interstitielle, créant pour les électrons des sites de défauts spatialement localisés autour de l'impureté, et énergétiquement souvent localisés dans la bande interdite. Ces sites de défauts limitent le libre parcours moyen b d'un électron de la bande de conduction, qui, dans le cas d'un cristal idéal, est avant le dopage égal à la dimension du cristal (conditions aux limites des fonctions de Bloch). Si \mathbf{k} est le vecteur d'onde associé à la fonction d'onde décrivant l'électron, la relation d'incertitude d'Heisenberg

$$\Delta x \cdot \Delta k \geq \frac{1}{2}, \quad \text{s'écrit :} \quad b \cdot \Delta k \geq \frac{1}{2}$$

Dans le cas du cristal parfait et infini, $b = \infty$, et $\Delta k = 0$; la solution est harmonique pure, c'est un résultat bien connu. Imaginons maintenant que la limitation du libre parcours moyen provoquée par la présence des défauts impose un libre parcours moyen b , de l'ordre de grandeur de la dimension de la maille cristalline a , ou de quelques mailles. Il en résulte que :

$$\Delta k \geq \frac{1}{2b}$$

A la distribution Δk en vecteurs d'onde, correspond une distribution ΔE en énergie, que l'on peut évaluer en fonction de Δk . En effet, l'énergie s'exprime en fonction de k au moyen de la relation : $E = \frac{p^2}{2m}$ où \mathbf{p} représente la quantité de mouvement, elle-même reliée au vecteur d'onde par l'expression : $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. On en déduit avec $\Delta \mathbf{p} = \hbar \cdot \Delta \mathbf{k}$,

$$\Delta E = \frac{p}{m} \Delta p = \frac{\hbar^2}{m} k \cdot \Delta k \geq \frac{\hbar^2}{2mb} k \quad (\text{III.1})$$

Plus l'étendue du désordre b est petite, autrement dit plus la localisation est importante, plus la largeur de la bande ΔE est grande. C'est l'ordre à courte distance, fixé par b qui est de l'ordre de grandeur de quelques distances inter atomiques, qui détermine la largeur de bande. La structure de bandes, au sens de Bloch, issue du cristal parfait à états délocalisés perd son sens au profit de celle à états localisés dans un matériau devenu désorganisé, en raison d'une répartition au hasard des sites de défauts. Par ailleurs, l'expression (III.1) peut être interprétée en terme de propagation comme un effet de diffusion sur les centres de défauts d'une onde plane de vecteur d'onde k . Si cette interprétation n'est pas fautive, elle ne décrit pas correctement l'accumulation locale d'énergie résultant du phénomène d'interférences multiples constructives des ondes diffractées à partir de ces centres de défaut, et prouve de la formation d'états spatialement localisés. Afin de bien percevoir cette autre façon d'envisager les événements, considérons un vecteur d'onde de l'ordre de grandeur du Δk précédent, par exemple : $k \cong \frac{1}{b}$. L'expression résultante de ΔE est d'après (III.1) :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2mb^2} = E_a \quad \text{(III.2)}$$

On reconnaît là l'expression de l'énergie de l'électron d'un hydrogénoïde sur une orbitale de rayon b dans le modèle simple de Bohr. Cela montre que l'électron associé à cette valeur de l'énergie est spatialement localisé sur une distance égale à b , soit l'ordre de grandeur de quelques mailles cristallines. Il est entendu qu'on ne raisonne que sur des ordres de grandeur.

Si l'on voulait être plus précis, en choisissant $k \cong \frac{\pi^2}{b}$, on obtiendrait pour ΔE la valeur

$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2}$, qui est le premier niveau d'énergie d'un électron localisé dans une boîte de potentiel de côté b . Bref, on comprend qu'à ΔE correspond une bande d'énergie d'électrons localisés dans la matière. Dans (III.2), E_a représente l'échelle de grandeur d'énergie pour une longueur de corrélation de l'étendue du désordre égale à b . Son rôle est important, ainsi que la suite va le montrer.

La présentation qui vient d'être donnée traduit ce qu'il est maintenant convenu d'appeler "les conditions de Ioffe et Regel" [158]. Ces auteurs avaient remarqué qu'expérimentalement il n'existe pas de discontinuité dans les propriétés électroniques des semi-métaux et des composés vitreux lors de leur changement d'état entre la phase solide et la phase liquide, donc que ce n'est pas tant l'ordre à grande distance qui compte, que celui à courte distance. Ioffe et Regel ont formalisé ce glissement entre états délocalisés (ou étendus) et états localisés en fixant la frontière pour :

$$\Delta k \approx \frac{k}{2} = \frac{\pi}{\lambda} \quad \text{où par ailleurs d'après (III.1a) } \Delta k \cong \frac{1}{2b} \quad \text{soit :}$$

$2\pi b \cong \lambda$

III.1c

Cette relation porte le nom de condition de Ioffe et Regel.

II.2.3 Structure de bandes dans les milieux amorphes : existence de deux types d'états localisés ; les conditions d'Anderson

Abordons maintenant le problème inverse en partant d'un milieu au contraire totalement désorganisé. Dans ce cas, la localisation des électrons est plus souvent la règle que l'exception. Envisageons un milieu rendu désordonné par l'existence en son sein d'un potentiel aléatoire $V(x)$ résultant de la nature, souvent amorphe, du milieu. Les électrons qui y

sont plongés, seront piégés dans les zones profondes de $V(x)$ à condition que leur énergie E soit suffisamment négative. Désignons toujours par b l'échelle de grandeur de l'étendue du désordre, et désignons par V_e la valeur efficace de la fonction aléatoire $V(x)$. Dans un semi conducteur amorphe, où $b=a$, la distance inter atomique, l'énergie de corrélation E_a vaut :

$$E_a = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \quad (\text{III.3})$$

Elle joue dans ce cas le même rôle que précédemment, mais qui, par rapport au reste du matériau, doit être envisagé différemment. En effet, puisque a est la distance sur laquelle les électrons peuvent se mouvoir, alors qu'en dehors ils ne le peuvent pas, E_a peut être vue comme l'analogie d'une largeur de bande de conduction pour le semi conducteur amorphe. Examinons quelques cas aux limites.

1. Si $V_e \ll E_a$, c'est-à-dire si le désordre est faible, deux éventualités peuvent se présenter :

- il existe suffisamment d'électrons qui ont statistiquement une énergie élevée, supérieure à une valeur seuil E_M , telle que:
$$E > E_M = -\frac{V_e^2}{E_a} \quad (\text{III.4})$$

pour effectuer une transition les autorisant, par saut assisté par effet thermique, ou par effet tunnel, ou encore les deux conjugués, à migrer à l'intérieur du solide, entraînant l'apparition d'un transport, c'est à dire d'une forme de conductivité électrique. E_a se présente alors comme une largeur de bande dont l'origine est calée en E_M , et fonctionnant comme bande de conduction.

- il existe d'autres électrons dont, au contraire, l'énergie est inférieure à E_M , les contraignant à rester piégés dans les profondeurs de $V(x)$. E_a , cette fois-ci se présente comme une largeur de bande située au dessous de E_M , et faisant fonction de bande de valence. Aucun phénomène de transport dû à ces électrons n'existe.

2. Si $V_e \gg E_a$, c'est-à-dire lorsque le désordre devient grand, pour les électrons dont les énergies sont beaucoup plus grandes que E_M (la première catégorie ci-dessus), leur longueur de diffusion croît plus vite que la longueur d'onde de De Broglie qui leur est associée, de sorte que ces électrons se déplacent encore plus facilement dans le solide. Il peut arriver que le seuil E_M se déplaçant vers le haut puisse même, avec des états localisés, envahir la bande de conduction, s'il en existait une auparavant (cas des semi conducteurs amorphes). Il en résulte la formation d'états localisés en pied de bande de conduction. La même discussion peut être menée avec des trous en tant que défauts, auquel cas naissent des états localisés dans le sommet de la bande de valence.

Bien entendu, les électrons d'énergie inférieure à E_M sont piégés dans des états encore plus profonds ; ils sont totalement liés.

C'est de l'existence ou non de la première classe d'électrons que résulte celle du phénomène de diffusion dans les milieux amorphes ; c'est d'elle dont en fait Anderson discute dans son article de 1958, intitulé "*Absence of diffusion in certain random lattices*" [159]. La valeur critique E_M a été appelée par Sir Nevill Mott "*seuil, ou front, de mobilité*" [160]. Ce seuil est souvent envisagé de façon pratique en électronique organique comme l'analogie de la bande interdite E_g des semiconducteurs monocristallins minéraux. La présentation raccourcie adoptée ici a été empruntée à S. John [161, 162], qui a poursuivi les travaux d'Anderson sur les milieux désordonnés, pour finalement transposer ces phénomènes aux cristaux photoniques [163].

Nous venons de voir qu'une structure de bandes existe dans les milieux organiques. Comment maintenant faire pour la déterminer ? Les méthodes de calcul mettent en œuvre la présence dans ces milieux d'un ordre à petite distance, défini par l'étendue b introduite au

paragraphe II.2.2 ci-dessus. La méthode pour le faire apparaître à partir de la connaissance de la structure du solide organique est décrite dans le paragraphe II du chapitre I. Les résultats des calculs de structures de bandes sont exposés au paragraphe III de ce même chapitre, et plus particulièrement au paragraphe IV pour le pentacène.

III-LES PARAMETRES DE L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE : PLASMON, LONGUEUR DE DEBYE, PERMITTIVITE ELECTRIQUE

Tous ces paramètres ont une signification bien connue dans les milieux à états délocalisés. Qu'en est-il avec les états localisés de la matière organique ?

III.1 Le modèle du *jellium* de Fermi

Plasmons, comme longueur de Debye s'introduisent naturellement par le modèle du *jellium* de Fermi.

Textuellement, extrait de l'article de référence de Fermi et Teller [164], la matière solide est représentée sous la forme d'un gaz gélifié (d'où le terme de *jellium*) illustrée par une « *mer d'électrons libres dans laquelle baignent des îlots de charge positives* ». Résumons les hypothèses qui soutiennent le modèle :

- 1- Les électrons libres sont constitués des électrons de valence. Chaque îlot positif, statique, est un ion formé du noyau d'un atome et de ses électrons de coeur. Le problème essentiel est que la cohésion du solide, qui se forme à partir d'atomes isolés, est assurée par la minimalisation de l'énergie lors de la mise en commun des électrons de valence qui quittent leur propre atome pour devenir libres.
- 2 - L'interaction coulombienne entre électrons libres est négligée, la portée du potentiel coulombien étant fortement écrantée (nous verrons comment l'écrantage s'applique à l'organique). Cette simplification correspond dans la description quantique du solide à l'approximation dite "RPA"(Random Phase Approximation) de l'expression de l'hamiltonien du système.
- 3 - Le potentiel coulombien des ions positifs statiques se traduit par la formation d'une boîte de potentiel de dimension exactement égale à celle de la période du réseau. De cette sorte, les électrons libres sont piégés dans un puits de potentiel dont la forme est exactement celle du solide lui-même, pour un milieu à électrons libres, b pour un organique. La profondeur du puits est constante sur cette dimension (il n'y a pas d'action locale sur les électrons ; les interactions ions-électrons sont globalisées à l'intérieur de ce puits).
- 4 - Les électrons libres constituent un gaz, donc un ensemble de particules discernables. On suppose qu'ils obéissent à la théorie cinétique des gaz et en particulier à la statistique de Maxwell-Boltzmann.

III.2 Les plasmons "rustiques", ou le modèle dit "de Drude" revisité.

Les oscillations collectives d'électrons, ou encore *plasmons*, sont la manifestation d'un certain degré de liberté des électrons. Longtemps, leur existence a même été considérée par certains physiciens du solide comme une propriété intrinsèque du caractère métallique, donc lié à la liberté complète de l'électron sur l'ensemble du volume du solide [165]. Tant que les organiques ont été considérés systématiquement comme des isolants, l'existence des plasmons dans ces milieux n'avait pas à être soulevée, puisque à priori ces milieux ne contiennent pas

d'électrons libres. Cependant, la découverte d'une conductivité électronique dans les organiques a tout remis en question. Aussi, la démonstration de l'existence des plasmons en milieu organique, tant au plan expérimental que théorique est-elle cruciale. Elle a même bouleversé la compréhension de ces effets collectifs, puisque il a été montré que les plasmons existent même au sein des isolants, comme dans les polymères conducteurs (cf. § suivant). Elle a une portée supplémentaire, puisque la modélisation de la permittivité électrique relative ϵ_r passe par l'expression de la fréquence plasma.

La démonstration qui suit veille, contrairement à la pratique courante en France issue des publications de l'école des plasmas de Delcroix [166], à montrer que ces oscillations peuvent n'avoir qu'un caractère local. Par suite, la démonstration et son résultat peuvent s'appliquer à des états électroniques localisés, comme ceux rencontrés en organique, et ne pas être réservée aux états délocalisés. C'est en ce sens que le modèle présenté est revisité. Il n'a cependant aucun caractère original dans l'école anglo-saxonne [167].

En désignant par n_0 la densité volumique en îlots de charge positive, supposée constante dans un milieu homogène et isotrope, la neutralité électrique du jellium impose que la densité volumique en électrons soit également constante et vaille exactement n_0 . Supposons que, localement en un point repéré par le vecteur position \vec{r} , le gaz d'électrons subisse un petit déplacement dx pendant l'intervalle de temps dt . La valeur de la densité locale en électrons devient au bout d'un temps t : $n_e(\vec{r}, t) \neq n_0$.

La densité locale de charges $\rho(\vec{r}, t)$, qui était primitivement nulle, est devenue : $[n_0 - n_e(\vec{r}, t)]q$, entraînant l'apparition d'un champ électrique local $\vec{E}(\vec{r}, t)$ donné par le théorème de Gauss dans sa forme locale :

$$\text{div } \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{[n_0 - n_e(\vec{r}, t)]q}{\epsilon_0} \quad (\text{III.4})$$

Le déplacement local des n_0 électrons initiaux par unité de volume, de la quantité dx pendant l'intervalle de temps dt , crée une densité de courant locale $\vec{j}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -q n_0 \frac{dx}{dt}(\vec{r}, t) \vec{e}_x \quad (\text{III.5})$$

L'équation de la conservation de la charge (dite également équation de continuité, ou encore 2^{ème} loi de Fick): $\text{div} [\vec{j}(\vec{r}, t)] = -\frac{\partial \rho}{\partial t}(\vec{r}, t)$ prend la forme :

$$\text{div} [\vec{j}(\vec{r}, t)] = -\frac{\partial [n_0 - n_e(\vec{r}, t)]q}{\partial t} = q \frac{\partial n_e}{\partial t}(\vec{r}, t) \quad (\text{III.6})$$

Reportons dans cette équation l'expression de $\vec{j}(\vec{r}, t)$ donnée par (III.5) :

$$q \frac{\partial n_e}{\partial t}(\vec{r}, t) = -\text{div} \left[q n_0 \frac{dx}{dt}(\vec{r}, t) \vec{e}_x \right] = -n_0 q \text{div} \left[\frac{dx}{dt}(\vec{r}, t) \vec{e}_x \right]$$

$$\int_{t=0}^t \frac{\partial n_e}{\partial t}(\vec{r}, t) dt = -n_0 \int_{t=0}^t \text{div} \left[\frac{dx}{dt}(\vec{r}, t) \vec{e}_x \right] dt$$

Les variables x et t étant indépendantes :

$$n_e(\vec{r}, t) - n_0 = -n_0 \text{div} \left\{ \left[\int_{t=0}^t \frac{dx}{dt}(\vec{r}, t) dt \right] \vec{e}_x \right\} = -n_0 \text{div} \{ x(\vec{r}, t) \vec{e}_x \}$$

$$n_0 - n_e(\vec{r}, t) = \text{div} [n_0 x(\vec{r}, t) \vec{e}_x]$$

En reportant ce résultat dans l'expression (1) du théorème de Gauss, il vient :

$$\operatorname{div} \vec{E}(\vec{r}, t) = \operatorname{div} \left[\frac{q n_0 x(\vec{r}, t)}{\epsilon_0} \vec{e}_x \right]$$

soit, puisque l'égalité est vraie quels que soient r et t : $\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{q n_0 x(\vec{r}, t)}{\epsilon_0} \vec{e}_x$

Les électrons étant alors localement soumis à la force coulombienne $\vec{f} = -q \vec{E}(\vec{r}, t)$, l'équation fondamentale de la dynamique s'écrit dans ces conditions :

$$m \ddot{x}(\vec{r}, t) = -\frac{q^2 n_0 x(\vec{r}, t)}{\epsilon_0} \quad , \text{ soit en posant : } \boxed{\omega_{p0}^2 = \frac{q^2 n_0}{m \epsilon_0}} \quad (\text{III.7})$$

$$\ddot{x}(\vec{r}, t) + \omega_p^2 x(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{III.8})$$

On reconnaît l'équation locale d'un oscillateur harmonique à la pulsation ω_{p0} , appelée "fréquence plasma". L'ensemble des électrons du plasma subit un mouvement collectif constitué d'une oscillation à la fréquence ω_{p0} . Le quantum d'énergie $\hbar \omega_{p0}$ représente un plasmon. L'oscillation est dite « longitudinale » puisque elle a lieu suivant la direction du champ électrique. On constate, à travers la mise en équation, que le maintien de ce mouvement collectif est subordonné à l'absence de tout processus pouvant en détruire la cohérence, ou capable de l'amortir, tout au moins dans cette représentation de Drude.

Pour l'ensemble des matériaux, les valeurs de ω_{p0} se situent dans le domaine des fréquences les plus élevées ($>10^{16}$ Hz). Elles sont normalement exprimées en eV. Pour un métal classique, elles se situent en général autour de la dizaine d'eV (14,97 eV pour Al). Dans certains cas exceptionnels, le plasmon se trouve à basse énergie, 3,78 eV pour Ag, ou au contraire à haute énergie; la plus forte valeur observée pour un non organique est de 19,2 eV dans le cas de Cd.

III.3 Les plasmons dans les milieux organiques, semiconducteurs et isolants [168]

L'existence des plasmons dans la matière organique est une vieille idée de l'école de N. Bohr. Longtemps débattue au plan théorique par Nozières et Pines depuis les années 50 [169], c'est un des propres élèves de N. Bohr, W. Brandt, qui en a présenté les premières manifestations expérimentales [170], alors vivement contestées par Platzman [171]. De nombreuses preuves expérimentales moins contestables sont venues ensuite étayer cette existence [172, 173, 174]. Elles ont amené Inokuti, le successeur de Platzman comme leader international de la physique du solide, à accepter l'idée que des mouvements électroniques collectifs pourraient exister dans les milieux organiques [175, 176]. Les moyens en calcul et les techniques expérimentales progressant, des preuves tant théoriques que des mesures permirent de modéliser et de caractériser avec précision ces plasmons [168, 177, 178].

La contestation invoquée par Platzman reposait sur le fait que la démonstration précédente, quoique présentant bien le caractère local nécessaire à sa validité dans les milieux organiques, admet la seconde hypothèse du modèle du jellium, c'est-à-dire l'inexistence d'interactions électron-électron (§ III.1 de ce chapitre). Or, dans les milieux organiques, il n'est pas possible d'imaginer une telle hypothèse, la densité volumique en électrons de valence dépassant largement la densité volumique atomique $N_A \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, puisqu'il faut compter 2 à 5 électrons de valence par atome.

La solution a été apportée au moyen d'une approche en seconde quantification, qui montre que les électrons apportent des contributions individuelles cohérentes entre elles à la fréquence de résonance ω_{rp} sous la forme :

$$\omega_{rp}^2 = \omega_{p0}^2 [1 + 4c_i] \quad (\text{III.9})$$

Le coefficient c_i des contributions cohérentes individuelles est donné d'après [177] par la relation suivante :

$$\langle q^2 \rangle = c_i \frac{\omega_{p0}^2}{\langle \omega_{k0} \rangle} \frac{2m}{\hbar}$$

où $\langle q^2 \rangle$ est la moyenne quadratique du vecteur d'onde transmis par chaque contribution électronique individuelle à l'oscillation collective, et $\hbar \langle \omega_{k0} \rangle$ l'énergie moyenne de chaque oscillateur électronique individuel entre l'état k et l'état 0.

Les mesures par EELS (Electronic Energy Loss Spectrometry) montrent que le coefficient $4c_i \neq 0,17$ pour la plupart des matériaux organiques [177]. Finalement, on peut dire que dans les milieux organiques :

$$\omega_{rp}^2 \cong 1,17 \omega_{p0}^2 \quad (\text{III.10})$$

Dans le cas des milieux organiques, les valeurs de ω_{rp} se rangent toujours au dessus de 19 eV, plutôt entre 20 eV et 25 eV (cf. tableau III.1). La figure I.7 du chapitre I montre la façon dont se place cette résonance dans la VBDOS du PMMA. Elle joue, en plus, un rôle capital en gravure sèche par faisceau d'ions, puisque seules les liaisons, dont les niveaux d'énergie électroniques sont placés sous la raie de résonance plasmon, sont endommagées.

polymère	PMMA	PPP	TMA-ODA	PC	TAC	DNC	C ₆₀
ω_{rp} (eV)	21,5	21,3	22,3	21,6	22	22,5	24,8
ω_{p0}	19,81	19,64	20,75	19,38	21,19	22,76	21,62

Tableau III.1: fréquences de résonance plasmon de quelques matériaux organiques. Les contributions individuelles résultant du couplage non nul des électrons de valence avec les atomes contribuent à élever la fréquence ω_{rp} par rapport à la fréquence plasma pure ω_{p0} . Les électrons de valence n'étant pas totalement libres augmentent la raideur de l'oscillateur, et par conséquent en élèvent la fréquence.

III.4 Longueur de Debye-Hückel

Ce paramètre joue un rôle essentiel dans la modélisation du transistor organique, puisqu'il en détermine l'épaisseur du canal.

Adoptons pour le solide le modèle du jellium. Le haut degré de condensation de la matière fait que les îlots positifs constitués des noyaux des atomes et du cortège de leurs électrons de cœur ne rayonnent pas le potentiel coulombien que leur charge laisse envisager. En effet, la densité électronique non négligeable des électrons de valence écrante la portée de ce potentiel. Le problème est de savoir de quel facteur.

En supposant qu'à température ambiante la statistique de Boltzmann est applicable dans le milieu, la distribution locale en électrons est de la forme :

$$n_e(\mathbf{r}) = n_0 e^{-qV(\mathbf{r})/KT} \cong n_0[1 - qV(\mathbf{r})/(KT)] \quad (\text{III.11})$$

si $V(\mathbf{r})$ est la différence locale de potentiel avec le potentiel moyen du jellium, c'est à dire son potentiel chimique μ (\approx énergie de Fermi aux températures usuelles, considérées comme basses par rapport à la température de Fermi des électrons, puisque $KT/E_f = T/T_f \# 10^{-2}$ pour les métaux). La linéarisation opérée dans le développement limité (III.11) est justifiée par le fait que les modifications locales de potentiel restent toujours faibles par rapport au niveau de Fermi (sinon les distributions statistiques de Fermi, comme de Boltzmann ne s'appliquent plus sous la forme de fonctions continues). Introduisons dans le jellium une charge test Zq à l'origine des coordonnées. L'équation de Poisson s'écrit :

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\epsilon} [Zq\delta(\mathbf{r}) + qn_0 - qn_e(\mathbf{r})]$$

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) + \frac{n_0 q^2}{\epsilon KT} V(\mathbf{r}) = -\frac{Zq}{\epsilon} \delta(\mathbf{r})$$

Pour $r \neq 0$, la solution est de la forme: $V(\mathbf{r}) = \frac{Zq}{4\pi\epsilon} \frac{e^{-r/L_D}}{r}$ avec : $L_D^2 = \frac{\epsilon KT}{n_0 q^2}$ (III.12)

L_D porte le nom de longueur de Debye-Hückel, du nom des auteurs qui ont initialement développé ce modèle dans les électrolytes. On constate :

- que la forme du potentiel est identique à celle d'un potentiel de Yukawa,

$$V(r_{ij}) = \frac{q^2}{r_{ij}} e^{-r_{ij}/a_y}$$

- que le potentiel coulombien en $1/r$ est atténué exponentiellement par le terme d'origine thermique e^{-r/L_D} .
- que pour des valeurs classiques de $T=300\text{K}$ et $n_0=10^{22}\text{cm}^{-3}$, alors $L_D \cong 1\text{Å}$, c'est à dire l'ordre de grandeur du rayon de Fermi.

III.5 La permittivité électrique relative $\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega)$

III.5.1 $\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega)$ comme fonction écran du potentiel électronique local

Cette description est la base physique et électronique de la distinction entre liaison forte (localisée dans la matière organique) et liaison faible (délocalisée dans les métaux et les conducteurs). Les calculs précédents du rayon d'écran reposent, sur un certain nombre d'hypothèses et d'approximations qui peuvent toujours être discutées, notamment celles du modèle du jellium. Une théorie plus rigoureuse, ouvrant surtout le domaine de validité aux non conducteurs, peut être menée à l'aide de la représentation de la constante diélectrique selon *Jens Lindhard*. Avant d'aborder cette dernière, montrons qu'effectivement, la permittivité électrique ϵ_r constitue une bonne approximation de l'effet d'écran dans la phase condensée, *cette fois ci sans faire l'hypothèse du jellium*.

La méthode de démonstration porte le nom de "méthode de la charge test", dont on a déjà fait usage sans le dire au § III.4. Considérons un matériau initialement en équilibre de charges. Introduisons localement une densité de charges $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$, la charge test, que l'on qualifiera d'extérieure (dénomination de Pines), parce qu'elle n'appartient pas initialement au

matériau lui-même. L'équilibre initial de la distribution des charges au sein du milieu en est modifié ; c'est cette modification que nous allons étudier.

Si ces charges étaient seules dans le vide, elles appliqueraient à l'espace le potentiel V selon l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}, t) = - \frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)}{\epsilon_0} \quad (\text{III.13})$$

Dans la phase condensée, qui est en général polarisable, et c'est le cas des polymères, la présence de ces charges induit la formation d'une répartition de charges nouvelles dites "induites" de densité $\rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$. Le potentiel réel local $U(\mathbf{r}, t)$ dans le solide résulte alors de la superposition des deux densités $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ et $\rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$, définissant la densité totale

$$\rho_t(\mathbf{r}, t) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{III.14})$$

Le potentiel résultant U dans le solide doit aussi vérifier alors l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 U(\mathbf{r}, t) = - \frac{\rho_t(\mathbf{r}, t)}{\epsilon_0} \quad (\text{III.15})$$

Pour intégrer cette équation, mettons en œuvre la représentation de Fourier, et travaillons dans le double espace des variables conjuguées constituées

- du vecteur d'onde \mathbf{p} , conjugué de \mathbf{r} , et à l'origine du déplacement des charges responsable de la formation des charges induites,
- de la fréquence ω , conjuguée du temps t .

Dans ces conditions, les densités de charge ρ_t , ρ_{ext} ou ρ_{ind} peuvent se mettre sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \iint \rho(p, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} dp d\omega$$

De façon similaire, on obtient pour les potentiels :

$$V(\mathbf{r}, t) = \iint V(p, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} dp d\omega$$

$$U(\mathbf{r}, t) = \iint U(p, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} dp d\omega$$

Lorsque on prend les transformées inverses des équations précédents, il vient :

$$-p^2 V(p, \omega) = - \frac{\rho_{\text{ext}}(p, \omega)}{\epsilon_0} \quad (\text{III.16})$$

$$-p^2 U(p, \omega) = - \frac{\rho_t(p, \omega)}{\epsilon_0} \quad (\text{III.17})$$

Lorsque la charge test est en place dans le solide, la forme locale du théorème de Gauss prend, suivant le formalisme, l'une des deux formes :

$$\text{div} D(\mathbf{r}, t) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{III.18})$$

$$\text{div} E(\mathbf{r}, t) = \frac{\rho_t(\mathbf{r}, t)}{\epsilon_0} \quad (\text{III.19})$$

D'un autre côté, le vecteur déplacement, comme le vecteur champ électrique, peuvent s'écrire également au moyen de leurs transformées de Fourier

$$\begin{aligned}\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= \iint \mathbf{D}(\mathbf{p}, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d\mathbf{p} d\omega \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \iint \mathbf{E}(\mathbf{p}, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d\mathbf{p} d\omega\end{aligned}$$

de telle sorte que (III.18) s'écrit :

$$\text{div} \left\{ \iint \mathbf{D}(\mathbf{p}, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d\mathbf{p} d\omega \right\} = \iint \rho_{\text{ext}}(\mathbf{p}, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d\mathbf{p} d\omega \quad (\text{III.20})$$

Introduisons maintenant la fonction permittivité électrique relative $\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega)$ dans le double espace des \mathbf{p} et des ω , au moyen de la relation :

$$\boxed{\mathbf{D}(\mathbf{p}, \omega) = \epsilon_0 \epsilon_r(\mathbf{p}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{p}, \omega)} \quad (\text{III.21})$$

Alors, (III.20) prend la forme :

$$\epsilon_0 \text{div} \left\{ \iint \epsilon_r(\mathbf{p}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{p}, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d\mathbf{p} d\omega \right\} = \iint \rho_{\text{ext}}(\mathbf{p}, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d\mathbf{p} d\omega$$

Soit encore :

$$\epsilon_0 \iint i\mathbf{p} \cdot \epsilon_r(\mathbf{p}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{p}, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d\mathbf{p} d\omega = \iint \rho_{\text{ext}}(\mathbf{p}, \omega) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d\mathbf{p} d\omega$$

En prenant la transformée de Fourier inverse, il vient :

$$i\mathbf{p} \cdot \epsilon_r(\mathbf{p}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{p}, \omega) = \frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{p}, \omega)}{\epsilon_0} \quad (\text{III.22})$$

De façon similaire, on obtient à partir de (III.19),

$$i\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{p}, \omega) = \frac{\rho_t(\mathbf{p}, \omega)}{\epsilon_0} \quad (\text{III.23})$$

Le report de (III.22) dans (III.23) conduit à :

$$\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega) = \frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{p}, \omega)}{\rho_t(\mathbf{p}, \omega)} \quad (\text{III.24})$$

Or, le rapport de (III.16) sur (III.17) montre que :

$$\frac{V(\mathbf{p}, \omega)}{U(\mathbf{p}, \omega)} = \frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{p}, \omega)}{\rho_t(\mathbf{p}, \omega)} \quad (\text{III.25})$$

La comparaison de ces deux dernières équations conduit à :

$$\boxed{U(\mathbf{p}, \omega) = \frac{V(\mathbf{p}, \omega)}{\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega)}} \quad (\text{III.26})$$

Le potentiel réel dans le solide U est donc le potentiel appliqué V écranté par la fonction $\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega)$, la permittivité électrique, appelée par conséquent "fonction écran".

Le fait que la permittivité soit définie dans le double espace de Fourier des variables conjuguées (relation III.21) implique que sa transformée de Fourier inverse $\epsilon_r(\mathbf{r}, t)$ soit dans l'espace réel une fonction locale et du temps. En microélectronique, et optoélectronique, cette propriété est d'importance, notamment dans les réseaux d'indice et toutes les applications en optique guidée linéaire et non linéaire, ainsi que dans tous les problèmes soulevés par la nano-

structuration des surfaces rencontrés en nanotechnologie, et des transistors en particulier. Elle a des conséquences fâcheuses dans le traitement des équations de Maxwell, où l'on a classiquement l'habitude de traiter la permittivité électrique comme une fonction macroscopique et intemporelle (indépendante de \mathbf{r} et de t).

L'introduction de $\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega)$ par l'équation (III.21), pas plus que sa signification en tant que fonction écran par (III.26), n'établissent de liaison avec la nature du milieu considéré, si ce n'est à travers sa valeur elle-même. La vue de Lindhard est intéressante de ce point de vue.

III.5.2 La constante diélectrique selon Lindhard [179].

L'étude qui suit va permettre de formaliser l'expression de $\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega)$ à partir des caractéristiques physiques du matériau, quelle que soit sa nature, métal, semiconducteur ou isolant, en introduisant les états électroniques (DOS) et les probabilités de transition entre états.

Ce modèle répond au délicat problème de l'interaction à plusieurs corps posé par un gaz d'électrons qui se perturbent mutuellement au moyen de leurs potentiels coulombiens. Cas que l'on ne rencontre pas avec les hypothèses du jellium où les électrons sont supposés sans interaction entre eux. La détermination de ϵ_r par Lindhard est effectuée à partir de la comparaison des courants de polarisation obtenus respectivement par des équations du type de Maxwell (pour introduire ϵ_r), et par l'équation de transport de Boltzmann des électrons au sein du gaz. La démarche repose sur un certain nombre d'hypothèses pour raisonner ensuite dans le cadre général d'une théorie des champs proposée par l'auteur. Cette théorie globalise les effets mutuels d'interaction. Une fois ces hypothèses admises, la démarche est rigoureuse, mais elle nécessite un formalisme lourd et une certaine pratique de la mathématique des distributions qui ne dit pas son nom (le formalisme de L. Schwartz n'est pas encore diffusé à l'époque où Lindhard a publié ce modèle ; de toute façon Lindhard, comme une certaine école de mathématiciens, est resté hermétique au formalisme de L. Schwartz). Quoique cette approche conduise à la solution d'un grand nombre de difficultés aujourd'hui rencontrées par le théoricien ou l'ingénieur dans les milieux organiques, elle dépasse largement le cadre de notre présentation, et nous ne la suivons pas en raison du cumul de la lourdeur du formalisme avec l'introduction de concepts relativement abstraits lié à la topologie des champs. Toutefois, le point important de la réflexion de Lindhard, pour la suite qui nous concerne, est de noter que le report des équations constitutives (celles introduisant les propriétés du milieu, telles que classiquement $\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ en représentation harmonique) dans les équations générales de propagation (celles en rotationnel notamment) présentent des ambiguïtés dangereuses si on se contente de décrire la permittivité comme seulement fonction de la fréquence ω (page 9 de la référence [179]). Lindhard a compris très tôt, dès le début des années 50, qu'il est nécessaire d'introduire dans ϵ les variations spatiales locales du champ, autrement dit la forme du vecteur d'onde agissant sur les charges. Dans ce but, l'essentiel des résultats qui nous intéressent ici peut être obtenu par la méthode plus classique des perturbations dépendant du temps. On suivra dans ce sens la démarche de J. M. Ziman [180]. Cependant, comme tout a un prix, la simplification opérée ne conduit pas à une originalité du modèle de Lindhard. Un point important est en effet éludé dans la présentation de Ziman ; elle ne distingue pas formellement la permittivité transverse affectant l'équation de propagation du potentiel-vecteur, de la permittivité longitudinale portant sur le potentiel scalaire. Cette distinction n'apparaît vraiment intéressante que pour certains problèmes dans les milieux à électrons liés dont les polymères font partie. Elle n'y est cependant pas trop critique dans une première approche, et pratiquement inutile dans ceux à électrons libres tant qu'on ne

s'intéresse qu'au potentiel scalaire. Nous ne traiterons donc dans ce qui suit, par la méthode des perturbations, que la permittivité longitudinale, celle affectant le potentiel scalaire.

Imaginons dans un premier temps un gaz d'électrons libres soumis à une perturbation dépendant du temps imposant à un électron, repéré par son vecteur espace \mathbf{r} , une oscillation à la pulsation ω , de vecteur d'onde \mathbf{p} , et croissant exponentiellement dans le temps avec une constante de temps petite α . On écrira que cette perturbation résulte logiquement de l'effet d'une perturbation locale du potentiel $\delta U(\mathbf{r}, t)$, vu par l'électron, de la forme :

$$\delta U(\mathbf{r}, t) = \iint U e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\alpha t} e^{\alpha t} d\mathbf{p} d\omega \quad (\text{III.27})$$

Au plan énergétique, l'action de cette perturbation sur un électron de niveau $|\mathbf{k}\rangle = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + E(\mathbf{k})t/\hbar)}$ va créer de nouveaux états, qui peuvent être calculés à partir de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, selon la méthode des perturbations en considérant δU comme petit, donc au premier ordre. Ces nouveaux états sont déterminés par la fonction d'onde :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = |\mathbf{k}\rangle + b_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}(t) |\mathbf{k}+\mathbf{p}\rangle$$

où le coefficient dépendant du temps vaut :

$$b_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}(t) = \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{p} | q \delta U | \mathbf{k} \rangle}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{p}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} = \frac{qU e^{i\alpha t} e^{\alpha t}}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{p}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha}$$

La variation résultante de la densité locale de charge dans le gaz vaut dans ces conditions:

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = q \sum_{\mathbf{k}} \{ |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)|^2 - 1 \} \approx q \sum_{\mathbf{k}} \{ b_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}(t) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} + b_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^*(t) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \}$$

où la sommation sur les \mathbf{k} s'étend sur tous les états occupés.

La densité de charge étant une quantité réelle, on obtient en remplaçant $b_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}$ par son expression :

$$\delta\rho = q^2 \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \left[\frac{U}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{p}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} + \frac{U}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{p}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right] e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\alpha t} e^{\alpha t} + [\text{CC}] \right\}$$

Introduisons maintenant la probabilité $f_0(\mathbf{k})$ pour que l'état $|\mathbf{k}\rangle$ soit occupé dans le matériau avant perturbation. Pour un métal, la distribution de Fermi-Dirac pourra très bien représenter cette probabilité. En sommant maintenant sur les états inoccupés comme occupés, l'expression précédente devient :

$$\delta\rho = q^2 U \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{p})}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{p}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right] + \text{CC} \quad (\text{III.28})$$

Cette densité de charge $\delta\rho$ est responsable, par elle-même, d'un apport $\delta\phi$ de potentiel au sein de δU . La valeur $\delta\phi$ est naturellement donnée par l'équation de Poisson, dans le modèle charges dans le vide :

$$\Delta(\delta\phi) = -\frac{\delta\rho}{\epsilon_0}$$

où $\delta\phi$ sera de la forme : $\delta\phi(\mathbf{r}, t) = \phi e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} e^{\alpha t} + CC$

En reportant l'expression (35) de $\delta\rho$ dans l'équation de Poisson, il vient :

$$-\mathbf{p}^2 \phi = -\frac{q^2}{\epsilon_0} U \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{p})}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{p}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right\}$$

d'où l'on tire l'expression de ϕ en fonction de U :

$$\phi = \left\{ \frac{q^2}{\epsilon_0 \mathbf{p}^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{p})}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{p}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right\} \right\} U \quad (\text{III.29})$$

La variation globale δU du potentiel local vu par l'électron est la somme du potentiel propre $\delta\phi$ rayonné par $\delta\rho$, et de la variation δV du champ extérieur appliqué au matériau (densité $\delta\rho$ comprise), si bien que :

$$\delta U(\mathbf{r}, t) = \delta V(\mathbf{r}, t) + \delta\phi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{III.30})$$

$$\text{où on écrira } \delta V \text{ sous la forme : } \delta V = V e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} e^{\alpha t} + CC \quad (\text{III.31})$$

En reportant dans (III.30) les expressions de δU (III.27), δV et de $\delta\phi$ obtenues à partir de (III.29), il vient :

$$U = V + \left\{ \frac{q^2}{\epsilon_0 \mathbf{p}^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{p})}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{p}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right\} \right\} U$$

$$U \left[1 + \frac{q^2}{\epsilon_0 \mathbf{p}^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{p})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{p}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right\} \right] = V$$

Soit encore :

$$\boxed{U = \frac{V}{1 + \chi} = \frac{V}{\epsilon_r}, \text{ avec : } \epsilon_r = 1 + \chi \text{ et, } \chi(\mathbf{p}, \omega) = \frac{q^2}{\epsilon_0 \mathbf{p}^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{p})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{p}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right\}} \quad (\text{III.32})$$

où le terme χ est dit susceptibilité électrique, et où on reconnaît ϵ_r , la fonction écran du potentiel coulombien.

La relation (III.32) porte dans la littérature le nom d'expression de Lindhard de la constante diélectrique ϵ_r . Il ne s'agit en fait, répétons le, que de la composante longitudinale de ϵ_r , celle relative à la propagation du potentiel scalaire, ainsi qu'exposé précédemment.

On retrouve à travers cette relation le rôle de fonction écran rempli par la permittivité électrique relative ϵ_r , et déjà décrit dans le paragraphe III.5.1 de ce chapitre.

Cependant, contrairement au mode classique de présentation des diélectriques (relation de linéarité entre le vecteur déplacement \mathbf{D} et le vecteur champ \mathbf{E} : $\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}(t)$ dans l'espace réel), où la constante diélectrique ne présente aucune dépendance avec l'espace, la présentation de Lindhard implique que la perturbation $\delta U(\mathbf{r}, t)$ s'exprime par une double sommation non seulement sur les ω ainsi qu'il est communément procédé, mais aussi sur les \mathbf{p} , sous la forme :

$$\delta U(\mathbf{r}, t) = \iint \frac{V(\mathbf{p}, \omega)}{\epsilon_r(\mathbf{p}, \omega)} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} d\mathbf{p} d\omega \quad (\text{III.33})$$

Le caractère classiquement non local de ϵ_r vu selon les diélectriques pose le délicat problème de la signification des relations de Maxwell entre constante diélectrique et indice optique (conduisant à $\epsilon_r = n^2$ dans les matériaux très fortement conducteurs), par exemple et notamment dans les milieux rendus localement fortement non linéaires par application d'un champ électrique local. Habituellement, on argumente la réponse en prétextant que tout est une question d'ordre de grandeur entre la longueur d'onde du signal de perturbation et l'échelle locale sur laquelle est observé le phénomène. Et effectivement, il ne faut pas perdre de vue que les équations de Maxwell portent sur des effets globaux, macroscopiques, et ne sont applicables que tant que la longueur d'onde reste petite vis à vis des dimensions mises en jeu. La difficulté que l'on découvre est que tel n'est plus toujours le cas en nanotechnologies.

En statique, pour les semiconducteurs organiques, la permittivité prend la forme [181]:

$$\epsilon_r(p, 0) = 1 + \left(\frac{\hbar \omega_{rp}}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.34})$$

IV-UE DE SYNTHÈSE SUR LE TRANSPORT DANS LES SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES

Dans les différents modèles envisagés, nous supposons le semiconducteur homogène dans son épaisseur. Cette condition est en général assez bien vérifiée pour des couches d'épaisseur supérieure à 50 nm. Mais pour des épaisseurs inférieures à 10 nm, c'est rarement le cas ; ainsi que vu précédemment, il n'y a pas d'équilibre thermodynamique. Il est alors difficile d'y mener des modèles mathématiques, les paramètres électriques étant des fonctions locales dépendant de la géométrie de la structure résultant du procédé de fabrication. Or, ainsi que nous le verrons par la suite, l'épaisseur du canal en accumulation est de l'ordre de 4 nm pour un semiconducteur organique. L'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux n'a dans ces conditions qu'une valeur qualitative. Nous allons donc décrire rapidement la

structure de bandes d'un semiconducteur organique et les potentialités qu'il en résulte au plan du transport de charges.

Les principaux résultats, qui suivent, ont fait l'objet des travaux des années 90. Nous ne donnerons qu'une vue de synthèse tant les publications sont abondantes [cf. chap. III, IV et V de la ref. 58, et chap. II de la ref. 181, 182]. Nous ne parlerons pas de la conduction en régime variable. En effet les différents modèles proposés ne se distinguent pas suffisamment les uns des autres pour pouvoir identifier de façon certaine un mode de transport plutôt qu'un autre. Nous adopterons pour décrire la DOS l'approximation des bandes sous forme d'un continuum, exactement comme dans les inorganiques. La figure III.5 localise dans la DOS les états électroniques mis en cause par chacun des types de conduction en continu. La figure III.6 les classe suivant l'activation thermique dans la représentation classique $\ln(\sigma)=f(1/T)$, σ représentant la conductivité et T la température, la pente déterminant la valeur de l'activation thermique ΔW .

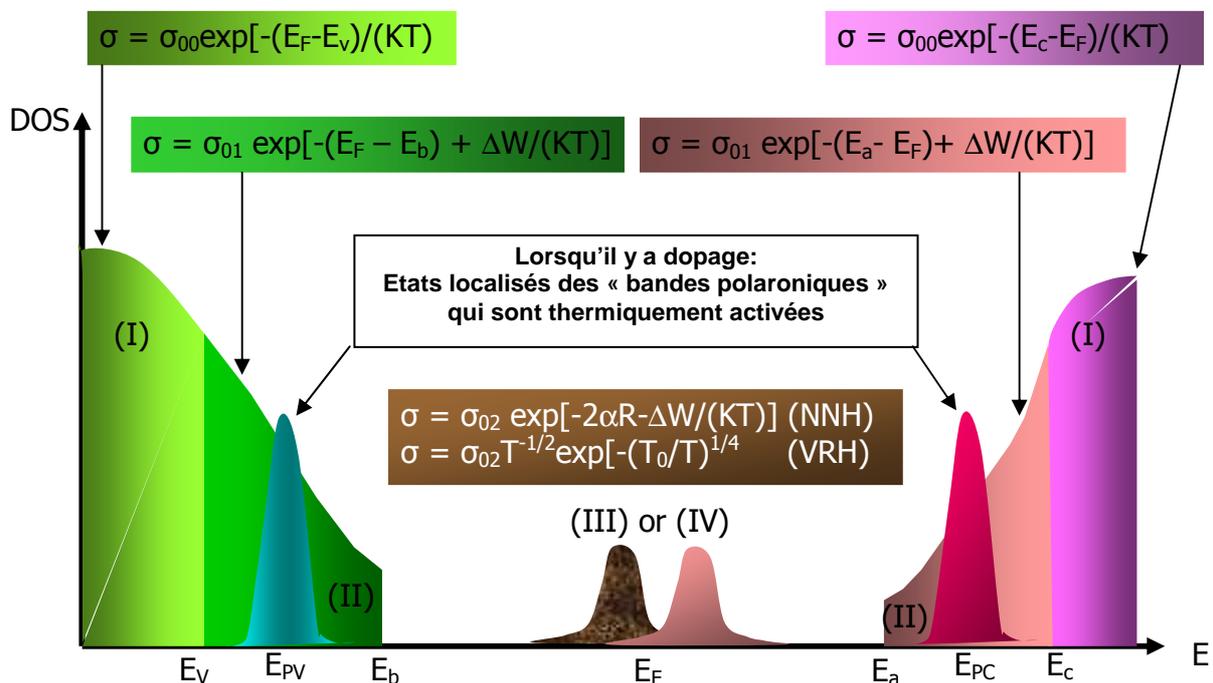


Figure III.5 : Les quatre différents modèles de conduction électronique dans les milieux organiques suivant la position des états d'énergie concernés dans la DOS

Schématiquement, et pour résumer la situation, on retiendra quatre types de conduction continue repérés par la numérotation en chiffres romains:

1. les états délocalisés (I) en dehors du gap, qui s'apparentent au mode de conduction « drift » rencontré dans les semiconducteurs classiques ; c'est le cas des polyacétylènes . Dans les semiconducteurs organiques conjugués π , comme le pentacène, ces états n'existent pas à l'état isolé du matériau. Ils peuvent, par contre survenir sous un fort dopage, ou en régime de forte injection de porteurs à une électrode, dans le cas où cette dernière constitue un fort réservoir de ces porteurs. On s'arrange en général à ce que ce soit le cas à la source du transistor ; c'est la bonne situation rencontrée avec les transistors à semiconducteur p lorsque le niveau de Fermi de l'électrode est très au dessous du niveau de la bande HOMO du semiconducteur organique - cas d'un très fort contact ohmique pour trous – (§ IV.3 et V.2, fig.IV.11b du chap. IV).

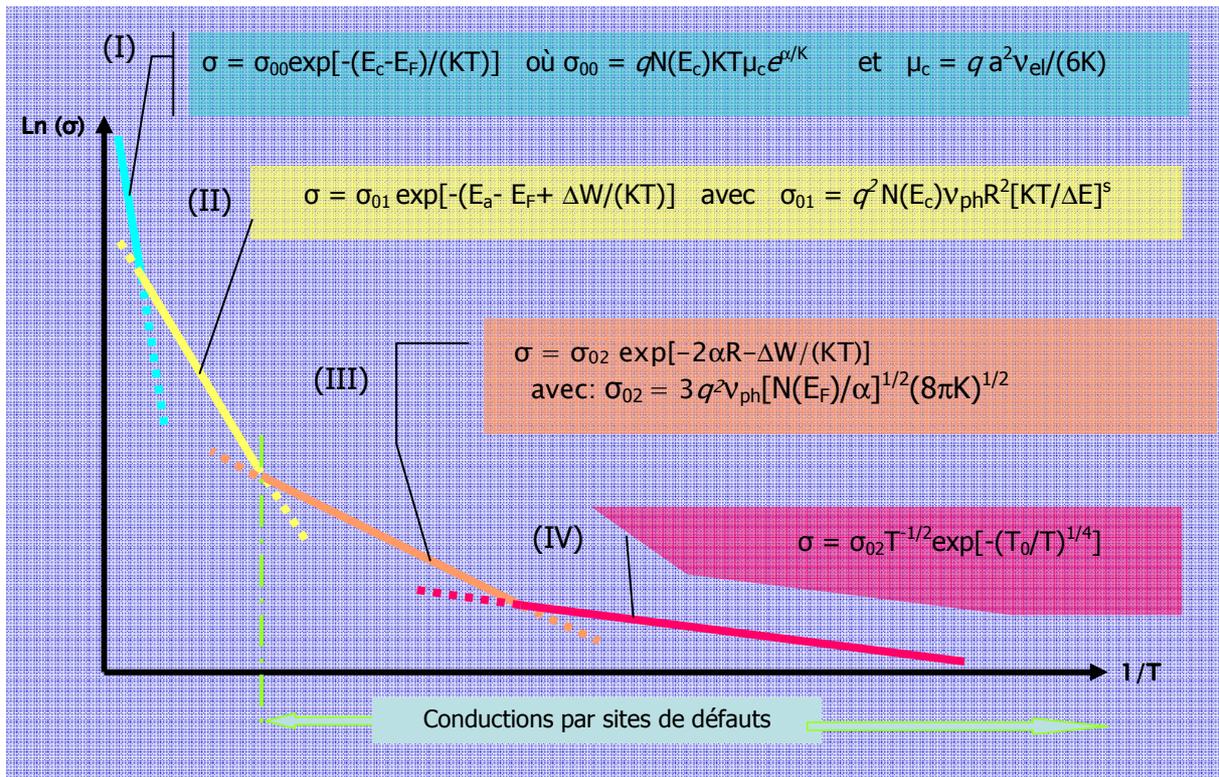


Figure III.6 : Schématisation des quatre modèles de conduction électronique continue dans la représentation en Logarithme népérien de σ en fonction de $1/T$.

2. les états localisés dans les pieds de bande (II). La conduction s'effectue par saut thermiquement activé (terme en $\Delta W/(KT)$ dans l'expression de σ ; le terme v_{ph} représente la fréquence maximale des phonons, donc celle correspondant au sommet de la bande HOMO. Elle est de l'ordre de $7,4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [183]. Se superposent dans ces domaines d'énergie les bandes polaroniques des polymères dopés, ou recevant un flux élevé de porteurs injectés par les électrodes, ce qui est équivalent à un dopage. C'est la situation la plus courante lorsque le niveau de Fermi de l'électrode est juste sous le niveau de la bande HOMO du semiconducteur organique (fig. IV.9 du chap. IV). Trois cas de situation peuvent en théorie se produire :

- Celui des très basses températures ($kT < 10^{-4}$) est à exclure, parce que très peu probable.
- Aux basses températures, un mécanisme par saut activé par phonons, ou plus probablement un processus de saut à distance variable des petits polarons se manifeste avec une loi de variation du type :

$$\sigma(T) \propto A e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (\text{III.35})$$

où A est une constante par rapport à T .

- Aux températures plus élevées, intervient un processus par saut de polarons assisté par phonons et par effet tunnel pour le porteur. Le mouvement des porteurs doit être en coïncidence avec la déformation du réseau. L'expression de la conductivité prend la forme :

$$\sigma(T) = \sigma'_{01} e^{-\left(\frac{E_0 + W_H}{kT}\right)} \quad (\text{III.36})$$

où : $\sigma'_{01} = \frac{q^2 a^2}{\hbar k T} N_c \left(\frac{\pi}{W_H k T}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-2\alpha R}$ avec a=distance interatomique ;

R=la longueur du saut, le terme $e^{-\alpha R}$ décrivant l'orbitale électronique ; W_H est l'énergie d'activation du saut # $-E_p/6$ en 3 dimensions, si E_p est l'énergie de liaison du polaron ; E_0 est l'énergie d'activation nécessaire pour alimenter de

façon stationnaire les niveaux polaroniques : $N = N_c e^{-\frac{E_0}{kT}}$ avec $N_c \# 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

- les états localisés autour du niveau de Fermi (III) et (IV), liés à l'existence de bandes dites de Hubbard résultant de la présence de défauts. Ces défauts peuvent être dus à des impuretés indésirables ou à des défauts naturels, comme la rupture de la troisième dimension aux limites. Ce sont souvent des électrons célibataires issus de liaisons σ pendantes, ou d'états $2sp^2$ non liants pour (III), et d'états $2p_z$ non liants pour (IV). Dans le cas (III), l'assistance thermique est faible, et le transport s'effectue par un saut au plus proche voisin (NNH, Nearest Neighbour Hopping). Pour la bande (IV) de plus forte énergie, l'assistance thermique est plus forte et les sauts sont à distance variable (VRH, Variable Range Hopping). Ce sont les mécanismes majoritaires dans les milieux organiques initialement isolants et rendus conducteurs par production de défauts.

LES CONTACTS SOURCE ET DRAIN AVEC LE SEMICONDUCTEUR ORGANIQUE DANS LE TRANSISTOR ORGANIQUE

I- LES CONTACTS ET L'IMPORTANCE DE LA STRUCTURE MIM

I.1 La spécificité des interfaces avec les semiconducteurs organiques

Ce n'est pas avec les matériaux organiques que l'on découvre le rôle capital que jouent les contacts dans les dispositifs électroniques, quels qu'ils soient. Le sujet est trop fondamental pour ne pas avoir été négligé dans le passé, même dans la littérature française [184, 186]. Cependant, les interfaces entre matériaux organiques π conjugués et les matériaux inorganiques, les métaux notamment, sont la source de difficultés

- par rapport à leur caractérisation,
- et par rapport à l'interprétation que l'on peut faire de ces résultats.

En effet, les techniques classiques d'analyse des interfaces que sont l'UPS ou l'XPS, nécessitent de prendre le plus grand soin vis-à-vis des deux points évoqués, en raison de la complexité d'origine électronique, comme structurale, qui naît dans les procédés moléculaires d'excitation, de relaxation, de polarisation, et de photoémission d'origine électronique.

Plusieurs groupes ont relevé l'existence d'une densité finie d'états de valence sous le niveau de Fermi, ou même au dessus, dans les milieux organiques à la suite d'un dépôt métallique [187, 188]. Le premier cas est assez classique puisque c'est celui rencontré dans une interface entre un métal et un semiconducteur inorganique covalent [189]. Le chapitre I, comme la DOS de la figure III.5 du chapitre III, montrent qu'un milieu organique π conjugué parfait, donc sans défaut, ne possède pas d'états de ce type. Lors d'un contact avec un métal, de tels états ne peuvent apparaître qu'au moyen d'une interaction chimique avec le métal, ou un transfert de charges à partir du métal, ce qui en fin de compte est la même chose. La rupture de la troisième dimension laisse place à des liaisons pendantes, qui peuvent entraîner la présence de bandes de Hubbard, justement autour du niveau de Fermi, et notamment la bande (III) de la figure (III.5), en plein accord avec les observations citées précédemment. Il est curieux de noter que certains spécialistes n'évoquent pas cette hypothèse et invoquent plutôt la possibilité d'un non équilibre thermodynamique [190]. Si cette supposition est acceptable pour des épaisseurs inférieures à 20-50 nm, elle ne l'est plus au-delà. L'existence d'états polaroniques P^{\cdot} (cf. Chap. II, § II.2) ou même bipolaroniques est, par contre, une autre possibilité, qui est, elle, largement acceptée [190].

De l'ensemble de ces considérations, il ressort que, de toute façon, le dépôt d'atomes métalliques donne naissance dans la bande interdite du semiconducteur organique à des états

électroniques dont la nature dépend du métal déposé, par conséquent de l'interaction entre l'atome métallique et la molécule organique, et de la réorganisation moléculaire qui s'en suit. C'est, en quelque sorte, l'analogie d'un dopage localisé à l'interface. Cette analyse est confirmée par l'observation de la diffusion d'atomes métalliques sur une profondeur pouvant atteindre 4 à 8 pas de la période spatiale à l'intérieur du milieu organique (cf. alinéa 3 du §II.2.2 du chap. II). L'interface métal/organique n'est donc jamais réellement franche, tout au moins avec les techniques de dépôt usitées jusqu'alors.

Notons de suite qu'au plan physico-chimique le dépôt d'atomes métalliques sur un film organique induit un mécanisme d'interaction différent de celui du dépôt de ce même film organique sur le métal constitué des mêmes atomes métalliques. Ne serait-ce que le fait que les conditions thermodynamiques de dépôt diffèrent sensiblement, pourrait expliquer cela. Il en résulte au plan électronique que les phénomènes de transfert de charges à l'interface entre le métal et le milieu organique changent, et que la hauteur de la barrière de potentiel qui en découle est différente d'un cas à l'autre. Parler de la barrière de potentiel, par exemple Au-pentacène, n'a de sens que si l'on précise lequel est déposé sur l'autre, et dans quelles conditions, procédé, température, pression, environnement de gaz, etc...

I.2 Rôle de la structure MIM dans le transistor organique (OTFT)

Deux types de structures sont en général invoqués pour modéliser les phénomènes dans le transistor MIS en structure TFT:

- la structure Métal / Isolant / Métal (MIM),
- la structure Métal / Isolant / Semiconducteur (MIS).

La modélisation des modes de conduction dans le canal du transistor, servant de support au transport de charges entre source et drain, pour produire le courant source – drain I_{DS} fait intervenir la structure MIM. Le rôle de l'isolant dans un OTFT est en fait tenu par le semiconducteur organique lui-même, parce que sa conductivité est en moyenne 10^5 fois plus petite que celle d'un métal (constituant la source et le drain), et que la bande LUMO (analogue de la bande de conduction) est vide dans un semiconducteur organique. On supposera en effet qu'il n'y a pas de courant de fuite par la grille (ce n'est malheureusement pas toujours le cas, ainsi qu'on le verra), de sorte que la structure MIS transverse à la structure MIM sera supposée ne produire aucun courant. Concentrons dans un premier temps notre attention à la structure MIM (La structure MIS sera abordée plus loin).

Dans la structure MIM (source – semiconducteur organique – drain), la loi qui va commander le passage du courant est celle qui sera la plus limitative entre les deux phénomènes suivant:

1. l'injection des porteurs aux électrodes (jonction Schottky, contact ohmique, effet tunnel)
2. la conduction dans la masse du semiconducteur organique, qui joue le rôle d'isolant (effet Poole-Frenkel, courant limité par la charge d'espace, conduction par saut).

Nous n'envisagerons par la suite que le cas de la conduction électronique, sans conduction ionique. Dans les modélisations qui vont en découler, nous distinguerons deux types d'électrons :

1. *les électrons intrinsèques*, c'est-à-dire ceux appartenant au semiconducteur organique lui-même. Leur densité est naturellement faible par rapport à celle dans un métal. La conduction résultante est de type ohmique avec une résistivité élevée. Dans le cas du transistor, ce mode de conduction constituera ce que nous appellerons la part ohmique du courant de drain I_{Ω} .
2. *les électrons extrinsèques*. Deux cas de situation sont alors à envisager :

- les électrodes se comportent comme des réservoirs de capacité infinie. Le courant résultant est alors uniquement limité par le substrat du semiconducteur organique (effet Poole-Frenkel, courant limité par la charge d'espace, conduction par saut qui est le cas le plus général avec les semiconducteurs organiques, et les états polaroniques).
- les électrodes limitent l'injection des électrons. Les électrons injectés traversent le semiconducteur en vol libre (dit ballistique ; cas souvent invoqué dans les transistors à tubes de carbone ; effet Schottky si l'énergie des électrons est suffisante pour introduire les électrons dans la bande de conduction du semiconducteur organique). Sinon : effet tunnel pour un canal de très petite dimension, cas des transistors moléculaires qui n'est pas le nôtre.

Abordons maintenant les modèles d'interface métal – semiconducteur que nous adapterons aux semiconducteurs organiques. Nous ne présenterons qu'une synthèse pratique. On trouvera en détail le cas des semiconducteurs organiques traité dans le chapitre VI de la référence [58]. Il ne diffère pas fondamentalement de celui des semiconducteurs classiques ou des isolants. Comme pour l'existence de la résonance plasmon, les discussions furent acharnées dans la communauté scientifique pour accepter la modélisation de la structure de bandes du paragraphe IV du chapitre III (fig. III.5) dans les organiques. En effet, ce qui compte avant tout dans les modèles présentés, c'est l'existence de niveaux électroniques dans le semiconducteur pour pouvoir accepter les porteurs. Que ces états soient localisés, ou pas, ne change rien à l'affaire. Le caractère localisé, ou pas, se retrouve finalement dans l'expression de la densité de courant ou par l'intermédiaire de la mobilité. Ce qui suit, essentiellement les schémas de bandes, et quelques raccourcis de démonstrations pour alléger les présentations, résulte d'une actualisation et d'une maturation à la lumière des résultats publiés entre 2002 (date de la rédaction de [58]) et 2008.

II- THEORIE DE LA JONCTION METAL – SEMICONDUCTEUR ORGANIQUE

II.1 Les paramètres de description de la jonction ($\phi_{MS} < 0$), et le phénomène de courbure de bandes

L'interface métal / semiconducteur résulte du rapprochement de ces deux milieux à une distance voisine de la distance interatomique pour réaliser une soudure dite métallurgique. A grande distance, les niveaux électroniques se présentent suivant le schéma de la figure IV.1a, où :

ϕ_M = potentiel de surface du métal ; $q\phi_M = W_M$ est le travail de sortie du métal

ϕ_{SC} = potentiel de surface du semiconducteur ; $q\phi_{SC} = W_{SC}$ est le travail de sortie associé

$$\phi_{SC} = \chi + \frac{E_g}{2q} + \phi_f \quad \text{de sorte que on pose : } \phi_{MS} = \phi_M - \phi_{SC} = \phi_M - \left[\chi + \frac{E_g}{2q} + \phi_f \right]$$

χ = affinité électronique dans le semiconducteur (mesure de E_c par rapport au niveau du vide)

E_{FM} = niveau de Fermi dans le métal

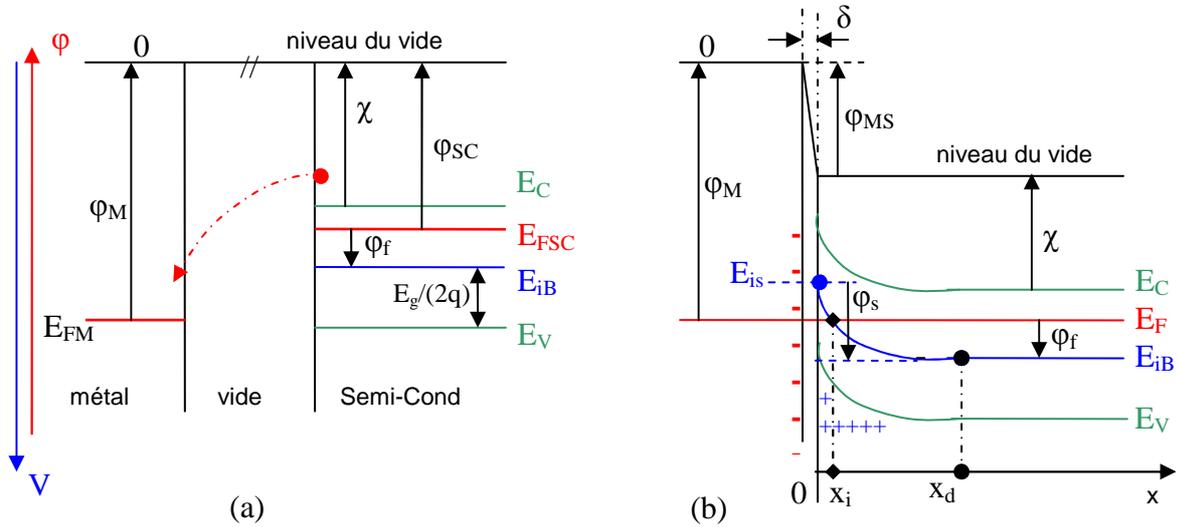
E_{FSC} = niveau de Fermi dans le semiconducteur

E_{iB} = le niveau intermédiaire dans le fond du substrat du semiconducteur (milieu du gap E_g).

La figure est réalisée dans l'hypothèse $\phi_M > \phi_{SC}$, condition d'établissement de la jonction Schottky.

$q\phi_f = E_{iB} - E_{FSC} = kT \text{Log}(n/n_i) < 0$ (k est ici la constante de Boltzmann) dans le cas de figure d'un semiconducteur de type n ; on prendra ce cas, parce qu'il est de compréhension plus directe en potentiels électroniques habituellement utilisés.

Les ϕ représentent les potentiels électroniques (la charge de l'électron q dans l'échelle des potentiels et des énergies est comptée positive), alors que les V sont les potentiels coulombiens (la charge de l'électron vaut $-q$).



A l'établissement de la jonction, en supposant la structure en équilibre thermodynamique (ce qui signifie qu'il est possible d'y établir une statistique à une température donnée ; pour les milieux qui nous concernent il s'agit de la statistique de Fermi), il n'existe plus qu'un seul niveau de Fermi E_F . Etant donné qu'initialement, compte tenu de nos hypothèses, le niveau de Fermi E_{FSC} du semiconducteur est au dessus du niveau de Fermi du métal E_{FM} , lorsqu'on rapprochera les deux solides l'un de l'autre, les électrons de celui qui a le niveau de Fermi le plus élevé auront statistiquement tendance à passer dans le solide de niveau de Fermi le plus bas. C'est le sens de la flèche en pointillés rouges de la figure IV.1.a. Le départ de ces électrons va laisser dans le semiconducteur une charge d'espace positive, dite charge de déplétion ou désertion sur une profondeur x_d . Etant donné que la statistique de Fermi dans le semiconducteur indique que selon x :

$$n(x) = n_i e^{\frac{E_F - E_i(x)}{kT}} \quad (IV.1)$$

en écrivant $E_F - E_i(x) = (E_F - E_{iB}) + (E_{iB} - E_i(x)) = -q\phi_f + q\phi(x)$

$$\text{et en posant : } \phi(x) = \frac{E_{iB} - E_i(x)}{q} \quad (IV.2)$$

il vient :

$$n(x) = n_i e^{\frac{q}{kT}[\varphi(x) - \varphi_f]} \quad (IV.3)$$

de sorte que à l'interface, en $x=0$, $n_s = n(x=0) = n_i e^{\frac{q}{kT}[\varphi_s - \varphi_f]}$ où $\varphi_s = \varphi(x=0)$ mesure la courbure de bandes. On l'appelle « barrière de potentiel d'interface ». Elle est donc définie par la relation :

$$\boxed{\varphi_s = \frac{E_{iB} - E_{is}}{q}} \quad (IV.4)$$

Etant donné qu'en surface, $n(x) < n_i$, cela signifie que dans (III.35) le niveau $E_i(x)$ se rapproche de E_F , impliquant:

$$\blacksquare \varphi(x) < 0 \quad (IV.5)$$

$$\blacksquare \varphi_s < 0 \quad (IV.6)$$

c'est-à-dire une courbure de bandes vers le haut. Il se peut même que, comme dans le cas de la figure, $E_i(x)$ passe pour $x=x_i$ au dessus de E_F (en x_i le semiconducteur est intrinsèque, $\varphi(x_i)=0$, et $n(x_i)=n_i$). Cela signifie que, pour $x < x_i$ on a inversé la nature du semiconducteur : les trous sont devenus majoritaires. On a réalisé une inversion de population. Il est rare, toutefois, que seule la différence des travaux de sortie des deux milieux parvienne à cette situation.

Pour une structure idéale, il existe naturellement une différence de potentiel entre les deux solides égale en théorie à φ_{MS} , correspondant dans le cas de deux métaux à la différence de potentiel utilisée dans la mesure de température par effet thermoélectronique. Ainsi, les niveaux de potentiel 0 diffèrent entre le métal et le semiconducteur de la quantité φ_{MS} . La courbure de bandes φ_s ne doit pas être assimilée à φ_{MS} , car, si elle dépend bien de φ_{MS} , elle dépend également de la DOS du semiconducteur. Pour la même raison, l'affinité électronique en surface n'est pas l'affinité électronique dans la masse du semiconducteur. Ce sont les études fines récentes de spectrométrie par photoélectrons (PES, ou UPS, et XPS) qui montrent que les potentiels en surface des deux solides diffèrent. De ce point de vue, l'attribution du niveau d'énergie 0 au métal dans le schéma de la figure IV.1b doit être considérée comme arbitraire, et relative. La masse du canon à photons dans les expériences en PES est encore à un autre potentiel. La difficulté avec les organiques est qu'ils se chargent en surface au cours du bombardement en photons et qu'il faut prendre de grandes précautions pour effectuer des mesures correctes.

Il n'existe pas de courbure de bandes significative dans le métal. Il est essentiel de se poser la question de savoir pourquoi. Le système constitué des deux solides était initialement en équilibre de charges. Après l'établissement de la jonction, il reste en équilibre de charges. Cela signifie que la quantité de charges positives Q_{SC} apparue par déplétion dans le semiconducteur est égale à celle apparue dans le métal Q_M changée de signe, puisque l'équilibre de charges impose:

$$Q_M + Q_{SC} = 0 \quad (IV.7)$$

La diminution de la densité de porteurs $\Delta n(x)$ dans le semiconducteur au voisinage de la surface à l'établissement de la déplétion ne peut pas matériellement excéder la densité locale de ces mêmes porteurs. A température ambiante, pour un semiconducteur organique π conjugué, même dopé, n ou p, le raisonnement pouvant être totalement symétrique, $n(x)$, ou $p(x)$, n'excèdent pas dans le meilleur des cas 10^{12} cm^{-3} . Dans les mêmes conditions de température, chaque atome de métal est statistiquement ionisé une fois, libérant ainsi un électron par atome de métal, soit de l'ordre de la concentration atomique volumique de la phase condensée : $N_A \# 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. La variation de la concentration volumique de charges dans

le métal est par conséquent 10^{10} fois plus petite que sa propre densité de charges. La statistique dans le métal n'est donc pas véritablement affectée, et les profils de bandes non plus, par voie de conséquence. C'est pourquoi, il est classiquement admis que s'il existe une courbure de bandes dans le métal, elle n'excède par la longueur de la variation locale du potentiel autour de l'atome individuel constituant l'îlot positif du jellium dans le cas du métal, c'est-à-dire la longueur de Debye L_D donnée par (III.12) dans laquelle n_0 est remplacé par N_A :

$$L_D^2 = \frac{\epsilon k T}{N_A q^2} \quad (\text{IV.8})$$

Avec $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ où $\epsilon_r \neq 1$ dans un métal, on trouve, à $T=300\text{K}$, $L_D \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{nm}$, ce qui montre bien que l'extension de la modification du profil de bandes dans un métal est faible.

II.2 Profondeur x_d de la zone de déplétion dans le semiconducteur

Il faut maintenant se poser la question de connaître la profondeur x_d de la zone de déplétion dans le semiconducteur. On effectuera un calcul simplifié au moyen de l'hypothèse de la déplétion totale, le calcul complet, en adoptant un profil de charges parabolique ou exponentiel, étant beaucoup plus compliqué, sans apporter d'informations vraiment essentielles.

L'hypothèse de la déplétion totale consiste à supposer que la densité de charges positives $\rho(x)$ dans la zone de déplétion est constante sur la profondeur x_d , et que, si N_D est la concentration volumique en sites donneurs dans le semiconducteur n , alors :

$$\rho(x) = qN_d, \quad \forall x < x_d$$

Intégrons alors l'équation de Poisson en x :

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

$$\frac{dV}{dx}(x) = -\frac{qN_d}{\epsilon} x + a$$

où a est une constante d'intégration que l'on va déterminer en écrivant que le champ électrique est nul au-delà de $x=x_d$.

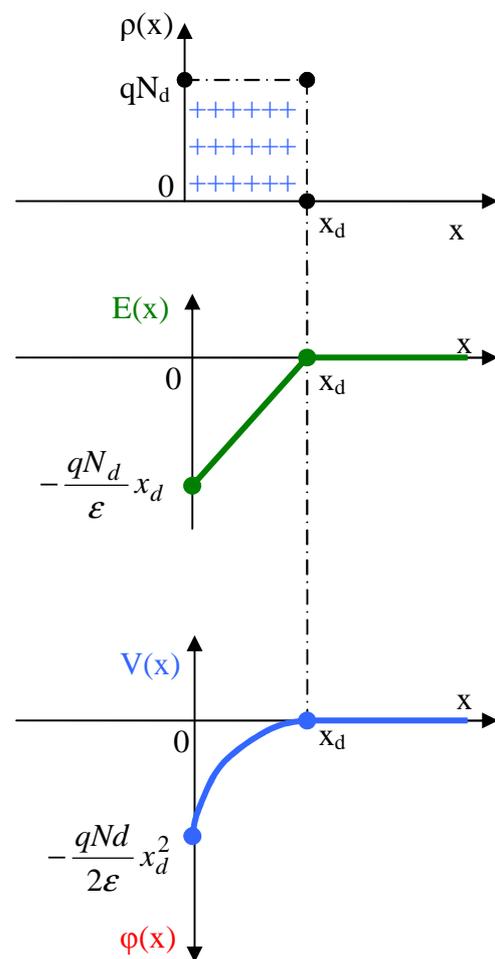


Figure IV.2: Distribution de charges, $\rho(x)$, champ électrique $E(x)$, et potentiels électriques (coulombien $V(x)$ et électronique $\phi(x)$) dans le cas de la déplétion. Noter que dans cette représentation, les sens croissant des potentiels ont été permutés par rapport à la figure IV.1.

$$\Rightarrow E(x) = -\frac{dV}{dx}(x) = \frac{qN_d}{\epsilon}x - a$$

$$\text{en } x = x_d \text{ le champ vaut : } E(x_d) = -\frac{dV}{dx}(x_d) = \frac{qN_d}{\epsilon}x_d - a = 0 \quad \text{d'où : } a = \frac{qN_d}{\epsilon}x_d$$

si bien qu'en reportant dans l'expression de $E(x)$, il vient pour tout x vérifiant $0 \leq x \leq x_d$:

$$\boxed{E(x) = \frac{qN_d}{\epsilon}(x - x_d)} \quad (\text{IV.9})$$

Pour tout $x > x_d$, le champ est nul. La courbe en vert de la figure IV.2 représente la distribution de ce champ. Si on n'avait pas utilisé l'hypothèse de la déplétion totale, mais une approximation exponentielle de la distribution de charges, la forme du champ serait représentée par des fonctions en $\text{sh}x$ ou $\text{ch}x$.

Le potentiel électrique s'obtient en intégrant une fois de plus selon la variable d'espace x .

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dx}(x) &= -E(x) = -\frac{qN_d}{\epsilon}(x - x_d) \\ V(x) - V(x_d) &= \frac{qN_d}{\epsilon} \int_{x_d}^x (x - x_d) dx \\ &= \frac{qN_d}{\epsilon} \left[xx_d - \frac{x^2}{2} \right]_{x_d}^x \\ &= -\frac{qN_d}{2\epsilon} (x - x_d)^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

Lorsque $V(x_d)=0$, la courbe représentative de $V(x)$ est celle en bleue de la figure IV.2. Le potentiel coulombien d'interface est naturellement défini par:

$$V_\sigma = V(x=0) - V(x_d) = -\frac{qN_d}{2\epsilon}x_d^2$$

Or :

$$V_\sigma = \frac{E_{is} - E_{iB}}{q} \quad \text{où } q = -1,610^{19} \text{ C en unités coulombiennes V,}$$

alors que d'après sa définition donnée par la relation (IV.4) :

$$\varphi_s = \frac{E_{iB} - E_{is}}{q} \quad \text{où } q = 1,610^{19} \text{ C en unités de potentiel électronique } \varphi$$

de sorte que : $V_\sigma = \varphi_s$

$$\text{Et par voie de conséquence : } x_d^2 = -\frac{2\epsilon}{qN_d} \varphi_s$$

où dans notre cas φ_s est négatif. Si bien que l'on notera dans le cas général pour un semiconducteur n, comme pour un semiconducteur p (où N_a , la concentration en sites accepteurs remplacera N_d , et où la courbure de bande serait positive ; si bien que, de façon générique, on désignera indifféremment par N la concentration en sites donneurs comme accepteurs) :



$$x_d^2 = \frac{2\epsilon}{qN} |\varphi_s| \quad (IV.11)$$

La relation (IV.4) de définition de la courbure de bandes φ_s ne permet pas de calculer x_d au moyen de (IV.11). La cause remonte à l'existence de la zone mal définie entre le métal et le semiconducteur. A la vérité, il n'existe pas de limite franche entre les deux solides. Des atomes du métal diffusent dans le semiconducteur, notamment avec les semiconducteurs organiques sur des épaisseurs pouvant atteindre entre 4 à 8 périodes moléculaires de la structure organique (travaux de Brédas et Salaneck déjà cités plus haut). Il en résulte, ainsi que la valeur de l'affinité électronique χ en surface n'est pas la même que dans le substrat du semiconducteur.

II.3 Les approximations de la jonction dans le modèle de Schottky

Si on admet la condition de Schottky d'une barrière franche, sans espace δ à franchir par les électrons, alors il n'existe plus de différence de potentiel φ_{MS} entre le métal et le semiconducteur. Le niveau $E_c(x=0)$, c'est-à-dire à l'interface, est distant de χ du niveau 0, puisque dans l'hypothèse de Schottky, l'affinité électronique n'est pas modifiée à l'interface. Par contre, on est obligé de considérer qu'elle est modifiée dans le substrat du semiconducteur. Ces conditions sont illustrées dans la figure IV.3. Dans cette représentation est faite une analogie avec la jonction pn puisque la courbure de bande V_{bi} est normalement donnée par :

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \text{Log} \left(\frac{n_{nB}}{n_{pB}} \right) = \frac{kT}{q} \text{Log} \left(\frac{p_{pB}}{p_{nB}} \right) \quad (IV.12)$$

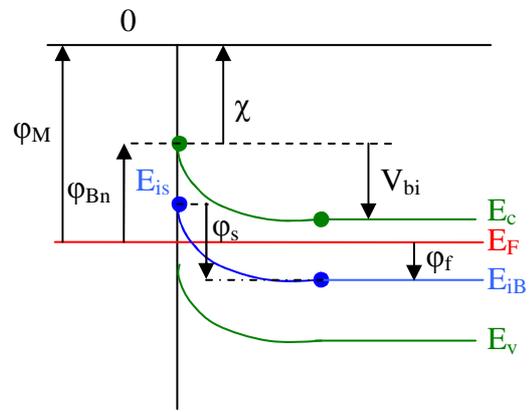


Figure IV.3: Schéma de bandes dans les hypothèses de Schottky où le semiconducteur encaisse toute la courbure de bandes à travers V_{bi} .

Ce potentiel V_{bi} (pour « built in Voltage ») est le potentiel naturel de jonction résultant du phénomène de diffusion des porteurs majoritaires à l'interface, régi par la loi de Fick contenant le terme coulombien de diffusion. Les paramètres introduits sont :

n_{nB} : concentration en porteurs n dans le substrat de la zone n ; $n_{nB} = n_i + N_d \# N_d$

p_{pB} : concentration en porteurs p dans le substrat de la zone p ; $p_{pB} = p_i + N_a \# N_a$

n_{pB} : concentration en porteurs n dans le substrat de la zone p ; $n_{pB} = \frac{n_i^2}{p_{pB}}$

p_{nB} : concentration en porteurs p dans le substrat de la zone n ; $p_{nB} = \frac{p_i^2}{n_{nB}}$

sachant que $n_i = p_i$.

Dans cette approche où les schémas des figures (IV.1a) et (IV.3) montrent que $V_{bi} = \varphi_{MS}$:

$$\left. \begin{aligned} E_{iB} &= \left[E_C + \frac{E_g}{2} \right]_{x_d} = \chi + \varphi_{MS} + \frac{E_g}{2} \\ E_{is} &= \left[E_C + \frac{E_g}{2} \right]_{x=0} = \chi + \frac{E_g}{2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow q\varphi_s = E_{iB} - E_{is} = q\varphi_{MS} = V_{bi} \quad (IV.13)$$

De la même façon, les mêmes schémas montrent que la hauteur de la barrière de potentiel entre le métal et le semiconducteur vaut :

$$\boxed{\varphi_{Bn} = \varphi_M - \chi} \quad (IV.14)$$

On pourra noter que la hauteur de la barrière de potentiel φ_{Bn} est atténuée par l'effet dit de la charge image de la charge déplétée. La hauteur effective de la barrière de potentiel est (fig. IV.4):

$$\varphi_{Be} = \varphi_{Bn} - \left| \frac{q^3 N (V_{bi} - V)}{8\pi^2 \epsilon^3} \right|^{\frac{1}{4}}$$

où V est la différence de potentiel appliquée à la jonction (V est comptée >0 en polarisation directe, et <0 en inverse) et ϵ la permittivité du semiconducteur [p.170 de 186]. Cette correction est à considérer comme un effet secondaire, surtout par rapport à la validité du modèle pour les milieux organiques.

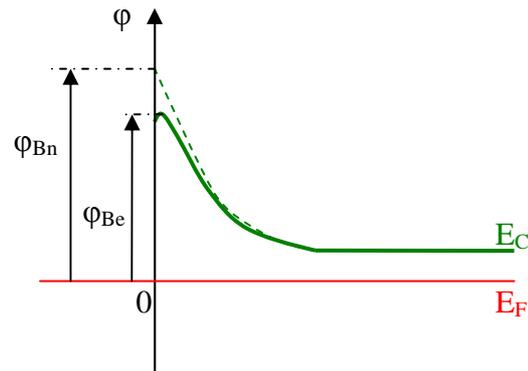


Figure IV.4: Abaissement de la hauteur de la barrière de potentiel par l'effet de la charge image lorsque la jonction n'est pas polarisée.

Jamais, dans une interface métal - semiconducteur organique un tel schéma n'a pu être observé. Nous l'avons cité pour mémoire par rapport aux semiconducteurs inorganiques. Les raisons, pour lesquelles le modèle n'est pas applicable tel quel, sont :

1. l'analogie souvent adoptée, ici en particulier, entre E_C et bande LUMO, n'est pas convenable dans ce cas. En effet, dans les semiconducteurs organiques non dopés, la LUMO est vide, contrairement aux inorganiques pour lesquels la bande de conduction est partiellement occupée. Or, tout le raisonnement précédent revient à supposer que des électrons de la LUMO quittent le semiconducteur. C'est la bande HOMO, l'équivalent de la bande de valence qu'il faut mettre en œuvre ; on verra comment plus loin, et pourquoi cela justifie, en partie, le mauvais fonctionnement des semiconducteurs dopés n.
2. les liaisons pendantes du semiconducteur organique, formées par rupture de la troisième dimension, laissent à l'interface, du côté du semiconducteur, une couche superficielle de charges fixes Q_f .
3. l'interface n'est pas franche, en raison de la diffusion d'atomes métalliques au sein du semiconducteur. Il existe toujours une épaisseur δ , on a dit de 4 à 8 unités de périodes de la structure organique au sens vu au premier chapitre (§II.1, fig.I.4), que l'on peut considérer comme morte.

On peut cependant raccrocher le cas de l'organique au modèle de Schottky avec le développement des technologies actuelles. En effet, pour obtenir une interface plus franche, on interpose maintenant entre le métal et le semiconducteur organique un oxyde métallique semiconducteur, souvent transparent, tel que Ni_xO_y , Sn_xO_y , Zn_xO_y etc... On a créé en quelque sorte une structure MIS. Sans entrer dans la modélisation complète d'une telle structure que l'on envisagera plus loin, traitons la de façon simple pour ce dont on a ici strictement besoin. Conservons δ pour désigner l'épaisseur de cette zone constituée de ce diélectrique et probablement de quelques atomes métalliques ayant diffusé dans le semiconducteur. Il existe un champ électrique E_i à l'intérieur de cette couche δ , dirigé du semiconducteur vers le métal, qui va induire la formation d'une différence de potentiel supplémentaire Δ à ses extrémités (fig. IV.5).

La capacité ainsi créée maintient, à ses extrémités, les charges Q_M du côté du métal, et $(Q_{Sc}+Q_f)$ du côté du semiconducteur, ces charges vérifiant la neutralité électrique de la structure :

$$Q_M + Q_{Sc} + Q_f = 0 \quad (IV.15)$$

La capacité associée vaut :

$C_\delta = \frac{\epsilon_\delta}{\delta}$, ϵ_δ étant la permittivité de cette couche. La différence de potentiel à ses extrémités est dans ces conditions :

$$\Delta = \frac{Q_M}{C_\delta} = \frac{\delta}{\epsilon_\delta} Q_M = \frac{\delta}{\epsilon_\delta} |Q_f + Q_{Sc}| \quad (IV.16)$$

La lecture simple de la figure IV.5 montre que la hauteur de la barrière de potentiel vue du côté du métal est maintenant :

$$\varphi_{Bn} = \varphi_M - \chi - \Delta$$

soit :
$$\varphi_{Bn} = \varphi_M - \chi - \frac{|Q_f + Q_{Sc}|}{C_\delta} \quad (IV.17)$$

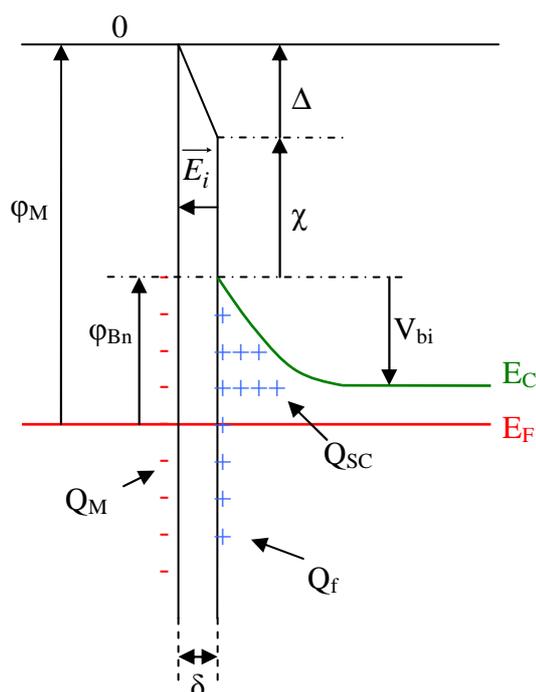


Figure IV.5: Schéma de bandes de la jonction Métal-Semiconducteur en présence de charges parasites fixes d'interface Q_f dans le semiconducteur. Il n'est pas tenu compte de l'effet de charge image, considéré comme phénomène d'ordre 2.

Le problème posé par les structures organiques est que l'on ne connaît pas la distribution des états Q_f , et qu'on ne sait pas clairement les distinguer des Q_{Sc} . On opère alors de façon pragmatique.

III- THEORIE DU CONTACT OHMIQUE ($\varphi_{MS} > 0$) EN ORGANIQUE

III.1 Courbure de bandes et phénomène d'accumulation

En vertu du même raisonnement que celui suivi en § II.1, puisque cette fois ci le niveau de Fermi du métal est au dessus de celui du semiconducteur, les électrons vont

statistiquement passer du métal vers le semiconducteur. Ils vont de ce fait créer une zone d'enrichissement en électrons dans la zone du semiconducteur proche de l'interface. Compte tenu de la relation découlant de la statistique de Fermi (IV.1) :

$$n(x) = n_i e^{\frac{E_F - E_i(x)}{kT}}$$

puisque $n(x)$ augmente quand $x \rightarrow 0$, c'est que, E_F demeurant fixe par définition et au dessus de E_{iB} , la quantité $(E_F - E_i(x))$ augmente dans l'expression (IV.1). Il en résulte que $E_i(x)$ s'abaisse en s'écartant de E_F quand x tend vers 0 (fig. IV.6b).

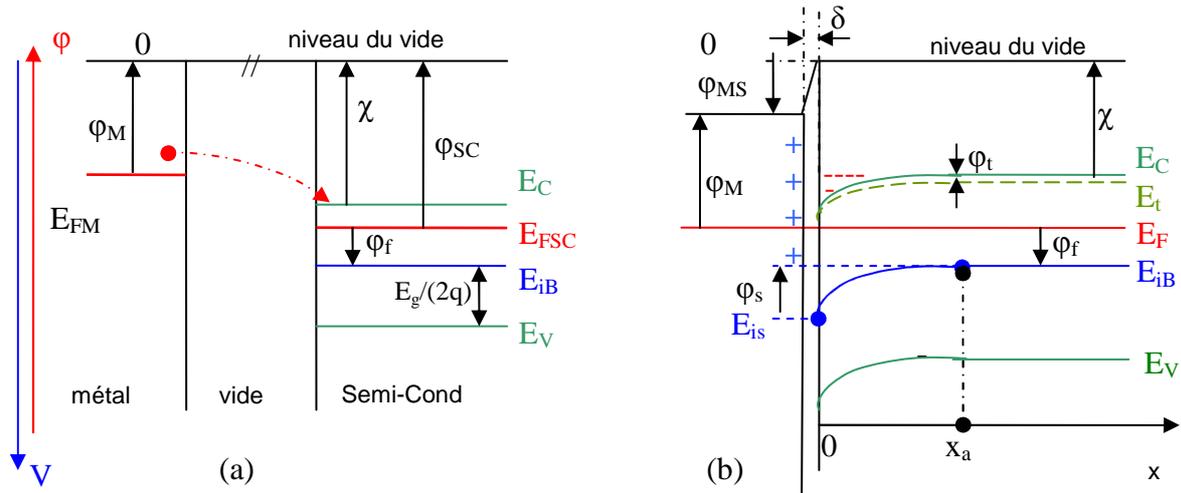


Figure IV.6: Schémas de bandes dans le cas d'un contact ohmique entre un métal et un semiconducteur organique de type n, pratiquement l'équivalent d'un isolant. (a) : avant le contact, avec le mécanisme de passage des électrons lorsque la distance métal – semiconducteur diminue ; (b) : création de la zone d'accumulation en électrons dans le semiconducteur et de déplétion dans le métal.

III.2 La différence entre organiques et inorganiques : la valeur de x_a par rapport à L_{Dt}

Essayons de calculer la profondeur x_a de la zone d'accumulation pour pouvoir accéder à l'importance de la courbure de bandes. Dans ce but, supposons qu'il existe un niveau d'énergie de pièges à électrons dans le semiconducteur E_t , proche de E_C , défini par sa densité d'états N_t avec

$$\varphi_t = \frac{E_C - E_t}{q} \quad (\text{donc } > 0, \text{ par définition}) \quad (\text{IV.18})$$

de sorte qu'il est possible de lui appliquer la statistique de Boltzmann. La densité en électrons piégés $n_t(x)$ est donc fixée par la relation :

$$n_t(x) = N_t e^{\frac{E_F - E_t(x)}{kT}} \quad (\text{IV.19})$$

L'exposant $[E_F - E_t(x)]$ peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
E_F - E_t(x) &= E_F - E_C(x) + q\varphi_t \\
&= E_F - \left[E_i(x) + \frac{E_g}{2} \right] + q\varphi_t \\
&= (E_F - E_{iB}) - \left[E_i(x) - E_{iB} + \frac{E_g}{2} \right] + q\varphi_t \\
&= -q\varphi_f - \left[-q\varphi(x) + \frac{E_g}{2} \right] + q\varphi_t \\
&= q \left[\varphi_t - \varphi_f - \frac{E_g}{2q} \right] + q\varphi(x)
\end{aligned}$$

Si bien qu'en posant :

$$\left. \begin{aligned}
N_{ot} &= N_t e^{\frac{q}{kT} \left[\varphi_t - \varphi_f - \frac{E_g}{2q} \right]} \\
\Rightarrow n_t(x) &= N_{0t} e^{\frac{q}{kT} \varphi(x)}
\end{aligned} \right\} \quad (IV.20)$$

Pour déterminer x_a , nous allons procéder, comme précédemment, par intégration de l'équation de Poisson :

$$\Delta\varphi(x) = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad \text{avec: } \rho(x) = -qn_t(x) \text{ soit:}$$

$$\boxed{\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) = \frac{q}{\varepsilon} N_{0t} e^{\frac{q}{kT}\varphi(x)}} \quad (IV.21)$$

Pour intégrer (IV.21), on procédera selon la méthode classique qu'on réutilisera pour le régime d'accumulation de la structure MIS, qui consiste à remarquer que :

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) &= \left[\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dx}(x) \right) \right] \frac{d\varphi}{dx}(x) \\
&= \left[-\frac{d}{d\varphi} (\mathcal{E}(x)) \right] (-\mathcal{E}(x)) \quad \text{où } \mathcal{E}(x) \text{ représente le champ électrique} = -\frac{d\varphi}{dx}(x) \\
&= \frac{1}{2} \frac{d}{d\varphi} [\mathcal{E}^2(x)] \quad \text{si bien qu'en posant: } A = \frac{q}{\varepsilon} N_{0t} \\
&\quad \text{et: } u(x) = \frac{q}{kT} \varphi(x)
\end{aligned}$$

l'équation de Poisson (IV.21) devient :

$$d[\mathcal{E}^2(x)] = \frac{2kT}{q} A e^u du \quad (IV.22)$$

L'intégration de (IV.22), depuis le fond du substrat du semiconducteur (donc pour $x \rightarrow \infty$, soit $u \rightarrow 0$, et $\mathcal{E} \rightarrow 0$ puisqu'il n'y a plus de gradient de potentiel) jusqu'en x dans la zone d'accumulation :

$$\left[\mathcal{E}^2(x) - \mathcal{E}^2(\infty) \right] = \frac{2kT}{q} A \int_{u(\infty)}^{u(x)} e^u du$$

$$\mathcal{E}^2(x) = \frac{2kT}{q} A \left[e^{u(x)} - 1 \right] \quad \text{IV.23}$$

La solution pour le champ électrique, entre 0 et x_a , est positive (dans le sens des x croissants), si bien qu'en introduisant suivant (III.12) la longueur de Debye associée aux pièges,

$$L_{Dt} = \left[\frac{\epsilon kT}{q^2 N_t} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(IV.24)}$$

et en revenant aux variables naturelles, x et N_t , il vient :

$$\mathcal{E}(x) = \sqrt{2} \frac{kT}{qL_{Dt}} e^{\frac{q}{2kT} \left(\varphi_i - \varphi_f - \frac{E_s}{2q} \right)} \left[e^{\frac{q}{kT} \varphi(x)} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(IV.25)}$$

Pour déterminer x_a , il reste à intégrer cette équation entre x_a et x . A cet effet, posons afin de simplifier l'écriture :

$$B = \sqrt{2} \frac{kT}{qL_{Dt}} e^{\frac{q}{2kT} \left(\varphi_i - \varphi_f - \frac{E_s}{2q} \right)}$$

et en revenant à $u(x)$ qui vaut 0 en x_a , de par sa définition, et celle de $\varphi(x)$ d'après (IV.2), on obtient à partir de (IV.25):

$$-\frac{d\varphi}{dx}(x) = B \left[e^{\frac{q}{kT}\varphi(x)} - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{soit encore en passant en } u(x) = \frac{q}{kT}\varphi(x) \Rightarrow \frac{d\varphi}{dx}(x) = \frac{kT}{q} \frac{du}{dx}$$

$$-\frac{kT}{q} \frac{du}{dx} = B \left[e^u - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

que l'on peut encore écrire en séparant les variables,

et en passant à l'intégration :

$$-\frac{kT}{qB} \int_{u(x_a)}^{u(x)} \frac{du}{\left[e^u - 1 \right]^{\frac{1}{2}}} = \int_{x_a}^x dx$$

d'où il vient :

$$x - x_a = -\frac{kT}{qB} \int_0^{u(x)} \frac{du}{\left[e^u - 1 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

(IV.26)

$$x = x_a - \frac{kT}{qB} \mathfrak{S}$$

$$\text{en posant : } \mathfrak{S} = \int_0^{u(x)} \frac{du}{\left[e^u - 1 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

L'intégrale (IV.26) est singulière en $u=0$, mais converge vers la solution [191] :

$$\mathfrak{S} = \text{Arctg} \left[e^u - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Il en résulte que, pour $x \rightarrow 0$, où : $u(x) = \frac{q}{kT}\varphi(x) \rightarrow \frac{q}{kT}\varphi_s \rightarrow \infty$ parce que $\varphi_s \gg \frac{kT}{q}$

$$\mathfrak{S} \rightarrow \text{Arctg}(\infty) = \frac{\pi}{2}$$

(IV.26) donne donc pour $x=0$, en remplaçant B par son expression :

$$\boxed{x_a \cong \frac{\pi}{2\sqrt{2}} L_{Dt} e^{-\frac{q}{2kT} \left(\varphi_t - \varphi_f - \frac{E_g}{2q} \right)} = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} L_{Dt} e^{\frac{E_F - E_t}{2kT}}} \quad (\text{IV.27})$$

Avec l'hypothèse choisie pour fixer les idées et effectivement réaliste pour les semiconducteurs n inorganiques, à savoir que E_t se trouve juste sous E_C , donc au dessus de E_F ,

la quantité $(E_F - E_t)$ est positive, impliquant : $x_a \geq \frac{\pi}{2\sqrt{2}} L_{Dt}$ (IV.27')

Avec les semiconducteurs organiques, qu'ils soient p comme n, les niveaux des états occupables dans la bande interdite, sont, ainsi que vu précédemment, plutôt sous le niveau de Fermi E_F , de sorte que la quantité $(E_F - E_t)$ est cette fois-ci négative ; ce qui a pour conséquence

dans ce cas, contrairement à celui des inorganiques que : $x_a \leq \frac{\pi}{2\sqrt{2}} L_{Dt}$ (IV.27'')

IV- LE PREVISIBLE DANS LES INTERFACES METAL - SEMICONDUCTEUR ORGANIQUE

IV.1 Analyse de la situation

La consultation du tableau IV.1 fournit les éléments de base de la discussion.

Les valeurs des positions de la bande interdite dans les polymères sont extraites des valeurs théoriques issues des calculs de la chimie quantique, tels que cités à propos des tableaux I.1 et II.1. Les niveaux de Fermi de ces matériaux, situés au milieu de la bande interdite, sont indiqués par un trait rouge dans l'échelle des potentiels du tableau IV.1. Pour les niveaux de Fermi des métaux, il est important de rappeler que la technique de mesure influe grandement sur les valeurs mesurées. L'or, le platine et le fer, notamment conduisent à des valeurs très sensiblement différentes [192]. A titre de comparaison, nous avons cité le PMMA, qui n'est pas un matériau conjugué, mais un bon isolant.

Rappelons, avant de débiter la logique qui préside à l'estimation des barrières de potentiel d'interface, les fondements du raisonnement :

- Les matériaux π conjugués ont, à l'état d'équilibre, purs et isolés, la bande HOMO totalement pleine en électrons, et la bande LUMO totalement vide, d'où il ressort que :
- La bande LUMO peut accepter des électrons, mais ne peut pas en donner,
- La bande HOMO peut donner des électrons, mais ne peut pas en accepter.

Bien entendu, dès qu'un déséquilibre apparaît ou que surgissent des défauts donnant naissance à des états occupés ou non occupés dans la bande interdite, ces assertions ne sont plus vraies. Ce déséquilibre peut être produit par la présence de défauts, ou une simple différence de potentiel entre les matériaux mis en présence.

Sur ces bases de raisonnement, on peut dire que pour des matériaux purs, sans défauts et en équilibre, c'est-à-dire les conditions idéales de la physique électronique du solide:

- Tout métal dont le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite d'un semiconducteur organique ne peut injecter d'électrons dans ce semiconducteur.
- Tout métal, dont le niveau de Fermi est situé dans la bande LUMO d'un semiconducteur organique, peut y injecter des électrons.
- Tout métal, dont le niveau de Fermi est au dessus de la bande HOMO d'un semiconducteur organique, peut accepter des électrons en provenance du semiconducteur, ce qui est équivalent à dire qu'il peut y injecter des trous.
- Seuls les cas de Ca avec les $(CH)_x$ et des métaux compris entre Ca et Fe avec le PPP, présentent la situation où $E_{FM} > E_{LUMO}$ correspondant au contact ohmique électronique.

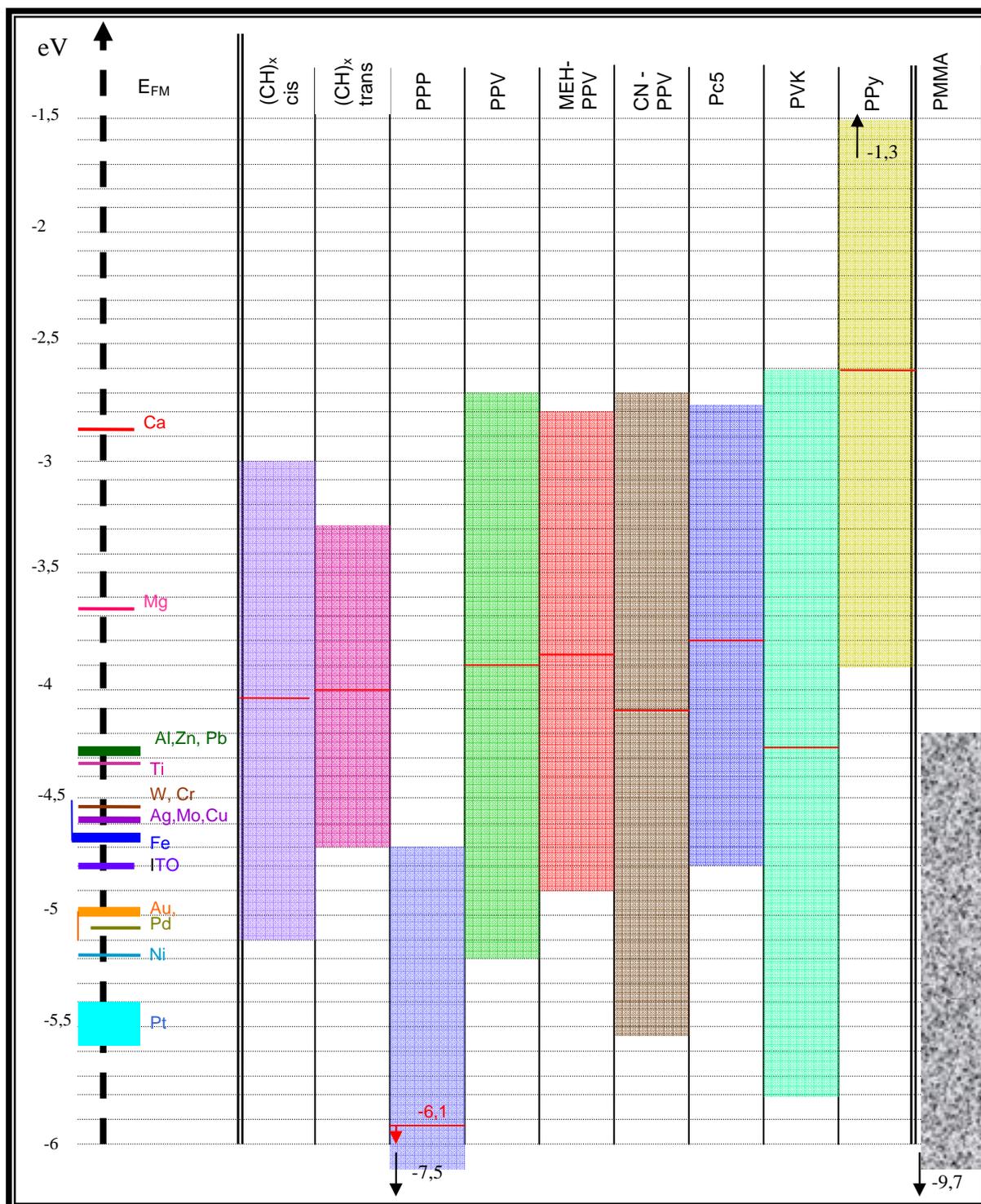


Tableau IV.1 : Positions de E_F dans les métaux et de la bande interdite dans quelques organiques

Mis à part ces derniers cas particuliers en nombre très limité, il est possible en première approximation de distinguer deux cas :

- E_{FM} est dans la bande interdite du semiconducteur organique
- E_{FM} est sous la bande HOMO du semiconducteur organique

IV.2 E_{FM} est dans la bande interdite du semiconducteur organique

Au vu du tableau IV.1, cette configuration se rencontre dans un grand nombre de cas. Théoriquement, la barrière de potentiel des électrons vue du métal, donc celle rencontrée pour faire passer des électrons du métal dans le semiconducteur organique est égale à :

$$b_e = E_{FM} - E_{LUMO} \quad (IV.28)$$

Pour le pentacène, dont $E_{HOMO} \# -2,8$ eV, dans un contact avec l'or, dont $E_F \# -5$ eV, la barrière de potentiel vaudrait : $b_e \# -2,2$ eV

La lecture du tableau IV.1 montre que, sauf pour Ca, et Mg dans les $(CH)_x$ et le PPP (pour lequel Al, Zn, Pb, Ti, W, Cr, Ag, Mo, et Cu conviennent également), le passage métal – semiconducteur organique présente une barrière de potentiel du type de la figure (IV.7a). Deux variantes peuvent se présenter :

- des charges d'interface positives du côté de l'organique entraînent une légère courbure de bande vers le haut (fig.IV.7.b).
- des charges d'interface négatives du côté de l'organique entraînent une légère courbure de bande vers le bas (fig.IV.7.c). Ce cas n'est pas le plus prévisible. En général, dans une interface métal – semiconducteur, le côté le moins conducteur porte les charges positives des états dipolaires d'interface. C'est l'intérêt de l'usage des métaux à niveau de Fermi très bas (fort travail de sortie) pour constituer un fort réservoir en porteurs.

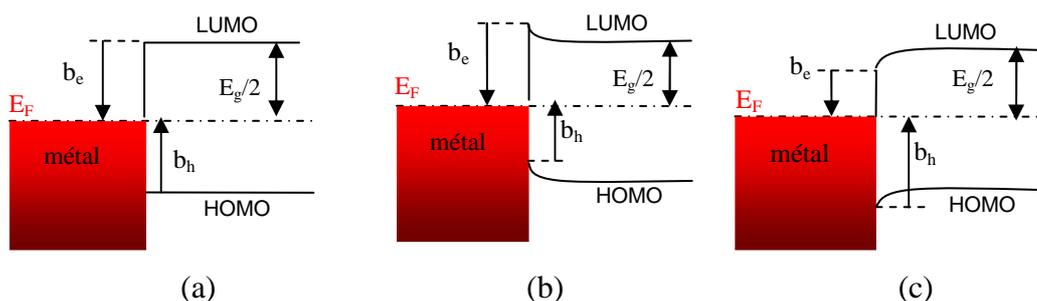


Figure IV.7 : Pour un métal dont E_{FM} est placé dans la bande interdite du semiconducteur organique, (a) sans charges parasites d'interface, (b) avec des charges positives d'interface, (c) avec des charges négatives d'interface dans le matériau organique.

Pour un système qui reste en équilibre de charge, le niveau de Fermi reste normalement au milieu de la bande interdite du semiconducteur organique, définissant une barrière de potentiel de trous :

$$b_h = E_F - E_{HOMO} \quad (IV.29)$$

normalement égale à $-b_e$ dans le cas où aucune charge parasite d'interface n'existe. Est-ce que cette situation est réaliste ? Probablement que non, le métal ayant tendance à injecter des trous dans l'organique, la bande HOMO étant initialement totalement pleine en électrons.

Les bandes HOMO et LUMO se déplacent alors vers le haut, pour placer le niveau de Fermi sous le milieu du gap, comme dans tout milieu dopé p (fig. IV.8, où il a été supposé qu'aucune charge parasite n'existe). Il faut retenir de cette configuration, que les barrières de potentiel métal – semiconducteur organique favorisent ainsi souvent l'injection de trous du métal vers les semiconducteur. C'est la raison essentielle qui autorise le bon fonctionnement des transistors à canal p, plutôt que ceux à canal n. En effet, à l'injection à la source, il faudra pour ces derniers fortement déséquilibrer les potentiels entre source et canal pour arriver à y

injecter des électrons, alors que ces barrières de potentiel sont naturellement favorables à l'injection de trous.

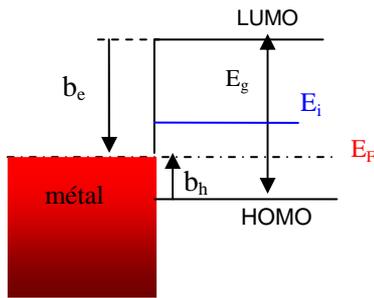


Figure IV.8: déplacement du niveau de Fermi vers le bas dans un semiconducteur organique, suite à l'injection de trous à partir du métal, sans tenir compte des charges parasites d'interface, ni de la charge image.

IV.3 E_{FM} est sous la bande HOMO du semiconducteur organique

Le cas est encore plus favorable à l'injection de trous à partir du métal, déplaçant le niveau de Fermi du métal dans la bande HOMO (fig.IV.9a) ; ce qui signifie que cette dernière se vide de manière conséquente en électrons. On est en fait dans les conditions d'un contact ohmique pour trous. Il en résulte qu'il doit naître une courbure de bande vers le haut, qui va remonter, tout du moins en surface, les bandes vers le haut. Il se peut qu'apparaisse naturellement un phénomène de diffusion, analogue à celui d'une jonction pn dans le modèle de Schottky, où la zone p est tenue par le métal, et la n par l'organique. Dans ces conditions, l'ensemble du semiconducteur organique encaisse le V_{bi} , et l'ensemble des bandes de ce dernier s'abaisse de V_{bi} , replaçant E_F dans la bande interdite (fig.IV.9b), comme il se doit, ce qui revient au schéma de la figure IV.8.

La valeur de l'équivalent de V_{bi} n'est pas facile à appréhender dans l'état des connaissances. Il est cependant prévisible que la bande HOMO se place juste sous le niveau de Fermi, de sorte que b_h est plus petit que dans le cas précédent de la figure IV.8. Toutefois, dans cette hypothèse, le contact perd son caractère réellement ohmique. Il est probable que les métaux à fort travail de sortie tendent à aligner leur niveau de Fermi sur celui de la bande HOMO du semiconducteur organique.

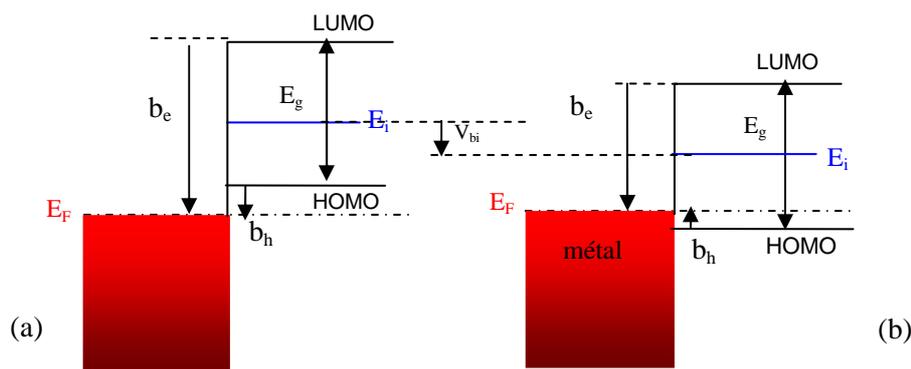


Figure IV.9: Position des bandes dans le cas (a) où la bande HOMO est initialement sous le niveau de Fermi du métal, et (b) suivi d'un décalage vers le bas égal à V_{bi} . (Il n'a pas été tenu compte dans ce schéma de la courbure de bandes provoquée par les charges parasites des dipôles d'interface).

Notons, à titre d'information que, lorsque un tel cas de situation se rencontre, où E_{FM} est sous la bande HOMO du semiconducteur organique, il est plus facile d'extraire vers l'extérieur de

la structure un électron du semiconducteur organique que du métal. Le matériau organique est alors un revêtement efficace de protection du métal contre l'oxydation. De ce point de vue, le PPy est excellemment placé, puisque c'est lui qui a la bande HOMO la plus haute.

IV.4 Bilan et cas de la polarisation drain - source

L'observation des figures IV.8 et IV.9.b montre que fort probablement la situation d'un contact ohmique (vu du métal) ne se présente pas pour les électrons dans une interface métal-semiconducteur organique à l'équilibre thermodynamique.

Si l'on fait entrer en jeu les charges parasites dipolaires d'interfaces Q_f , de signe positif dans le semiconducteur, la barrière de potentiel se présente à l'équilibre thermodynamique sous l'aspect illustré dans la figure IV.10.a.

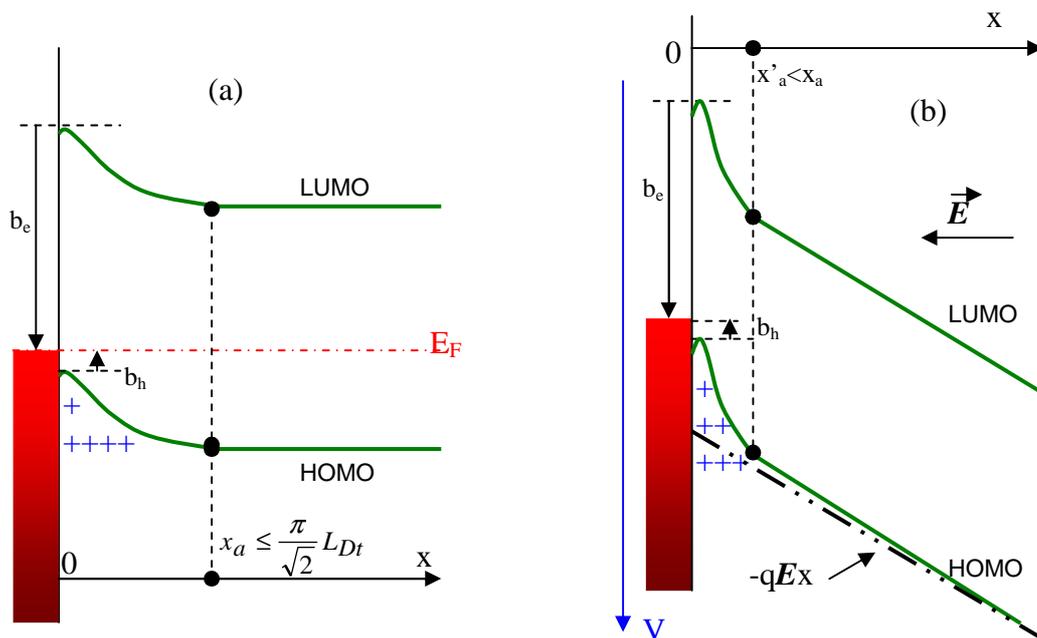


Figure IV.10.: (a) : profil des bandes le plus probable dans une interface métal – semiconducteur organique à l'équilibre thermodynamique ; (b) : profile lors d'un état hors équilibre thermodynamique, par application d'un champ électrique E dans la zone du semiconducteur, le potentiel local coulombien V allant croissant suivant les x .

Lorsqu'on déséquilibre la jonction par application d'un potentiel électrique, celui qui entraînera les porteurs de la source vers le drain, allant croissant dans notre cas de figure de la gauche vers la droite (fig. IV.10.b), aux niveaux des bandes HOMO et LUMO se superpose le potentiel local coulombien $-qEx$, si E est le champ électrique appliqué. Lorsque le champ électrique croît, l'épaisseur de la zone de charges d'espace diminue, abaissant b_e et augmentant b_h , diminuant l'effet de cette charge d'espace. L'interface est hors état d'équilibre thermodynamique ; il n'existe plus de niveau de Fermi.

Dans notre cas de figure, le signe de E est favorable à l'entraînement des électrons, défavorable à celui des trous. Malheureusement l'interface est une jonction pour les électrons, vue du métal.

V- THEORIE DE LA STRUCTURE MIM (SOURCE - SC – DRAIN)

V.1 Forme des bandes dans la structure MIM des transistors organiques

Dans toute la suite de ce paragraphe, on travaillera dans ce qui correspond à l'hypothèse pour le transistor : $V_{GS}=0$. Pour simplifier la situation, on supposera les métaux constituant les contacts de source et de drain identiques. On désignera par L la longueur du canal entre source S et drain D , correspondant à l'épaisseur de l'isolant (en fait le semiconducteur organique) de la structure MIM. V_{DS} désignera la différence de potentiel entre D et S , de sorte que le champ local extérieur appliqué est $E = \frac{V_{DS}}{L}$.

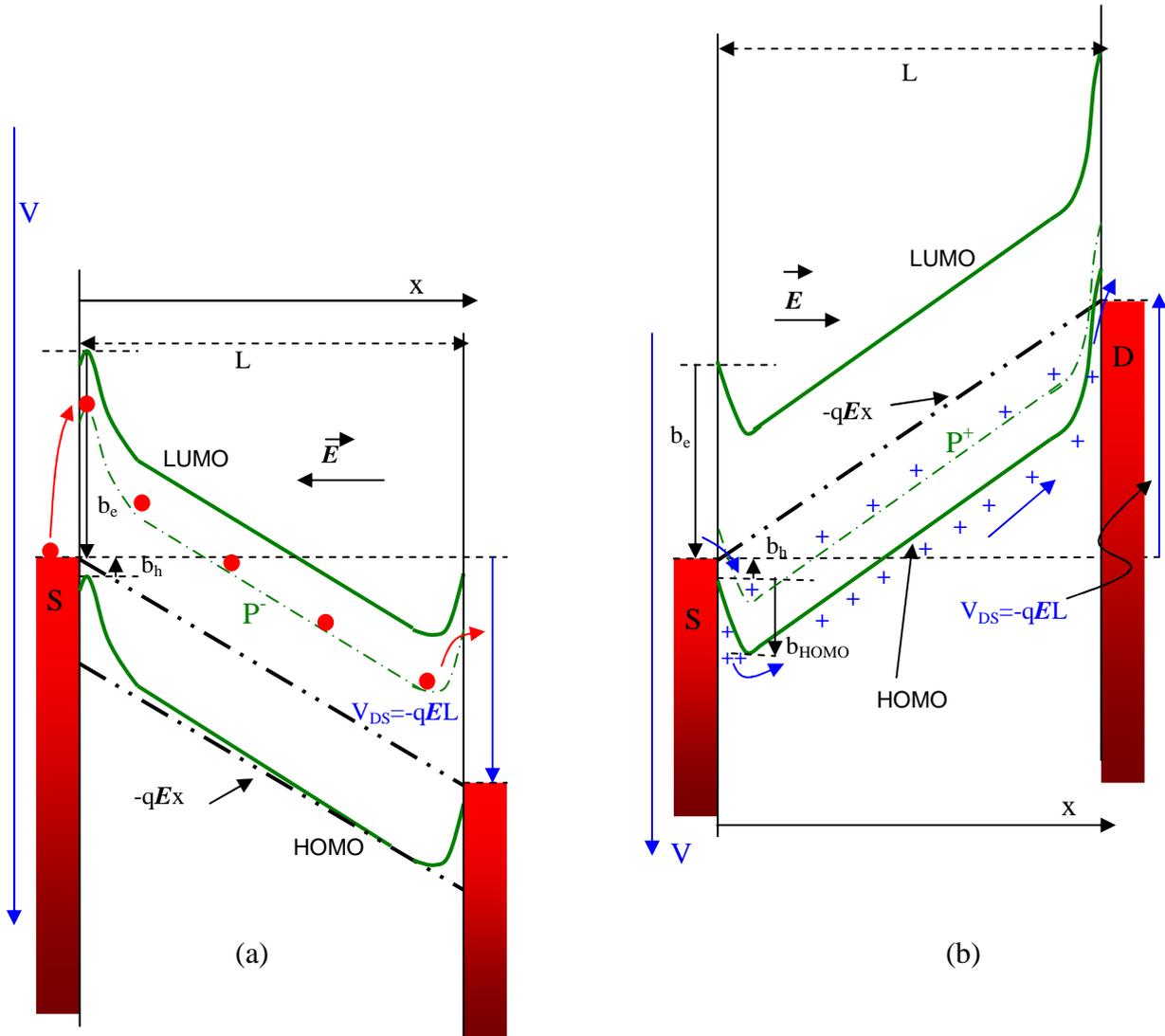


Figure IV.11: Structure MIM hors équilibre thermodynamique entre source (S) et drain (D), soumise à la tension V_{DS} : (a) dans le cas $V_{DS} > 0$, celui d'un canal n; (b) dans le cas $V_{DS} < 0$, celui d'un canal p.

Deux cas de situation vont se présenter :

1. le transistor est de type canal n, auquel cas $V_{DS} > 0$; le champ électrique a la même direction que celle du schéma de la figure IV.10.b. Les variations de V sont celles de la figure (IV.11.a) entre source et drain.

2. le transistor est de type canal p, auquel cas $V_{DS} < 0$; le champ électrique est de sens opposé au cas précédent. Les variations de V sont celles de la figure (IV.11.b) entre source et drain.

On constate que la situation n'est pas du tout favorable à l'injection d'électrons dans la LUMO à partir de la source pour faire fonctionner correctement le transistor à canal n, la barrière b_e étant très haute. C'est cette hauteur de barrière avec son épaisseur qui vont contrôler l'injection des électrons. Par opposition, la situation est beaucoup plus favorable au cas du canal p. Vu du métal, le contact est de type ohmique pour les trous. De plus, le gradient de potentiel à l'intérieur du semiconducteur diminue la hauteur de la barrière de potentiel des trous b_{HOMO} , et amoindrit son épaisseur facilitant l'injection des trous au niveau de la bande HOMO (figure IV.11.b).

V.2 Le courant I_Ω dans la structure MIM du transistor à $V_{GS}=0$

Dans les deux cas, le courant sera contrôlé par la jonction, ce n'est pas en principe le semiconducteur dans sa masse qui contrôlera le courant. Ce courant est en général très faible. Notamment pour les électrons, dont la hauteur de la barrière de potentiel b_e est élevée. Une forte activation thermique serait nécessaire ; seul l'effet tunnel est susceptible d'apporter une solution, ou la présence de niveaux polaroniques P^- (fig. IV.11.a), sous la bande LUMO, c'est-à-dire dans le cas d'un dopage n. Ce courant correspond à ce qui, par habitude, en référence à ce qui suit, est appelé le courant ohmique I_Ω à $V_{GS}=0$. Bien entendu, cette dénomination est un excès de langage, puisque l'expression du courant est pilotée par la géométrie de la barrière triangulaire. Plusieurs cas de situation sont possibles suivant le phénomène physique prépondérant au franchissement de la barrière :

- effet thermoélectronique au dessus de la barrière
- effet tunnel à travers la barrière (vrai effet tunnel à petit V_{DS} , effet Fowler – Nordheim à grand V_{DS})

Les références [185] et le chapitre VI de la référence [58] détaillent cette étude, qui n'a pas sa place ici, et précisent les expressions des courants correspondants.

Dans le cas (b) de la figure IV.11.b, la présence d'un dopage p, donc celle d'un niveau polaronique P^+ , facilitera l'injection des trous. La bande P^+ se trouvera très rapidement au dessus du niveau de Fermi de la source, de sorte qu'un contact ohmique pour trous est réalisé à ce niveau. C'est donc le courant associé à ces états dans la masse du semiconducteur qui contrôlera le passage du courant. Il mérite bien l'appellation de courant ohmique I_Ω .

Il se peut même que, dans le cas (b), la bande HOMO remonte au contact de la source au dessus du niveau de Fermi du métal de source lorsque $|V_{DS}|$ augmente. A ce moment, on se trouve dans les conditions d'un contact ohmique de trous pour cette bande. Le courant sera piloté par les propriétés du semiconducteur dans sa masse. C'est bien un courant ohmique.

Les expressions des courants sont alors celles données à la fin du chapitre III ; (III.35) et (III.36) pour les états polaroniques, et (II) de la figure (III.6) pour la bande HOMO.

Si des états de défauts se présentent dans la bande interdite, ces états pourront produire un courant par sauts, exactement comme dans un isolant. La situation est celle de l'expression (III) de la figure (III.6).

Il faut bien prendre conscience que ce courant dit « ohmique » n'est pas souhaitable dans un transistor, parce qu'il n'est pas contrôlé par la tension de grille V_{GS} . Dans le cas des transistors canal n, il est toujours faible, parce que l'interface source- semiconducteur est une jonction à forte barrière de potentiel pour les électrons. Par contre, pour les transistors canal p, il peut prendre une part non négligeable, notamment lorsque $|V_{DS}|$ augmente, parce que le

contact est ohmique pour les trous entre source et semiconducteur. Il prend la forme d'un courant de fuite. Si des états de défauts existent, localisés autour du niveau de Fermi du semiconducteur, pour lesquels le contact est encore plus favorable que pour les états polaroniques, ce courant peut même être important. L'état de pureté du semiconducteur intervient en partie à ce niveau.

VI- LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ISSUS DE LA LITTERATURE

Les mesures de positions de bandes, ou plus simplement de travail de sortie sont issues en général des techniques de spectroscopie UPS ou XPS. L'expérience montre qu'elles sont à prendre avec réserve, tant :

1. la façon de procéder influe grandement sur le résultat de la mesure. Les photons UV, ou même X à un moindre degré cependant, sont des rayonnements ionisants notamment dans la matière organique. Les charges résultantes, très souvent stockées en surface de l'échantillon, modifient grandement les enregistrements.
2. la méthode de dépôt et les orientations cristallines du substrat influent de manière significative sur la structure du matériau organique déposé (cf. le chap. I pour le pentacène), donc sur les résultats des spectroscopies.

VI.1 Les interfaces du Pentacène

Parmi les nombreuses publications, nous avons retenu celles issues d'une école américaine travaillant depuis plus de vingt ans sur ces problèmes. La méthode a été mise au point à l'US Naval Research Laboratory dans les années 1995-2000 [193]. Elle consiste essentiellement à effectuer des mesures par UPS et par XPS. La spectroscopie UPS devrait en principe se suffire à elle-même ; les mesures par XPS sont en principe moins fines. Cependant, l'UPS génère une quantité significative de charges parasites à l'interface métal – matière organique, qui décalent les potentiels de référence. L'expérience montre que le rayonnement X basse énergie n'en induit pratiquement pas, pourvu que certaines précautions soient prises. Ces précautions, recommandées également pour l'UPS, consistent à éloigner au maximum l'extrémité de sortie du canon à photons de façon que son potentiel électrique influence le moins possible la surface du semiconducteur organique, qui est presque un diélectrique. La comparaison entre les deux spectroscopies permet d'éliminer les effets des charges dipolaires d'interface sur les mesures. Nous éviterons d'entrer dans les détails techniques de la mesure, malgré leur importance capitale, tant ils sont complexes et nous éloigneraient du but poursuivi.

Auparavant, observons les variations du travail de sortie suivant l'épaisseur de pentacène déposé sur l'or [194] (fig. IV.12).

Le travail de sortie n'apparaît constant qu'au-delà de 512 Å. Cela signifie que l'équilibre thermodynamique au plan électronique, à partir duquel la statistique de Fermi est applicable, n'est établi qu'à partir de cette épaisseur.

Pour des épaisseurs supérieures à 512 Å, la figure (IV.13) présente le bilan des résultats [194].

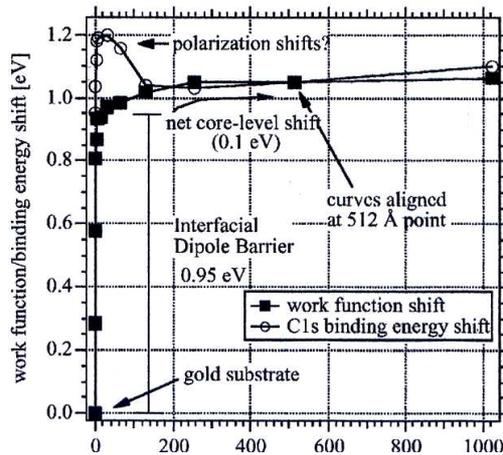


Figure IV.12

Pour un dépôt de pentacène (Pc5) sur Au <111> :

- Tracé de la variation du décalage de l'énergie de liaison des électrons 1s du carbone de Pc5, en fonction de l'épaisseur du film de Pc5, exprimée en Å.
- Tracé de la variation du travail de sortie en fonction de l'épaisseur de Pc5.

La différence aux faibles épaisseurs entre ces tracés est probablement due aux charges d'interfaces (phénomène de polarisation) [194].

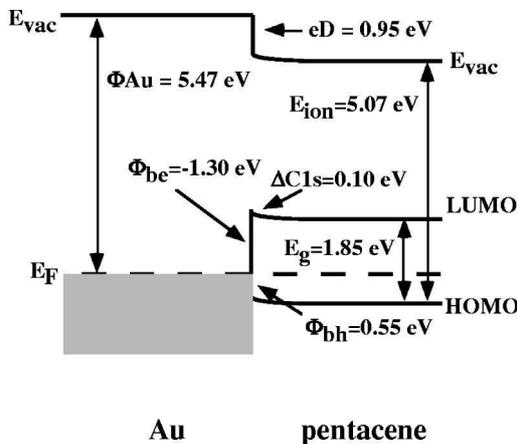
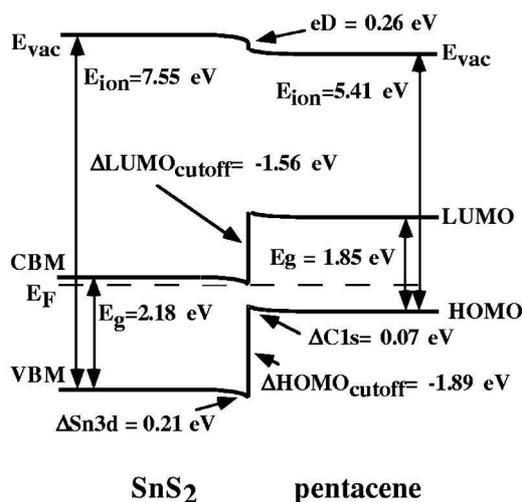


Figure IV.13

(a) Structure de bandes à l'interface Au <111> / pentacène d'après [194]. eD représente la barrière de potentiel introduite par les charges dipolaires d'interface Q_f . Le pentacène est déposé dans les mêmes conditions expérimentales que nous. Son spectre UV-visible d'absorption est d'ailleurs identique au nôtre, avec même largeur de bande interdite : 1,85 eV



(b) Structure de bandes à l'interface SnS₂ / pentacène, qui est le cas particulier d'une hétérojonction. Les auteurs ne parlent pas de travail de sortie pour un semiconducteur, comme SnS₂ ou le pentacène, mais d'énergie d'ionisation E_{ion} , qui repère le premier niveau électronique occupé, c'est à dire le sommet E_V de la bande de valence pour SnS₂, ou celui de la bande HOMO pour Pc5. La position du niveau de Fermi montre que SnS₂ se comporte comme un semiconducteur de type n, alors que le Pc5 est de type p.

Bien entendu, ces résultats méritent quelques commentaires.

1. Les positions des bandes HOMO et LUMO et leurs courbures, par rapport au niveau de Fermi de l'or, sont conformes à celles prévues au schéma de la figure IV.10.a. (C1s signifie que les mesures ont été effectuées sur les électrons 1s du carbone du pentacène).

2. Vu du métal, on observe bien un contact ohmique pour les trous.
3. Il est curieux que les auteurs fassent encaisser la chute de tension entre l'or et le pentacène entièrement et uniquement par les dipôles d'interface. Même commentaire avec SnS_2 .
4. La valeur du travail de sortie de l'or est anormalement élevée. Il est plus courant de noter une valeur au voisinage de 5 eV.

VI.2 De la symétrie ou non symétrie des contacts dans une structure MIM

La figure IV.14, issue des travaux de l'équipe de Gao (Univ. de Rochester) [195], présente les structures MIM suivantes : (Au/Pc5/Au), (Ag/Pc5/Ag) et (Au/Pc5/Ca). Le sens de l'empilement des couches est essentiel.

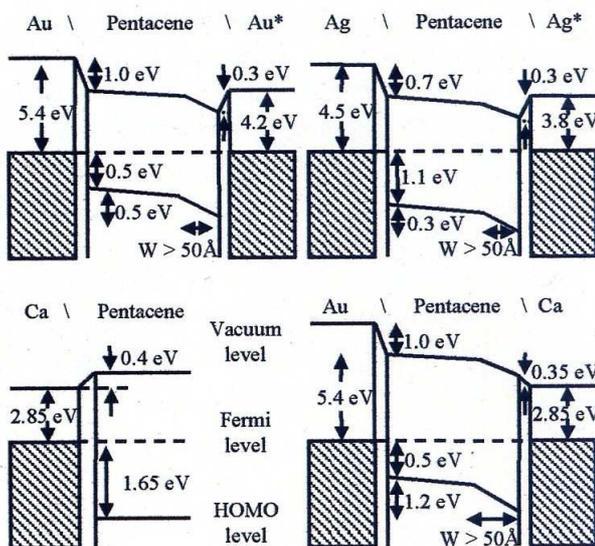


Figure IV.14

Les résultats de Gao et alii [194] montrent que :

1. Les structures MIM (Au/Pc5/Au) et (Ag/Pc5/Ag) sont dissymétriques
2. l'interface Ca/Pc5 est par contre symétrique

Attention : dans ces schémas, la courbe supérieure dans Pc5 n'est pas la bande LUMO, mais le niveau du vide. Par contre la bande inférieure est bien le niveau de la HOMO.

Le métal étoilé est déposé en dernier.

L'analyse des valeurs affichées et le sens des courbures montrent que :

1. concernant le contact Pc5 déposé sur Au, les résultats ne sont pas fondamentalement différents des précédents.
2. pour les métaux dont le niveau de Fermi est initialement au dessous de la bande HOMO de Pc5, la barrière de potentiel des trous est toujours plus grande lorsque le métal est déposé en dernier.
3. pour les métaux dont le niveau de Fermi est initialement au dessus de la bande HOMO de Pc5, la barrière de potentiel des trous est inchangée, que le métal soit déposé en premier ou en dernier.

La dissymétrie observée dans le second cas est également vraie dans les hétérojonctions organique / organique.

Non seulement les courbures de bande sont différentes, avec des états dipolaires différents, ce qui est assez compréhensible, mais les positions respectives des bandes LUMO et HOMO sont complètement changées [196].

La figure IV.15 montre le cas d'une interface entre un semiconducteur p (Pc5) et un semiconducteur n (C_{60}). Les deux semiconducteurs organiques ont été déposés par évaporation sous vide.

S'il est certain, d'après les résultats précédents, que le procédé de dépôt influence ces états, ces résultats prouvent qu'à procédés identiques, il n'y a pas symétrie dans une hétérojonction organique.

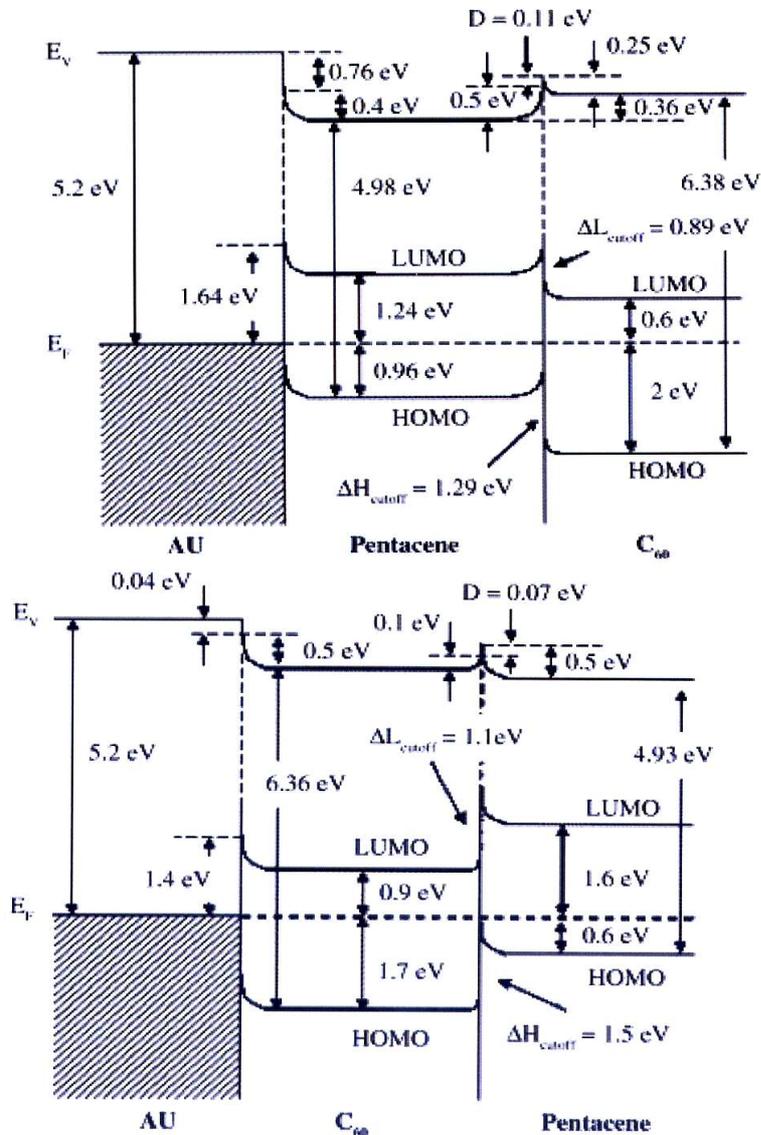


Figure IV.15 :
Les hétérojonctions Pc5/C₆₀ et C₆₀/Pc5 déposées sur Au <111>.

VI.3 Les charges parasites dipolaires d'interface Q_f

Beaucoup de techniques sont utilisées, notamment le procédé par sonde Kelvin, la sonde étant constituée de la pointe d'un microscope à force atomique en mode non contact, travaillant dans les conditions d'interaction électrique (EFM, Electric Force Microscopy, ou SKPM pour Scanning Kelvin Probe Mode). Ce procédé permet de localiser les charges parasites d'interface le long de la structure (selon Ox de la fig.IV.11). Cependant, il est difficile de donner une valeur à la densité de ces états ni une valeur précise des courbures de bandes résultantes [197, 198].

Les procédés classiques par spectroscopie UPS ont permis d'évaluer plus précisément les contributions de ces états dipolaires à l'établissement de la barrière de potentiel [199, 200]. La figure IV.16 illustre ces résultats pour l' α -sexy-thiophène, le parylène, et le pentacène.

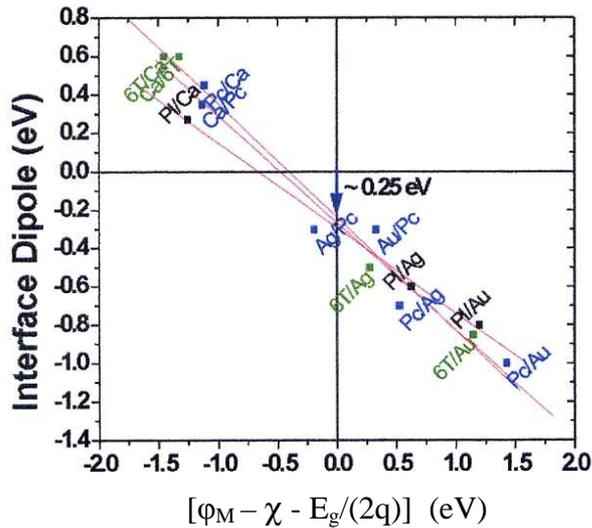


Figure IV.16

Contributions, exprimées en eV, à la barrière de potentiel d'interface des charges parasites dipolaires de quelques métaux X: Ca, Ag, Au avec des semiconducteurs organiques Y: l' α 6T, le Pc5 (noté dans le graphe Pc), et le parylène. L'écriture X/Y signifie que Y est déposé sur X, ou vice-versa. Les couches de semiconducteurs organiques ont une épaisseur supérieure à 50 nm.

La dépendance linéaire des contributions des Q_f avec $\phi_{MS} = \phi_M - [\chi + E_g/(2q)] = \phi_M - E_{HOMO}$ montre qu'il existe un équilibre thermodynamique dans le transfert de charge entre le métal et le semiconducteur, conduisant à l'alignement des niveaux de Fermi. Normalement, dans les conditions expérimentales des auteurs, l'origine des abscisses est obtenue exactement pour l'interface Ag/Pc5. Le décalage en ordonnées de la mesure est attribué au potentiel répulsif généré par les charges de surface de l'échantillon organique, qui diminue l'énergie des électrons émis par le matériau organique. Ce phénomène prouve que le semiconducteur organique a plus un comportement de diélectrique que de conducteur.

FONCTIONNEMENT ET MODELISATION DU TRANSISTOR ORGANIQUE

I- APERCU GENERAL DES MODES DE FONCTIONNEMENT D'UN MIS FET

I.1 La structure du MIS FET classique

On entend par MIS FET (Metal–Isolant–Semiconductor Field Effect Transistor) un transistor à structure MIS fonctionnant par effet de champ.

Un tel composant, considéré de nos jours comme élémentaire, résulte en fait de la superposition de deux structures encore plus élémentaires. Suivant le schéma désormais considéré comme classique de la figure (V.1) et régi par les conventions suivantes, y compris celui des couleurs qui sont celles des logiciels de conception de circuits intégrés, on trouve :

- La structure MIM étudiée au chapitre précédent, Source-semiconducteur-Drain. La variable d'espace selon laquelle elle s'étend, sur la longueur L , sera dénommée Oy (et non Ox comme au chap. IV), en choisissant l'origine au droit de la source, à l'interface isolant-semiconducteur.
- La structure MIS (Métal-isolant-semiconducteur), transversale à la structure MIM précédente, et s'étendant selon Ox . Elle est constituée de l'électrode de grille G , qui se comporte comme un métal, d'un isolant et du semiconducteur

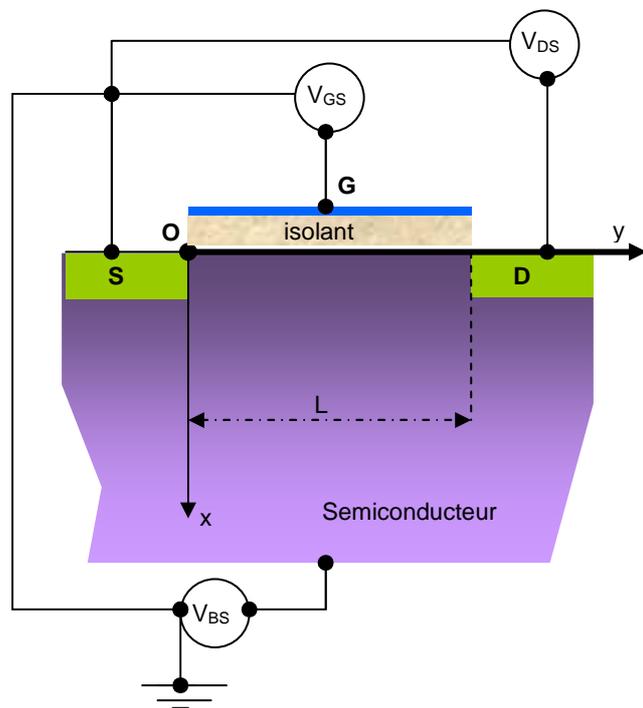


Figure V.1 :

Schéma de référence de la structure d'un MIS FET vu en coupe.

- Les polarisations des trois électrodes, V_{GS} , V_{DS} , et l'éventuelle contre-polarisation de substrat V_{BS} , sont référencées à la source, selon l'école de Berkeley, en pratique en France (celle de Princeton, référence au substrat semiconductor).
- ϵ_i et t_i représentent la permittivité électrique et l'épaisseur de l'isolant.
- Selon la troisième dimension, z , la dimension selon laquelle s'étend la vue en coupe de la figure (V.1) est : w .

- Le rapport :
$$\gamma = \frac{w}{L} \quad (V.1)$$
 porte le nom de paramètre de dessin, ou « design parameter ».

- On désigne par capacité d'isolant :
$$C_i = \frac{\epsilon_i}{t_i} \quad (V.2)$$

la capacité par unité de surface de la structure MIS.

- La capacité totale de la structure MIS est désignée par :
$$C_{Ti} = C_i w L \quad (V.3)$$

La caractérisation de la capacité MIS est une tâche quasi continue dans les centres de fabrication des circuits intégrés numériques. Elle s'effectue souvent à partir de la structure du transistor en court-circuitant à la masse toutes les alimentations des électrodes à l'exception de celle de grille.

I.2 Les différents régimes de fonctionnement d'une capacité MIS classique

I.2.1 Les hypothèses de la capacité MIS idéale

Ces hypothèses sont des conditions standard de fonctionnement bien codifiées :

1. L'isolant, ou diélectrique, est supposé "parfait". Cela signifie qu'il ne contient dans son épaisseur ou en surface :
 - aucune charge parasite mobile
 - aucune charge parasite fixe
 - qu'il est en parfait équilibre thermodynamique
2. la barrière de potentiel $\phi_{MS} = 0$ (les niveaux de Fermi du métal et du semiconductor sont identiques).

Quel que soit le comportement du diélectrique, par orientation ou par déformation, remplissant tout l'espace entre deux électrodes métalliques planes soumises à une différence de potentiel V_G , les dipôles constituant le diélectrique vont s'orienter de façon à ce que cette différence de potentiel soit reportée à ses extrémités (fig. V.2). Si une des électrodes est un semiconductor classique inorganique, le comportement sera identique.

Tous les contacts aux soudures sont supposés ohmiques.

Au cours de la suite du raisonnement, on supposera le semiconductor dopé p.

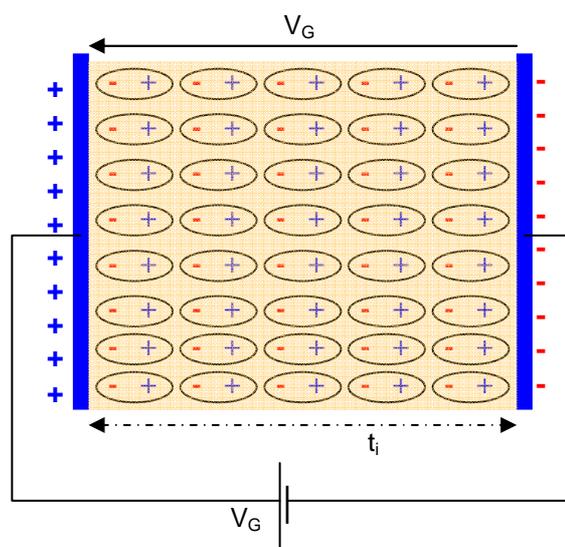


Figure V.2 : vue schématique simplifiée de la position des molécules dipolaires constituant le diélectrique soumis à une tension statique V_G .

I.2.2 $V_{GS} = 0$, équivalent au court-circuit des électrodes

L'ensemble se comporte comme un condensateur dont les électrodes sont au potentiel 0. La répartition du potentiel à l'intérieur du semiconducteur est uniformément nulle. On a un profil de bandes plates suivant la profondeur x . La concentration en trous est uniforme et vaut :

$$p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}} = p_i e^{-\frac{E_{iB} - E_F}{kT}} = p_i e^{-\frac{q\varphi_f}{kT}} \quad (V.4)$$

où : $\varphi_f = \frac{E_{iB} - E_F}{kT}$ par définition.

La courbure de bande $\varphi_s = \frac{E_{iB} - E_{is}}{q}$

est donc nulle.

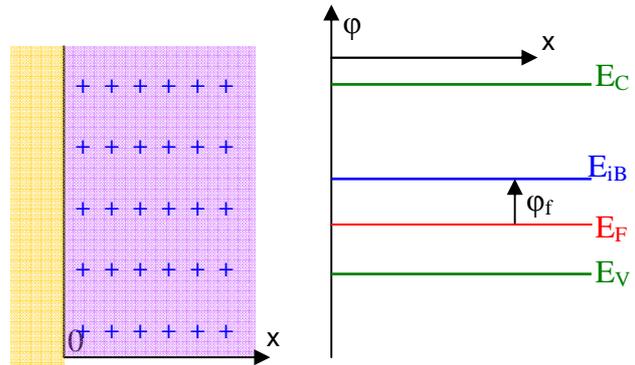


Figure V.3 : interface isolant-semiconducteur, à $V_{GS}=0$, et profils des bandes dans le semiconducteur, en fonction de la profondeur x .

I.2.3 $V_{GS} < 0$: le régime d'accumulation

L'application d'une tension négative sur la grille crée un champ électrique E à l'interface isolant-semiconducteur qui attire les trous, porteurs majoritaires, à cette interface. Ainsi se crée une zone dite d'enrichissement, ou d'accumulation en majoritaires. Etant donné la statistique de Fermi :

$$p(x) = p_i e^{-\frac{E_i(x) - E_F}{kT}} \quad (V.4)$$

si $p(x)$ croît, c'est que $E_i(x)$ s'éloigne de E_F , entraînant une courbure des bandes vers le haut (fig. V.4).

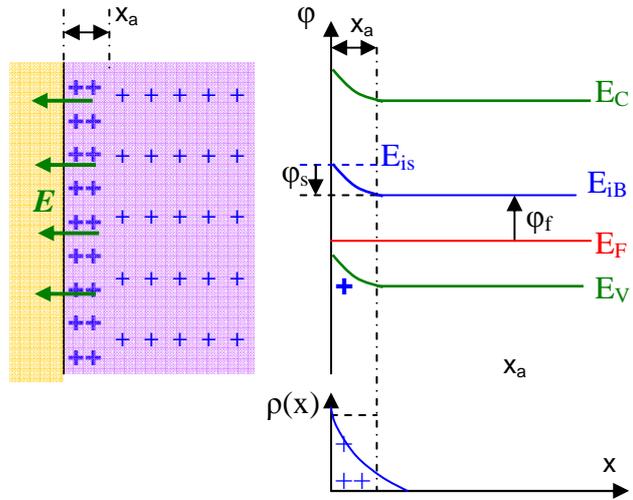


Figure V.4 : phénomène d'accumulation de porteurs majoritaires à l'interface isolant-semiconducteur p sous l'effet d'une tension de grille négative.

La courbure de bandes φ_s est négative.

L'épaisseur x_a de la couche d'accumulation est donnée par l'expression (IV.27) dans l'approximation de l'existence d'un niveau E_t d'états de pièges sous le niveau de Fermi :

$$x_a \cong \frac{\pi}{2\sqrt{2}} L_{Dt} e^{-\frac{q}{2kT} \left(\varphi_t - \varphi_f - \frac{E_g}{2q} \right)} = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} L_{Dt} e^{-\frac{E_F - E_t}{2kT}} < \frac{\pi}{2\sqrt{2}} L_{Dt} \quad (IV.27')$$

Nous en donnerons plus loin une expression plus générale, dans le cadre du fonctionnement de la capacité MIS.

La densité de trous dans la couche d'accumulation suit la loi : $\rho(x) = qp(x)$.

I.2.4 $V_{GS} > 0$, et $2\phi_f > \phi_s > 0$: le régime de déplétion

L'application d'une tension de grille de signe opposé à la précédente retourne le sens du champ électrique dans la zone d'interface isolant-semiconducteur. A partir de la situation de la figure V.3 ($V_{GS}=0$), les trous, porteurs majoritaires mobiles, fuient cette interface en direction du fond du substrat semiconducteur.

Ces porteurs majoritaires mobiles, parce que situés dans des états délocalisés de la bande de conduction, laissent sur place, sur le site de l'atome dopeur accepteur une charge de déplétion négative. Ces atomes accepteurs sont distribués dans le semiconducteur à la concentration fixe $N_a \in [10^{15}-10^{19}] \text{ cm}^{-3}$. Ces charges négatives sont donc fixes à la concentration uniforme N_a dans l'épaisseur x_d de la zone de déplétion (fig.V.5).

La charge de déplétion par unité de surface est dans ces conditions :

$$Q_{SD} = -qN_a x_d \quad (\text{V.5})$$

Selon l'expression (IV.11),

$$x_d^2 = \frac{2\epsilon_{sc}}{qN_a} |\phi_s| \quad (\text{IV.11})$$

où la courbure de bandes ϕ_s est cette fois positive, puisque la concentration en trous a diminué (cf. V.4).

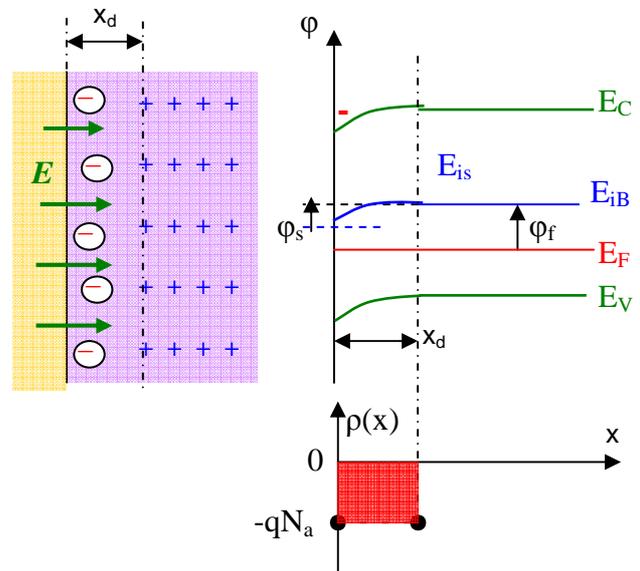
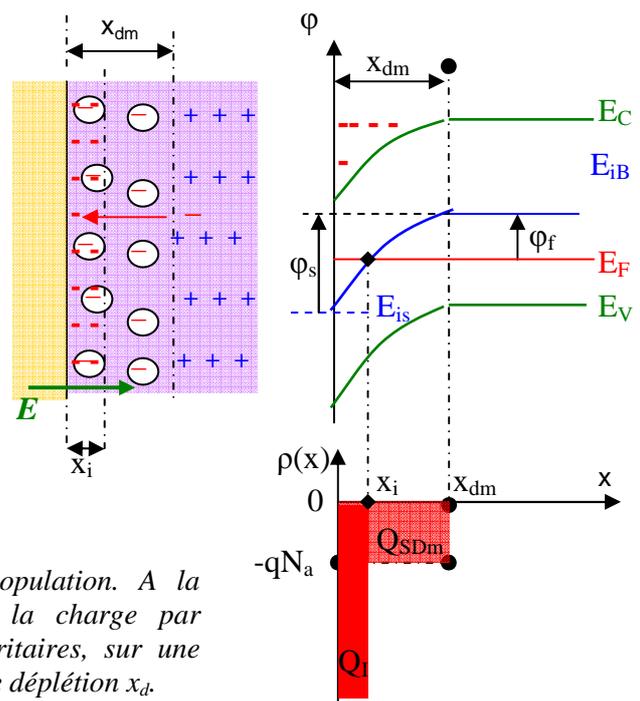


Figure V.5 : phénomène de déplétion, ou désertion, dans le semiconducteur sous l'effet d'une tension $V_{GS} > 0$. Le graphe inférieur représente la répartition volumique de la charge d'espace négative créée Q_{SD} sur l'épaisseur x_d , ρ étant la densité volumique.

I.2.5 $V_{GS} \gg 0$, $\phi_s \geq 2\phi_f$; inversion forte et tension de seuil V_{T0}

L'amplitude de la tension V_{GS} augmentant, le champ électrique fait de même en pénétrant davantage dans le semiconducteur. La profondeur de déplétion x_d croît. De plus, le champ local à l'interface, en raison de sa grande amplitude, fait migrer dans cette zone les porteurs minoritaires (les électrons dans notre cas) depuis l'intérieur du volume du semiconducteur. Une couche très superficielle de charges négatives Q_I se superpose aux charges par déplétion Q_{SD} .

Figure V.6 : phénomène d'inversion de population. A la charge par déplétion Q_{SD} , se superpose la charge par inversion Q_I créée par les porteurs minoritaires, sur une profondeur x_i , plus petite que la profondeur de déplétion x_d .



La concentration volumique en électrons peut ainsi atteindre une forte valeur, très supérieure à N_a dans la zone située immédiatement sous l'interface avec l'isolant. Le semiconducteur y voit son type de porteurs majoritaires s'inverser ; de type p dans son volume, il apparaît de type n sous l'interface. On dit qu'on a créé une *inversion de population*.

Entrons un peu plus dans le détail. L'augmentation de la concentration en électrons quand x tend vers zéro, implique une courbure de bandes plus importante vers le bas. Il arrive que

pour $x=x_i$ tel que : $\varphi(x_i) = \frac{E_{iB} - E_i(x_i)}{q} = 0$, la concentration en trous vaut $p(x_i)=p_i$ (cf. V.4).

Le semiconducteur est devenu intrinsèque en x_i . En se rapprochant de l'interface en $x=0$, $E_i(x)$ passe sous E_F montrant ainsi, toujours d'après (V.4), que dans cette zone, $p(x)<p_i$, c'est-à-dire que le type du semiconducteur est devenu n. Si $(E_F-E_{is})=\varphi_f$, soit $\varphi_s=2\varphi_f$, alors, à l'interface, le semiconducteur est dopé n avec le même taux de dopage qu'il est dopé p au fond du substrat.

En effet, puisque : $n(x) = n_i e^{\frac{E_F - E_i(x)}{kT}}$, (V.6)
en surface :

$$n(x=0) = n_s = n_i e^{\frac{q\varphi_f}{kT}} = p_B = p_i e^{\frac{q\varphi_f}{kT}}.$$

On dit que *le seuil d'inversion forte* est atteint.

Les charges par inversion formées par les porteurs minoritaires dans la zone d'inversion sont des charges mobiles par opposition aux charges par déplétion localisées sur les sites des atomes dopeurs. Ces charges Q_I ont pour expression :

$$Q_I = -q \int_0^{x_i} n(x) dx$$

où $n(x)$ est donné par (V.6). Sans effectuer le calcul, on peut dire que Q_I varie exponentiellement avec (E_F-E_{is}) , donc au-delà du seuil d'inversion forte comme une quantité

au moins égale à $e^{\frac{q\varphi_s}{kT}}$.

Par opposition, les charges par déplétion Q_{SD} valent :

$$Q_{SD} = -qN_a x_d$$

où x_d est donné par (IV.11) :

$$x_d = \left[\frac{2\varepsilon_{SC}}{qN_a} |\varphi_s| \right]^{\frac{1}{2}}$$

si bien que : $Q_{SD} = -[2\varepsilon_{SC} q N_a |\varphi_s|]^{\frac{1}{2}}$ (V.7)

Lorsque $|\varphi_s|$ augmente par augmentation de V_{GS} , les Q_I varient comme $e^{\frac{q\varphi_s}{kT}}$ vont croître

beaucoup plus vite que les Q_{SD} , qui ne varient que comme $|\varphi_s|^{\frac{1}{2}}$. Dans le modèle simplificateur dit de *l'inversion forte*, on considère que, dès que $\varphi_s=2\varphi_f$, l'augmentation de V_{GS} est entièrement encaissée par les charges par inversion Q_I , et que la profondeur de déplétion reste bloquée à la valeur :

$$x_{dm} = x_d(\varphi_s = 2\varphi_f) = 2 \left[\frac{\varepsilon_{SC}}{qN_a} |\varphi_f| \right]^{\frac{1}{2}} \quad (V.8)$$

impliquant pour la charge par déplétion la valeur maximale :

$$Q_{SDm} = -2[\epsilon_{SC} q N_a |\phi_s|]^{\frac{1}{2}} \quad (V.9)$$

La tension V_{GS} qui permet d'atteindre le seuil d'inversion forte est appelée tension de seuil V_{T0} de la structure MIS.

I.3 Pourquoi un MIS FET classique travaille en régime d'inversion forte ?

Reprenons le schéma du transistor de la figure V.1, et appliquons une tension $V_{GS} > V_{T0}$. La capacité MIS est en inversion forte, créant ainsi sous l'isolant une couche n d'épaisseur uniforme x_i de la source jusqu'au drain. Cette couche constitue une liaison électrique entre la source de type n et le drain de type n également. On l'appelle le *canal* du transistor. L'ensemble constitué de la source, du canal et du drain, de type n, et le semiconducteur de type p, forment une jonction np. Source et drain sont supposés dopés n à un taux de dopage très supérieur à celui du semiconducteur p. Les zones de déplétion d'épaisseur x_n dans la zone n et x_p dans la zone p vérifient la relation de conservation de la charge :

$$N_a x_p = N_d x_n$$

Compte tenu que $N_d \gg N_a$, il en résulte une forte dissymétrie où :

$$x_p \gg x_n$$

Pour entraîner les électrons du canal depuis la source jusqu'au drain, il est nécessaire d'appliquer un champ électrique dirigé du drain vers la source, donc une tension V_{DS} positive. Le canal est alors hors équilibre thermodynamique ; les paramètres x_i , x_n , x_p , et la tension de seuil V_T sont des fonctions de y (fig. V.7). Cette tension V_{DS} joue un autre rôle ; elle contre polarise la jonction np, augmentant la profondeur de pénétration $x_p(y)$, et l'impédance équivalente que présente cette jonction. Il en résulte une bonne isolation du transistor des composants voisins. La possibilité, en outre, de délivrer des courants aussi élevés qu'en régime d'accumulation, sans courant ohmique I_Ω , puisque le canal est vidé de ses porteurs majoritaires, fait que le mode de fonctionnement en inversion forte est avantageux.

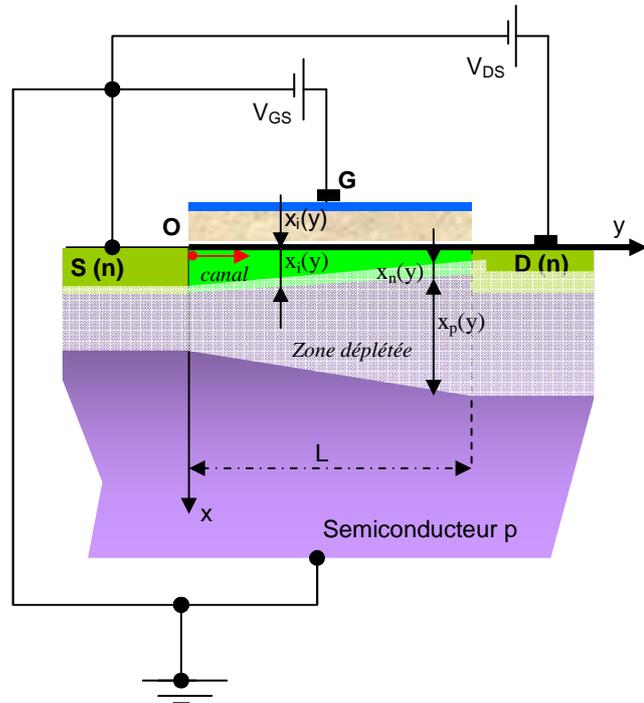


Figure V.7 : Conditions de travail d'un MIS FET canal n à semiconducteur inorganique. La zone de déplétion qui s'étend sous toute la structure isole le composant de ses voisins

I.4 Les inconvénients du fonctionnement en accumulation des OTFTs

I.4.1 Les limites à l'intégration

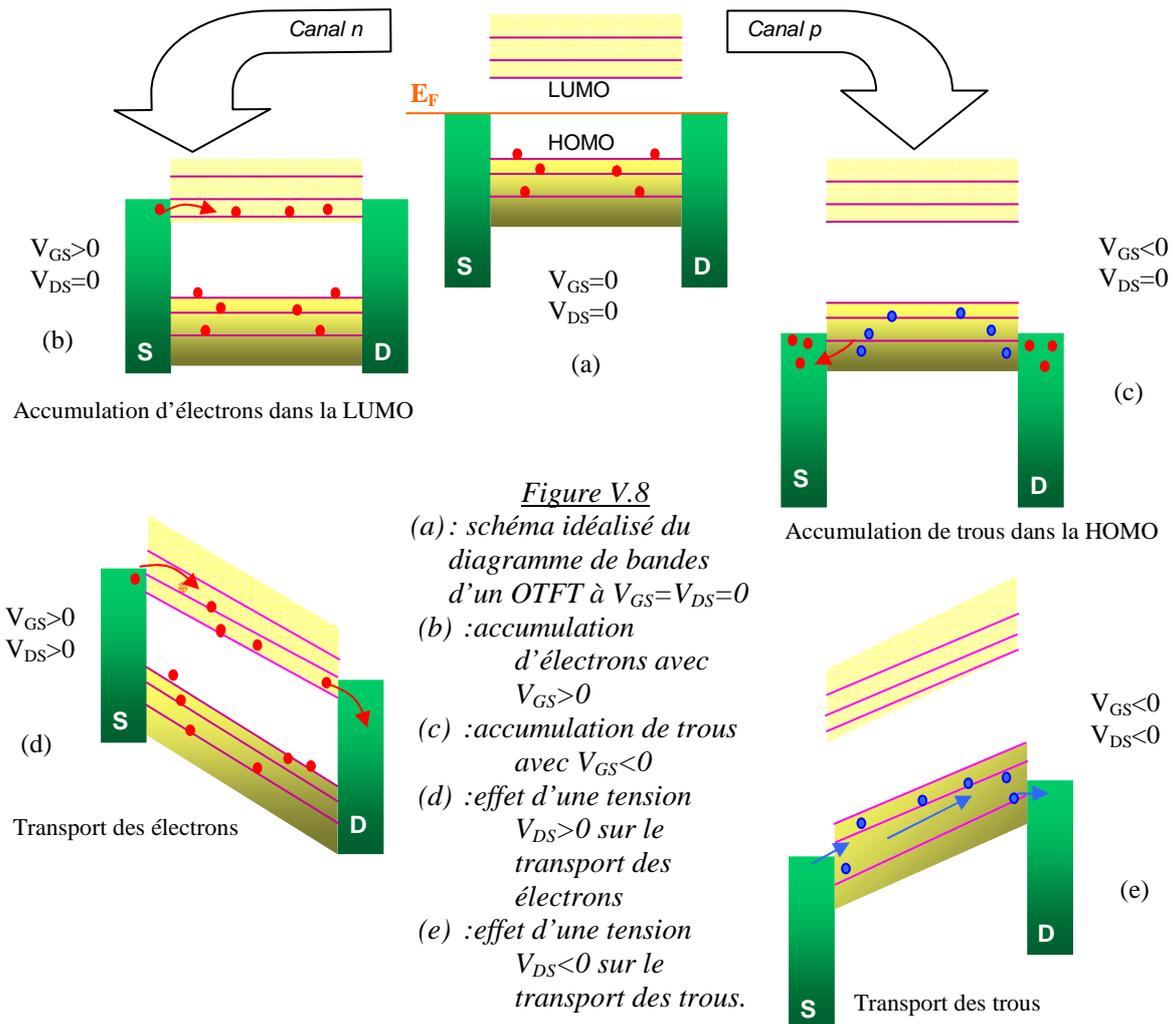
On a vu §I.2.2 du chapitre II que les transistors organiques fonctionnent en général en régime d'accumulation pour deux raisons :

1. le courant y est plus grand qu'en inversion,
2. la transconductance y est également plus élevée.

Le régime d'accumulation implique la non existence de la zone de déplétion et de la jonction polarisée en inverse, qui isole les composants entre eux. On pourrait croire que cet inconvénient est très gênant pour l'intégration des circuits. Cette gêne n'est cependant pas aussi drastique qu'envisagé pour les OTFTs. En effet la structure inversée des transistors organiques, que ce soit en présentation *bottom contact* (fig. III.2), *top contact* (fig. III.3), ou *top gun* (fig. III.4) pour lesquelles le semiconducteur est localement déposé sur le diélectrique fait que la zone active du canal est isolée par le diélectrique, qui, lui, couvre tout le substrat. Bien entendu, l'intégration restera limitée à l'échelle du pavé de semiconducteur déposé.

I.4.2 Les bases du fonctionnement des OTFTs ; pourquoi les n OTFTs fonctionnent mal

La figure (V.8.a) montre les positions respectives des bandes HOMO et LUMO d'un semiconducteur organique π -conjugué, et celle du niveau de Fermi de la source et du drain, supposées être du même métal. Avec $V_{GS}=V_{DS}=0$, la structure MIM est à l'équilibre thermodynamique et a même niveau de Fermi. La bande HOMO est pleine, et la LUMO totalement vide. Dans la colonne de gauche de la figure (V.8), nous envisageons le fonctionnement en canal n, et dans la colonne de droite celui en canal p.



A la différence de la structure MIM vue au § V du chapitre IV, l'isolant de grille permet, par action de V_{GS} , de déplacer les niveaux des bandes du semiconducteur sans modifier, sauf de façon secondaire aux interfaces, celles de la source et du drain. Dans la démarche qui suit, nous éluderons de façon provisoire les effets d'interface détaillés au chapitre précédents, comme l'existence de pièges. Leurs conséquences sur le fonctionnement du transistor seront envisagées au paragraphe suivant. Abordons maintenant, en schéma par conséquent idéal, la description du fonctionnement des deux types de transistor.

Etant donné que la LUMO est totalement vide et la HOMO totalement pleine, le semiconducteur est dans la situation énergétique d'un isolant (fig. V.8.a). La bande HOMO, en regard des niveaux profonds des électrodes, qui sont pleins, ne peut pas se vider. Cette situation perdurera tant que la tension V_{GS} ne sera pas suffisante pour amener les niveaux d'une des deux bandes, HOMO ou LUMO, en résonance avec le niveau de Fermi des électrodes de source et de drain, là où les électrodes ont des niveaux partiellement pleins. L'application d'une tension V_{GS} suffisamment positive, amenant la bande LUMO en regard du niveau de Fermi des électrodes, produit un contact ohmique, autorisant les électrons des électrodes à remplir la bande LUMO (fig. V.8.b). On est en situation d'accumulation d'électrons dans le semiconducteur. Dès qu'une petite différence de potentiel V_{DS} sera appliquée entre source et drain, les électrons, remontant le champ électrique, assureront le transport des charges entre ces deux électrodes (fig.V.8.d). C'est le fonctionnement en canal n.

Imaginons maintenant, qu'au contraire une tension négative V_{GS} soit appliquée à la grille (fig. V.8.c). Les niveaux énergétiques des bandes du semiconducteur vont monter (énergies moins profondes) amenant la bande HOMO en regard du niveau de Fermi des électrodes. La bande HOMO initialement pleine va se vider dans les niveaux partiellement vides du métal, créant une accumulation de trous dans cette bande. Si une tension $V_{DS} < 0$ est appliquée, les trous, charges positives, vont immédiatement descendre l'échelle des potentiels et assurer le transport des charges (fig. V.8.e).

C'est en résumé la base du fonctionnement des transistors à effet de champ organique. Cette vue simpliste a le mérite de la clarté, mais elle introduit une symétrie entre le mode de fonctionnement en canal n et en canal p, qui est totalement erronée. En effet,

1. mis à part les défauts d'une structure réelle, charges parasites et pièges dans la bande interdite, le chapitre précédent nous a montré que les positions des niveaux de Fermi des métaux sont totalement défavorables à la situation (b) de la figure V.8. On a vu notamment que les métaux utilisés classiquement pour assurer des contacts ohmiques (Au, Ag, et autres métaux nobles) offrent des conditions davantage adaptées à l'injection de trous.
2. les métaux à travail de sortie moins grand, comme Al, Mg, ou Ca qui conviendraient mieux ont de graves défauts :
 - ils s'oxydent facilement à l'air libre, et
 - forment des complexes réactifs avec les semiconducteurs organiques.
3. Les matériaux organiques qu'on pourrait rendre semiconducteurs de type n, les oligothiophènes non substitués et les oligoacènes, ne présentent qu'une faible affinité électronique (2,8V pour le pentacène), rendant naturellement par oxydation ces milieux semiconducteurs p [201]. Pour accroître cette affinité, il est nécessaire de leur greffer des groupes latéraux, à fort mécanisme inductif électronique dans la molécule, pour stabiliser la partie anionique, qui autorisera le transport des électrons. Même s'il est possible de synthétiser de telles molécules en atmosphère inerte, leur passage à l'air libre (oxygène et vapeur d'eau) les déstabilise. Il en résulte la formation de pièges en électrons très efficaces, et la dégradation des propriétés de transport, notamment au

cours du temps, rendant ces milieux instables. Il se peut même qu'ils repassent semiconducteurs p par oxydation. Ainsi des semiconducteurs organiques capables d'être de type n, aussi bien que de type p (ambipolaires, ou amphotères) n'existent pas réellement ; et les n sont plutôt instables au cours du temps. Rappelons à ce sujet que l'oxygène de l'air dope naturellement p les matériaux organiques par oxydation.

II- THEORIE DE LA CAPACITE MIS REELLE EN REGIME D'ACCUMULATION DANS LES ORGANIQUES

Les fondements de cette théorie ne sont pas spécifiques de la matière organique. Cependant les conditions de leur application diffèrent par rapport aux inorganiques, en raison de structures de bandes dissemblables, conduisant ainsi à des résultats quelquefois en opposition.

II.1. Idéalité et réalité ; tension de bandes plates V_{FB}

Les conditions d'idéalité ont été exposées au § I.2.1 de ce chapitre. Elles peuvent être résumées par :

1. l'absence de barrière de potentiel entre la grille et le semiconducteur, soit : $\phi_{MS}=0$
2. l'absence de toute charge parasite, d'interface, comme au cœur du diélectrique.

Nous allons envisager successivement les modifications qu'introduisent les existences, dans la réalité, de ces paramètres dont il est faut bien tenir compte dans la pratique du fonctionnement du transistor.

II.1.1 Tension de bandes plates lorsque $\phi_{MS} \neq 0$

Lorsque les niveaux de Fermi de la grille et du semiconducteur diffèrent, la réalisation de la structure MIS, c'est-à-dire, la mise au contact de la grille, de l'isolant, et du semiconducteur, aligne les niveaux de Fermi, créant dans ce dernier une courbure de bandes (fig. V.9).

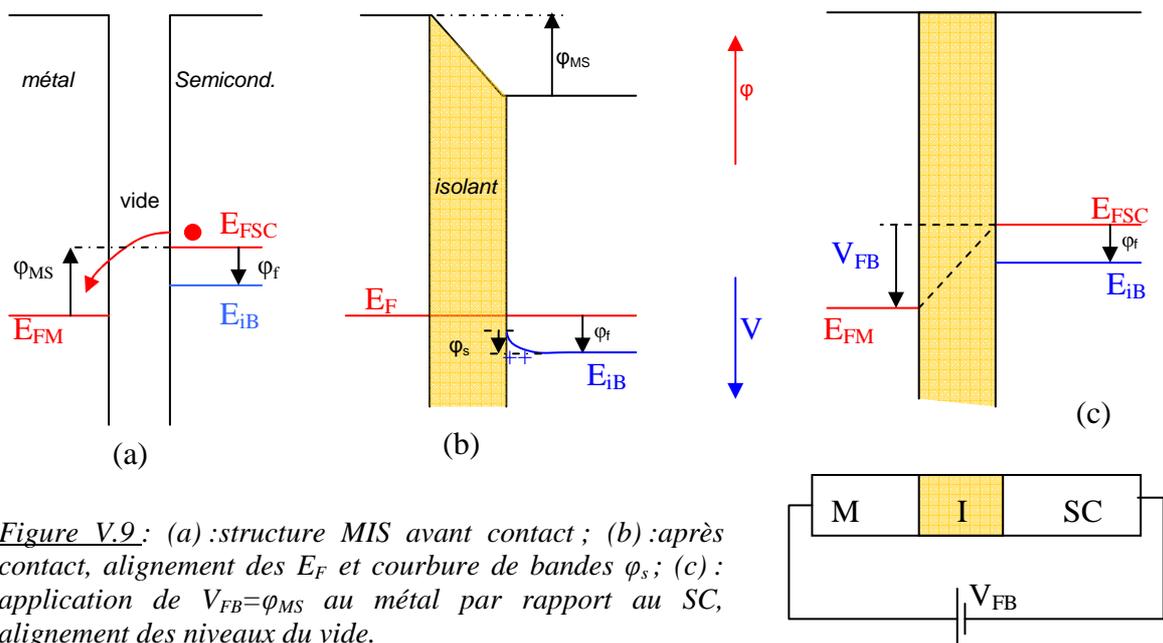


Figure V.9: (a) :structure MIS avant contact ; (b) :après contact, alignement des E_F et courbure de bandes ϕ_s ; (c) : application de $V_{FB}=\phi_{MS}$ au métal par rapport au SC, alignement des niveaux du vide.

On a fait le choix, arbitraire, mais pas par hasard, dans les schémas de la figure V.9 de prendre $E_{FSC} > E_{FM}$, ainsi qu'un semiconducteur de type p; cela n'enlève toutefois rien à la généralité de la démonstration qui suit. On passe du schéma (a) au (b) en insérant à la place du vide le diélectrique. Les trois matériaux étant au contact électrique, et en équilibre thermodynamique, possèdent même niveau de Fermi E_F . Compte tenu qu'il est parfait, l'isolant reporte à ses extrémités la différence entre les deux niveaux de Fermi :

$$\varphi_{MS} = \frac{E_{FM} - E_{FSC}}{q}. \text{ Compte tenu de la relation d'ordre sur les niveaux de Fermi, à}$$

l'interface, des électrons du semiconducteur passent de ce dernier dans le métal. Une courbure de bandes φ_s négative (vers le haut) s'en suit, puisqu'il y a apparition de trous en surface du semiconducteur, juste sous l'isolant.

Comment agir pour amener les niveaux d'énergie du semiconducteur à être plats depuis le fond du substrat jusqu'à l'interface avec le diélectrique ? Autrement dit revenir à la situation des bandes de (a). Il suffit de contrer la chute de tension aux extrémités de l'isolant en polarisant négativement le semiconducteur de la quantité φ_{MS} afin de remonter le niveau de Fermi du semiconducteur à son niveau initial (fig. V.9.c).

On définit dans ces conditions la tension de bandes plates V_{FB} de la structure MIS comme étant la tension à appliquer au métal pour réaliser l'opération. Ainsi :

$$V_{FB} = \varphi_{MS} = \varphi_M - \left[\chi + \frac{E_g}{2q} + \varphi_f \right] \quad (V.10)$$

La démonstration est menée avec l'hypothèse que dans la situation (b) de la figure V.9 le semiconducteur fournit des électrons au métal à partir du niveau E_{FSC} . C'est possible avec un semiconducteur inorganique, pas avec un organique. En raisonnant avec un OTFT canal p, seule la bande HOMO de ce dernier en est capable. Au lieu de prendre pour V_{FB} la valeur de φ_{MS} , on doit prendre la différence :

$$V_{FBp} = \varphi_{MH} = \frac{E_{FM} - E_{HOMO}}{q} = \varphi_M - \left[\chi + \frac{E_g}{q} \right] \quad (V.11)$$

Pour un OTFT canal n, la bande LUMO est celle qui assurera le transport de charges. La courbure de bande sera dans l'autre sens. Suivant le schéma (b) de la figure V.8, il faudra amener le niveau de la LUMO à hauteur du niveau de Fermi des électrodes. Dans ces conditions :

$$V_{FBn} = \varphi_{ML} = \frac{E_{FM} - E_{LUMO}}{q} = \varphi_M - \chi \quad (V.12)$$

II.1.2 Tension de bandes plates due à la présence de charges parasites

Dans les transistors organiques, les charges parasites répertoriées jusqu'alors sont des dipôles fixes, à l'interface avec l'isolant, le pôle positif étant du côté semiconducteur. Dans la nomenclature NBS (National Bureau of Standards), elles portent l'intitulé Q_f .

Pour trouver leur contribution à la tension de bandes plates, nous allons mener un calcul à valeur générale, en choisissant une distribution par unité de surface de charges du type Dirac : $Q\delta(x)$ à la profondeur x dans l'isolant (fig. V.10), avec $Q > 0$. Ces charges induisent deux charges images négatives Q' et Q'' à l'interface isolant - semiconducteur, et respectivement isolant - métal, avec $Q' + Q'' = -Q$. C'est la charge image négative Q' du côté semiconducteur

qui est à l'origine de la courbure de bandes dans le semiconducteur. La distribution $Q\delta(x)$ implique une discontinuité en x de la composante normale du champ électrique entre le champ E_2 régnant entre x et t_i d'une part, et E_1 entre 0 et x :

$$\Delta\mathcal{F}(x) = \frac{Q}{\epsilon_i} \quad \text{si } \epsilon_i \text{ est la permittivité électrique de l'isolant}$$

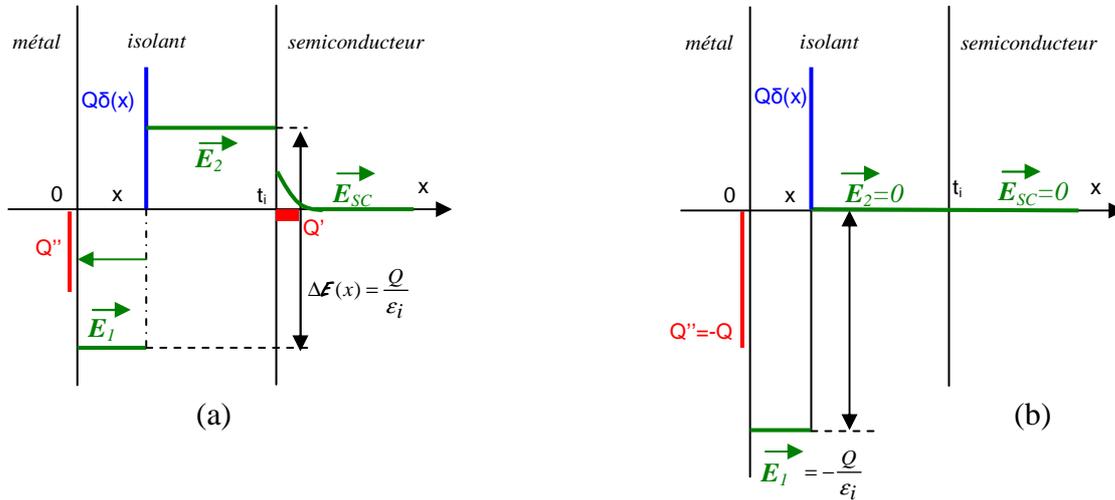


Figure V.10.: (a) : répartition du champ électrique dans la structure MIS entraînée par la présence d'une charge parasite positive $Q\delta(x)$ dans l'isolant ; (b) : situation pour ne pas avoir de courbure de bandes dans le semiconducteur, résultant de la continuité du champ électrique en $x=t_i$.

Pour supprimer la courbure de bandes dans le semiconducteur, il faut prolonger jusqu'en t_i la nullité du champ électrique, puisque dans sa masse le semiconducteur est un volume équipotentiel. Il faut donc annuler E_2 dans le prolongement de E_{SC} . Q' doit donc disparaître, et la charge Q'' doit encaisser toute la discontinuité. A cet effet, il est nécessaire d'appliquer au métal une tension V_{FB} égale à la circulation de $\mathcal{E}_1 = -\frac{Q}{\epsilon_i}$ depuis x jusqu'en $x=0$. Soit,

comme :

$$dV = -\mathcal{E}_1 dx = \frac{Q}{\epsilon_i} dx$$

$$\Rightarrow V_{FB} = V(x=0) - V(x) = \int_x^0 \frac{Q}{\epsilon_i} dx = -\frac{Q}{\epsilon_i} x$$

La capacité d'isolant par unité de surface valant : $C_i = \frac{\epsilon_i}{t_i}$

$$\boxed{V_{FB} = -\frac{x}{t_i} \frac{Q}{C_i}} \quad (\text{V.13})$$

Pour des charges Q_f stockées en $x=t_i$, la tension de bandes plates vaut :

$$\boxed{V_{FB} = -\frac{Q_f}{C_i}} \quad (\text{V.13})'$$

Au total, pour une capacité MIS réelle, où les deux phénomènes de non idéalité existent, $\varphi_{MS} \neq 0$, et $Q_f \neq 0$, la tension de bandes plates vaut :

$$\boxed{\begin{array}{l} V_{FBp} = \varphi_M - \left[\chi + \frac{E_g}{q} \right] - \frac{Q_f}{C_i} \quad \text{pour un pOTFT} \\ V_{FBn} = \varphi_M - \chi - \frac{Q_f}{C_i} \quad \text{pour un nOTFT} \end{array}} \quad (V.14)$$

II.2 Le champ électrique local dans le semiconducteur fonction de $\varphi(x)$

Un OTFT fonctionnant en régime d'accumulation, il n'est pas possible pour aboutir au schéma équivalent de la capacité MIS, de mettre en œuvre un modèle simplifié, comme celui de la déplétion totale utilisé pour un transistor MOS travaillant en inversion forte (chap. IV, §.II.2). Il est ici nécessaire de décrire tous les états de charge pour intégrer l'équation de Poisson complète. Le schéma de référence demeure celui de la figure IV.2 ; l'origine des x est prise à l'interface isolant-semiconducteur.

II.2.1 La densité de charge $\rho(x)$

Les charges mobiles sont données à partir de la statistique de Fermi (cf. la relation (IV.3)) :

$$n(x) = n_i e^{\frac{E_F - E_i(x)}{kT}} = n_i e^{\frac{q}{kT} [\varphi(x) - \varphi_f]}$$

$$p(x) = p_i e^{\frac{E_i(x) - E_F}{kT}} = p_i e^{-\frac{q}{kT} [\varphi(x) - \varphi_f]}$$

Les charges fixes résultent des sites dopeurs qui ont hybridé leurs orbitales et perdu un électron (sites donneurs $N_d^+(x)$, pour un semiconducteur n), ou gagné un électron (sites accepteurs $N_a^-(x)$, pour un semiconducteur p), ou les deux cas possibles pour un ambipolaire.

La densité totale de charges vaut donc : $\rho(x) = q [p(x) - n(x) + N_d^+(x) - N_a^-(x)]$

Le dopage étant en général uniforme au sein du semiconducteur, la différence :

$$N_d^+(x) - N_a^-(x) = N_d^+(\infty) - N_a^-(\infty) \quad \text{que l'on notera simplement :}$$

$$= N_d^+ - N_a^-$$

En même temps, au fond du substrat $\varphi(x \rightarrow \infty) = 0$, le semiconducteur étant dans cette zone un volume équipotentiel. Il en résulte que les charges mobiles dans cette région du semiconducteur valent :

$$n(\infty) = n_B = n_i e^{-\frac{q}{kT} \varphi_f} \quad (V.15)$$

$$p(\infty) = p_B = p_i e^{\frac{q}{kT} \varphi_f}$$

Le semiconducteur étant dans sa masse en équilibre de charge, $\rho(\infty) = 0$. En reportant dans l'expression générale de la densité de charge, il vient :

$$N_d^+(\infty) - N_a^-(\infty) = N_d^+ - N_a^- = n_B - p_B = n_i \left[e^{-\frac{q}{kT} \varphi_f} - e^{\frac{q}{kT} \varphi_f} \right]$$

Finalement, en reportant dans l'expression générale de $\rho(x)$, on obtient :

$$\rho(x) = qn_i \left[e^{-\frac{q}{kT}(\varphi(x)-\varphi_f)} - e^{\frac{q}{kT}(\varphi(x)-\varphi_f)} + e^{-\frac{q}{kT}\varphi_f} - e^{\frac{q}{kT}\varphi_f} \right]$$

En remplaçant n_i et p_i par leurs expressions (V.15) en fonction de n_B et p_B , l'expression de la densité de charges devient :

$$\rho(x) = q \left[p_B \left(e^{-\frac{q\varphi(x)}{kT}} - 1 \right) - n_B \left(e^{\frac{q\varphi(x)}{kT}} - 1 \right) \right] \quad (\text{V.16})$$

II.2.2 Intégration générale de l'équation de Poisson

La méthode est la même que celle dont il a été fait usage au chapitre IV, § III.2. On écrit que le laplacien à une dimension se met sous la forme:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) &= \left[\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dx}(x) \right) \right] \frac{d\varphi}{dx}(x) \\ &= \left[-\frac{d}{d\varphi}(\mathcal{E}(x)) \right] (-\mathcal{E}(x)) \quad \text{où } \mathcal{E}(x) \text{ représente le champ électrique} = -\frac{d\varphi}{dx}(x) \\ &= \frac{1}{2} \frac{d}{d\varphi} [\mathcal{E}^2(x)] \end{aligned}$$

Dans ces conditions, l'équation de Poisson : $\frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon}$ s'écrit :

$$\frac{1}{2} \frac{d}{d\varphi} [\mathcal{E}^2(x)] = -\frac{q}{\varepsilon} \left[p_B \left(e^{-\frac{q\varphi(x)}{kT}} - 1 \right) - n_B \left(e^{\frac{q\varphi(x)}{kT}} - 1 \right) \right]$$

Sous cette écriture, il est possible de considérer \mathcal{E}^2 comme fonction de la variable φ . En

intégrant à partir du fond du substrat semiconducteur où :

$$\begin{cases} x \rightarrow \infty \\ \mathcal{E}(\infty) = 0 \\ \varphi(\infty) = 0 \end{cases}$$

$$\int_{\mathcal{E}^2(\infty)=0}^{\mathcal{E}^2(x)} \frac{1}{2} d[\mathcal{E}^2] = -\frac{q}{\varepsilon} \int_0^{\varphi(x)} \left[p_B \left(e^{-\frac{q\varphi}{kT}} - 1 \right) - n_B \left(e^{\frac{q\varphi}{kT}} - 1 \right) \right] d\varphi \quad \text{soit en posant : } u = \frac{q\varphi}{kT}$$

$$\frac{1}{2} [\mathcal{E}^2(x)] = -\frac{q}{\varepsilon} \frac{kT}{q} \int_0^{u(x)} [p_B (e^{-u} - 1) - n_B (e^u - 1)] du$$

$$\frac{1}{2} \mathcal{E}^2(x) = -\frac{kT}{\varepsilon} \left\{ p_B [(-e^{-u(x)} - u(x)) + 1] - n_B [(e^{u(x)} - u(x)) - 1] \right\}$$

$$\mathcal{E}^2(x) = \frac{2kT}{\varepsilon} \left\{ p_B \left[e^{-\frac{q\varphi(x)}{kT}} + \frac{q\varphi(x)}{kT} - 1 \right] + n_B \left[e^{\frac{q\varphi(x)}{kT}} - \frac{q\varphi(x)}{kT} - 1 \right] \right\}$$

Le signe à attribuer à $\mathcal{E}(x)$ dépend du signe de la tension de grille V_{GB} par rapport au substrat du semiconducteur. Dans notre cas, où on travaille en accumulation de trous, $V_{GB} < 0$, pour une structure idéale, et par conséquent $\mathcal{E}(x) < 0$, soit le même signe que V_{GB} (le résultat est également vrai en inversion). Par ailleurs, le semiconducteur étant de type p, le

rapport $\frac{n_B}{p_B}$ vérifie $\frac{n_B}{p_B} \ll 1$. Faisons apparaître ce rapport dans la solution du champ $\mathcal{E}(x)$,

ainsi que la longueur de Debye des trous : $L_{Dp} = \left(\frac{\epsilon k T}{q^2 p_B} \right)^{\frac{1}{2}}$.

$$\mathcal{E}(x) = \sqrt{2} \left(\frac{kT}{q} \right) \left(\frac{q^2 p_B}{\epsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \left[e^{-\frac{q\phi(x)}{kT}} + \frac{q\phi(x)}{kT} - 1 \right] + \frac{n_B}{p_B} \left[e^{\frac{q\phi(x)}{kT}} - \frac{q\phi(x)}{kT} - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Quand la structure n'est pas idéale, le signe à accorder au champ est celui de la part de V_{GB} qui est au-delà de la tension de bandes plates, donc de $(V_{GB} - V_{FB})$.

$$\mathcal{E}(x) = \text{Sign}(V_{GB} - V_{FB}) \sqrt{2} \left(\frac{kT}{q L_{Dp}} \right) F\left(\phi(x), \frac{n_B}{p_B}\right)$$

avec $F^2(x) = \left\{ e^{-\frac{q\phi(x)}{kT}} + \frac{q\phi(x)}{kT} - 1 \right\} + \frac{n_B}{p_B} \left\{ e^{\frac{q\phi(x)}{kT}} - \frac{q\phi(x)}{kT} - 1 \right\}$

II.3 Schéma équivalent de la capacité MIS organique en régime d'accumulation

II.3.1 La charge en régime d'accumulation

En $x=0$, à l'interface isolant – semi conducteur, il n'existe pas de charges superficielles, de sorte que la relation de discontinuité de la composante normale du vecteur déplacement s'écrira :

$$\epsilon_i \mathcal{E}_i - \epsilon \mathcal{E}_s = 0$$

où $\mathcal{E}_s = \mathcal{E}(x=0)$ du côté semiconducteur ; l'indice i désignant l'isolant. Pour le tube de Gauss de la figure V.11, contenant les charges par accumulation, le flux du champ électrique est :

- nul en x_a , et au delà,
- nul à travers la paroi latérale, car vue la symétrie du système, \mathcal{E} est forcément dirigé selon Ox ,
- sortant en $x=0$, donc compté positivement.

L'application du théorème de Gauss à travers ce cylindre donne :

$$\int_{\text{cylindre}} \vec{\mathcal{E}} \cdot d\vec{S} = -\mathcal{E}_s = \frac{Q_a}{\epsilon} \quad (\text{V.18})$$

puisque $\mathcal{E}_s < 0$. D'après (V.17) où $V_{GB} < 0$ en accumulation, et en notant $\epsilon = \epsilon_{SC}$ pour soulager l'écriture :

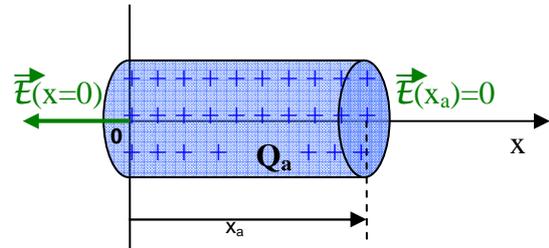


Figure V.11 : tube de Gauss, dans le semiconducteur, à l'interface avec l'isolant, de surface de base égale à l'unité et de longueur égale à l'épaisseur de la couche d'accumulation x_a .

$$Q_a = \sqrt{2} \left(\frac{\epsilon k T}{q L_{Dp}} \right) F\left(\varphi_s, \frac{n_B}{p_B}\right) = \sqrt{2} \left(\frac{\epsilon k T}{q L_{Dp}} \right) \left\{ \left[e^{\frac{q\varphi_s}{kT}} + \frac{q\varphi_s}{kT} - 1 \right] + \frac{n_B}{p_B} \left[e^{\frac{q\varphi_s}{kT}} - \frac{q\varphi_s}{kT} - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.19})$$

En règle générale, lorsque le transistor travaille en accumulation, il est préférable, pour bénéficier d'un courant de drain significatif, que la charge Q_a soit importante. La courbure de bandes φ_s , qui est négative dans ce cas, est grande en valeur absolue (fig. V.12). Il est alors possible de considérer la relation d'ordre :

$$e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}} \gg \left| \frac{q\varphi_s}{kT} \right| \gg 1 \gg e^{\frac{q\varphi_s}{kT}}$$

qui implique :

$$F\left(\varphi_s, \frac{n_B}{p_B}\right) \cong \left\{ e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}} \right\}^{1/2} = e^{-\frac{q\varphi_s}{2kT}}$$

Et par conséquent : $Q_a \cong \sqrt{2} \frac{\epsilon k T}{q L_{Dp}} e^{-\frac{q\varphi_s}{2kT}} \quad (\text{V.20})$

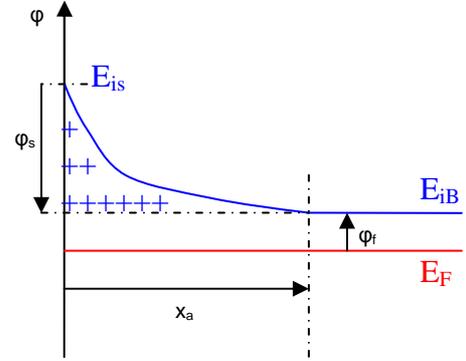


Figure V.12 : profils des bandes dans la zone d'accumulation des trous, à l'interface isolant – semiconducteur.

II.3.2 Expression générale de la capacité totale C_T de la structure MIS

En notant V_i la chute de tension à travers l'isolant, quel que soit le régime de fonctionnement, le schéma de la figure V.13 montre que :

$$V_{GB} - V_{FB} = V_i + \varphi_s \quad (\text{V.21})$$

sachant qu'à la tension de bandes plates, lorsque $V_{GB} = V_{FB}$, alors $\varphi_s = 0$, et $V_i = 0$ par continuité à l'interface. Le calcul de V_i n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire, étant donné que les charges Q_{SC} ($=Q_a$ dans notre cas) sont réparties sur une épaisseur à priori non négligeable. Calculons V_i par circulation du champ électrique sur l'épaisseur t_i de l'isolant :

$$V_i = \int_{t_i}^0 -\mathcal{E}_i dx = t_i \mathcal{E}_i \quad (\text{V.22})$$

où \mathcal{E}_i , le champ dans l'isolant est constant, ce dernier étant supposé ne contenir aucune charge. A l'interface isolant – semiconducteur, la discontinuité du champ électrique s'écrit :

$$\epsilon_i \mathcal{E}_i = \epsilon \mathcal{E}_s \quad \Rightarrow \quad \mathcal{E}_i = \frac{\epsilon}{\epsilon_i} \mathcal{E}_s$$

si \mathcal{E}_s représente le champ dans le semiconducteur à l'interface avec l'isolant.

Or, d'après le théorème de Gauss, équ. (V.18),

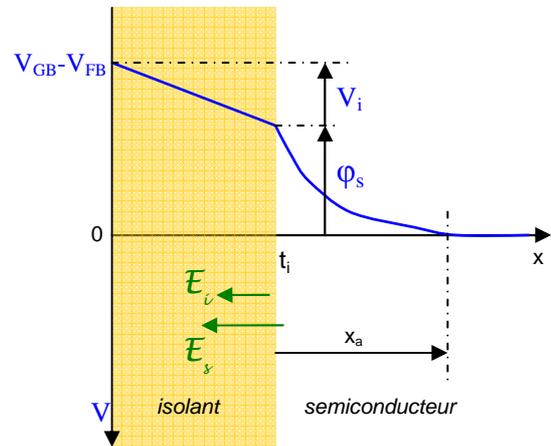


Figure V.13 : variation du potentiel électrique coulombien $V(x)$ à travers la structure MIS en régime d'accumulation

$$\mathcal{E}_s = -\frac{Q_a}{\varepsilon} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{E}_i = -\frac{Q_a}{\varepsilon_i}$$

Soit, en remplaçant dans l'expression (V.22) de V_i : $V_i = -\frac{Q_a}{C_i}$ (V.23)

Après ce calcul préliminaire, abordons maintenant le calcul de la capacité totale C_T de la structure MIS.

$$C_T = \frac{dQ_G}{dV_{GB}} \quad (V.24)$$

si Q_G représente la charge sur la grille. Or, $Q_G = -Q_a$ et d'après (V.21) : $dV_{GB} = dV_i + d\varphi_s$, si bien que (V.24) prend la forme :

$$C_T = -\frac{dQ_a}{dV_i + d\varphi_s} \quad (V.25)$$

dV_i s'obtient à partir de (V.23) : $dV_i = -\frac{dQ_a}{C_i}$

En reportant dans (V.25) on obtient en divisant aux débats par dQ_a :

$$C_T = \frac{1}{\frac{1}{C_i} - \frac{d\varphi_s}{dQ_a}} \quad (V.26)$$

Introduisons la capacité C_a liée à la couche d'accumulation d'épaisseur x_a définie par :

$$C_a = -\frac{dQ_a}{d\varphi_s} \quad (V.27)$$

Alors (V.26) peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_a} \quad (V.28)$$

Cette relation montre que la capacité MIS totale est en fait l'association en série de la capacité d'isolant C_i et de la capacité que présente la couche d'accumulation C_a dans le semiconducteur (fig. V.14).

Le calcul de C_a n'est cependant pas évident étant donné que la densité de charge dans l'épaisseur x_a n'est pas uniforme.

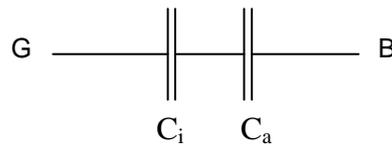


Figure V.14 : schéma équivalent de la capacité MIS, B étant le fond du substrat du semiconducteur, et G la grille.

II.3. Calcul de C_a et de l'épaisseur x_a

D'après son expression (V.27) $C_a = -\frac{dQ_a}{d\varphi_s}$, et compte tenu de celle de Q_a donnée par (V.19), C_a prend la forme :

$$C_a = -\sqrt{2} \left(\frac{\varepsilon k T}{q L_{Dp}} \right) \frac{dF}{d\varphi_s} \left(\varphi_s, \frac{n_B}{p_B} \right) \quad (V.29)$$

avec :

$$\frac{dF}{d\varphi_s}(\varphi_s, \frac{n_B}{p_B}) = \frac{1}{2} \left\{ \left[-\frac{q}{kT} e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}} + \frac{q}{kT} \right] + \frac{n_B}{p_B} \left[\frac{q}{kT} e^{\frac{q\varphi_s}{kT}} - \frac{q}{kT} \right] \right\} \left\{ \left[e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}} + \frac{q\varphi_s}{kT} - 1 \right] + \frac{n_B}{p_B} \left[e^{\frac{q\varphi_s}{kT}} - \frac{q\varphi_s}{kT} - 1 \right] \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

Finalement C_a prend la forme :

$$C_a = -\frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{\epsilon kT}{qL_{Dp}} \right) \frac{\left[-\frac{q}{kT} e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}} + \frac{q}{kT} \right] + \frac{n_B}{p_B} \left[\frac{q}{kT} e^{\frac{q\varphi_s}{kT}} - \frac{q}{kT} \right]}{\left\{ \left[e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}} + \frac{q\varphi_s}{kT} - 1 \right] + \frac{n_B}{p_B} \left[e^{\frac{q\varphi_s}{kT}} - \frac{q\varphi_s}{kT} - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (V.30)$$

Essayons d'effectuer quelques simplifications liées au semiconducteur p utilisé, pour lequel on est en droit de considérer que :

- $\frac{n_B}{p_B} \ll 1$
- $e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}} \gg \left| \frac{q\varphi_s}{kT} \right| \gg 1 \gg e^{\frac{q\varphi_s}{kT}}$, exactement la même approximation que celle effectuée à propos du calcul de Q_a .

Il vient alors :

$$C_a \cong -\frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{\epsilon kT}{qL_{Dp}} \right) \frac{-\frac{q}{kT} e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}}}{\left[e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}} \right]^{\frac{1}{2}}} = \frac{\epsilon}{\sqrt{2}L_{Dp}} e^{-\frac{q\varphi_s}{2kT}} \quad (V.31)$$

En considérant C_a comme une capacité plane par unité de surface d'expression :

$$C_a = \frac{\epsilon}{x_a(\varphi_s)}$$

il vient par identification :

$$x_a(\varphi_s) = \sqrt{2}L_{Dp} e^{\frac{q\varphi_s}{2kT}} \quad (V.32)$$

Rappelons que nous avons trouvé au chap.IV.§III.2, expression (IV.27), dans

l'approximation de niveaux de pièges d'énergie E_t : $x_a = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} L_{Dt} e^{\frac{E_F - E_t}{2kT}}$.

Les différences $(E_F - E_t)$, comme φ_s , sont négatives, faisant en sorte que : $x_a < \sqrt{2}L_{Dp}$ d'après

(V.32), ou $x_a < \frac{\pi}{2\sqrt{2}} L_{Dt}$ d'après (IV.27) ; ce qui n'est pas fondamentalement très différent.

Nous avons calculé l'évolution de L_{Dp} en fonction de la concentration en trous p_B dans le domaine des valeurs possibles de cette concentration dans le pentacène, figure (V.15).

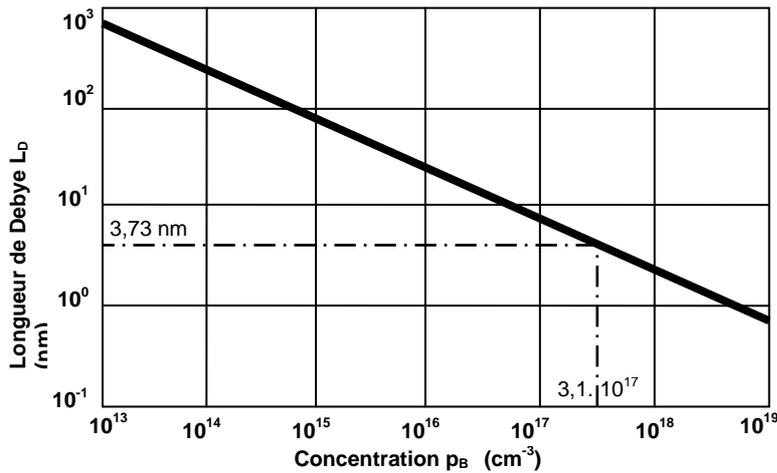


Figure V.15
Evolution de la longueur de Debye des trous dans le pentacène ($\epsilon_r=3,0$) à $T=300K$, suivant la concentration en trous p_B .

Les relevés expérimentaux de Kiguchi et alii montrent que $p_B \# 3,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Il lui correspond, d'après nos calculs une valeur de 3,7 nm pour L_{Dp} . Or la spectroscopie UPS effectuée par les mêmes auteurs font apparaître que $x_a \# 3,25 \text{ nm}$ (fig.V.16), soit en fait une valeur peu différente de L_{Dp} .

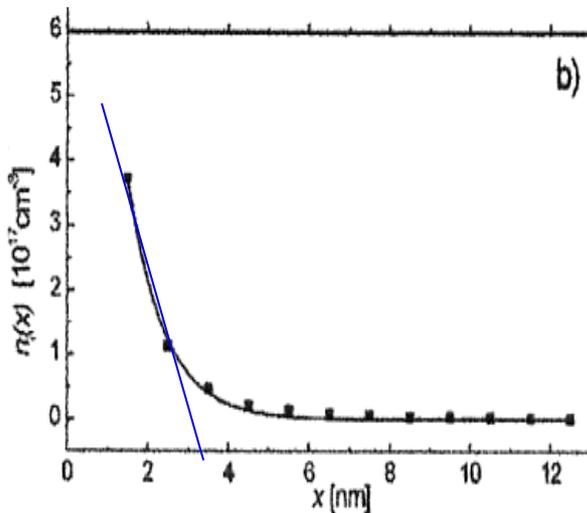


Figure V.16
Evolution de la densité de porteurs p dans le pentacène en fonction de la profondeur. Conditions expérimentales :

- $V_{GB} = -15V$
- $t_i = 700 \text{ nm} (\text{SiO}_2)$
- $\mu_p = 0,23 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- épaisseur de Pc5 : 20nm

L'épaisseur x_a de la zone d'accumulation est de 3,3 nm.
(d'après [202])

En exploitant la relation (V.32) on en tire que la courbure de bandes est $\phi_s = -9 \text{ mV}$ pour les conditions de polarisation, c'est-à-dire une tension de grille de -15 V . La grille est du silicium fortement dopé et l'isolant de l'oxyde de silicium. Les valeurs des états Q_f ne sont pas déterminées. Cependant, elles impliquent en général une contribution, en courbure de bandes entrant dans l'expression de la tension de bandes plates, variant entre 0,2 eV et 1 eV (fig. IV.16), soit des valeurs beaucoup plus élevées que le 9 mV calculés, dus au canal d'enrichissement.

Notons, à titre d'indication, que dans une interface métal – semiconducteur, pour laquelle la densité en pièges est relativement faible, $N_t \# 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ par exemple, la longueur de Debye correspondante est grande ; elle atteint même 100 μm . Ce sont les conditions d'un bon contact ohmique, puisque le métal peut injecter loin en profondeur les porteurs.

Les densités p_B en milieu organique étant beaucoup plus élevées, entre 10^{17} et 10^{19} cm^{-3} , les longueurs de Debye sont très petites, de l'ordre de quelques nm. En conséquence, les épaisseurs du canal d'accumulation dans un transistor organique sont de ce même ordre de grandeur, autour de 3 à 4 nm.

Il en ressort, au plan du schéma équivalent de la capacité MIS organique en fonctionnement, que les charges par accumulation Q_a sont pratiquement stockées à l'interface avec l'isolant. La capacité C_a a par conséquent un rôle négligeable, et tout se passe comme si C_i encaissait toutes les variations de Q_a (fig. V.17).

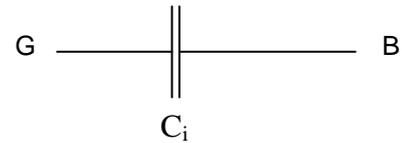


Figure V.17: schéma équivalent final de la capacité MIS organique en fonctionnement.

III- MODELISATION ANALYTIQUE DU COURANT DE DRAIN EN REGIME D'ACCUMULATION DE TROUS DANS UN OTFT

Le modèle analytique est le plus répandu pour le transistor organique. Cependant, trop souvent rapidement copié sur celui, très classique, du transistor MOS en régime d'inversion forte, il contient des inexactitudes traduisant une probable incompréhension des phénomènes réels. La plus grave étant l'introduction de la tension de seuil V_T , qui, dans le modèle du transistor MOS, sous entend *tension de seuil d'inversion de population*, et qui, bien entendu, n'a pas de sens en régime d'accumulation.

La modélisation fera référence à la structure *bottom contact* du transistor.

III.1 Les hypothèses du modèle et la charge par accumulation

III.1.1 Les hypothèses du calcul ; le modèle du canal long

Les hypothèses retenues sont en fait celles classiquement connues sous l'appellation « hypothèses du canal long » de la modélisation du transistor MOS. Elles peuvent se résumer ainsi :

1. l'isolant ne contient aucune charge parasite mobile.
2. la mobilité μ_p des porteurs p est supposée constante dans le canal ; certains auteurs les notent respectivement μ_{pind} et p_{ind} pour ne pas confondre avec le reste du substrat semiconducteur, où nous continuerons de les noter, comme précédemment, μ_{pB} et p_B .
3. la concentration en trous p_B est initialement uniforme dans le semiconducteur,
4. l'épaisseur de la couche d'accumulation x_a est petite devant la longueur L du canal. Le

champ électrique est supposé uniforme entre source et drain : $\mathbf{E}(y) = -\frac{V_{DS}}{L}$, et dirigé

suisant le y croissants ; ce qui revient à supposer que les surfaces équipotentiellles sont, sous la grille, des plans parallèles entre eux, orthogonaux à l'interface isolant – semiconducteur (fig.V.18).

Le défaut classique de ces hypothèses est relatif à la seconde hypothèse, qui conduit pratiquement à définir plusieurs mobilités, ainsi qu'on le constatera plus loin.

III.1.2 La charge par accumulation

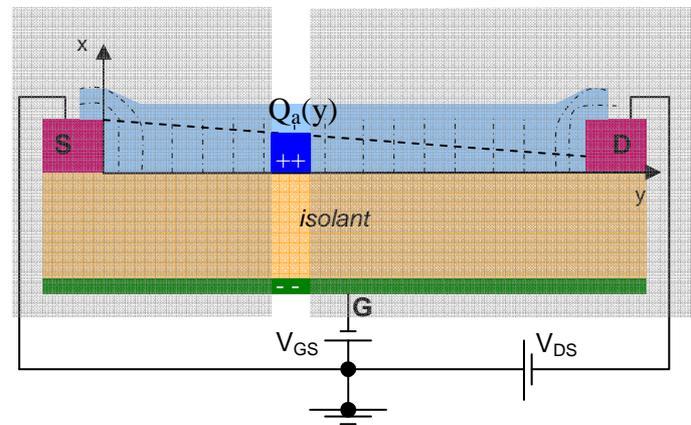
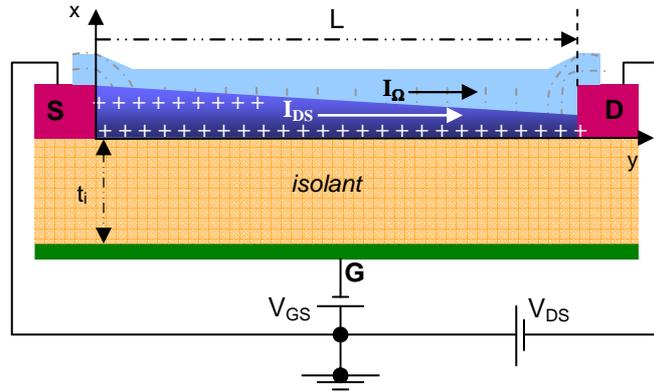
Il s'agit ici d'exprimer la charge par accumulation Q_a en fonction de la géométrie de la structure.

Figure V.18

(a) : vue en coupe de la géométrie du MIS FET organique en couches minces dans la structure bottom contact. Rappelons les définitions des paramètres essentiels :

- $C_i = \frac{\epsilon_i}{t_i}$
- $2K = \mu_p C_i$ où K est appelé paramètre de technologie
- $\gamma = \frac{w}{L}$ est le paramètre de dessin, w étant la dimension de la structure selon z .

(b) : la charge par accumulation et par unité de surface $Q_a(y)$ constituant le canal par accumulation a été isolée de la structure pour montrer qu'elle est une fonction linéaire de y .



Le fonctionnement en régime d'accumulation prend naissance dans une structure idéale dès que les trous apparaissent en surface pour créer une courbure de bandes ϕ_s négative (fig. V.12), donc dès que V_{GS} est négative. La charge par unité de surface $Q_a(y)$ vaut donc :

$$Q_a(y) = C_i [V(y) - V_{GS}]$$

puisqu'elle est induite à travers la capacité par unité de surface C_i par une charge égale en valeur absolue, mais de signe opposé formée par V_{GS} sur la grille. Il est important de noter pour la suite que $V(y)$, la tension locale dans le canal, doit être mesurée par rapport à la source puisque la tension de grille est mesurée par rapport à la source. $V(y)$ et V_{GS} doivent en effet avoir même référence de potentiel.

Dans une structure réelle, caractérisée par la tension de bandes plates V_{FBP} , il n'y a que la part de V_{GS} au-delà de V_{FBP} qui contribue réellement à créer la charge $Q_a(y)$. En conséquence :

$$Q_a(y) = C_i [V(y) - (V_{GS} - V_{FBP})] \quad (V.33)$$

Cette équation montre que $Q_a(y)$ varie linéairement avec $V(y)$. Comme le champ électrique $\mathbf{E}(y)$ est supposé constant dans l'approximation du canal long, : $\mathbf{E}(y) = -\frac{V_{DS}}{L}$, V_{DS} varie linéairement avec y ; il en résulte que $Q_a(y)$ en fait de même.

III.2 Equation différentielle du courant

Soit $\vec{j}(x, y)$ la densité locale de courant à travers la section $d\vec{S} = w dx \vec{e}_y$ dans le plan de section de cote y . L'élément différentiel de courant contribuant au courant de drain I_{DS} est :

$$dI_{DS}(y) = \vec{j}(x, y) \cdot d\vec{S}$$

Or : $\vec{j}(x, y) = \sigma(x, y) \vec{\mathcal{E}}(y)$ avec : $\sigma(x, y) = qp(y) \mu_p$

De sorte qu'en reportant dans l'expression différentielle du courant, et en notant que le vecteur champ et le vecteur surface élémentaire sont colinéaires (fig. V.19), il vient :

$$dI_{DS} = \mu_p w \mathcal{E}(y) qp(y) dx$$

soit :

$$I_{DS} = \mu_p w \mathcal{E}(y) \int_0^{x_a(y)} qp(y) dx \quad (\text{V.34})$$

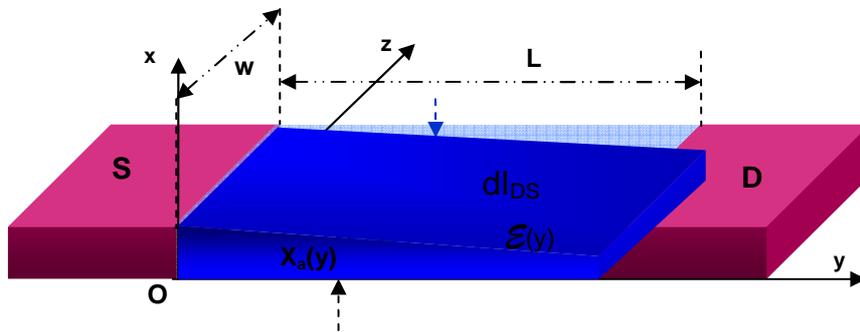


Figure V.19: éléments différentiels permettant de calculer le courant de drain I_{DS} . L'élément différentiel d'épaisseur dx est découpé dans la tranche située en y du canal d'accumulation d'épaisseur $x_a(y)$. Il donne naissance à l'élément de courant source – drain dI_{DS} .

La quantité sous le signe somme $\int_0^{x_a(y)} qp(y) dx = Q_a(y)$ qui vaut d'après (V.33) :

$$Q_a(y) = C_i [V(y) - (V_{GS} - V_{FBp})]$$

Si bien qu'au total, en reportant dans (V.34) et en écrivant que : $\mathcal{E}(y) = -\frac{dV}{dy}(y)$, il vient :

$$I_{DS} = \mu_p w C_i [V_{GS} - V_{FB} - V(y)] \frac{dV}{dy}(y)$$

Soit en séparant les variables :

$$[V_{GS} - V_{FB} - V(y)] dV(y) = \frac{I_{DS}}{\mu_p C_i w} dy \quad (\text{V.35})$$

qui constitue ce qui est appelé « l'équation différentielle du courant de drain ».

III.3 Le courant de drain I_{DS} en régime linéaire

Compte tenu de la géométrie de la figure V.19, le long du canal,

- la tension $V(y)$ varie de $V(y=0)=0$ (puisque $V(y)$ est mesurée par rapport à la source) à $V(y=L)=V_{DS}$.
- pendant que y varie de 0 à L .
-

Dans ces conditions, l'intégration de l'égalité (V.35) conduit à :

$$(V_{GS}-V_{FB}) \int_0^{V_{DS}} dV(y) - \int_0^{V_{DS}} V(y)dV(y) = \frac{I_{DS}}{\mu_p C_i w} \int_0^L dy$$

qui devient, en posant : $\gamma = \frac{w}{L}$, paramètre de dessin, (V.36)

et : $K = \frac{\mu_p C_i}{2}$, paramètre de technologie, (V.37)

$$(V_{GS}-V_{FBp})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} = \frac{I_{DS}}{2K\gamma}$$

soit encore :

$$I_{DS} = 2K\gamma \left[(V_{GS} - V_{FBp})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (V.38)$$

Cette équation décrit le courant de drain en régime dit « linéaire » et dans la zone de distorsion avant d'entrer en régime de saturation (fig.V.22).

III.4 Le courant de drain en régime de saturation

Lorsque $|V_{DS}|$ augmente, l'expression (V.33) de la charge par accumulation :

$$Q_a(y) = C_i [V(y) - (V_{GS} - V_{FBp})]$$

va s'annuler lorsque $V(y)$ compensera exactement le terme $(V_{GS}-V_{FBp})$. La valeur de y pour laquelle cette compensation se fera en premier est là où $|V(y)|$ est le plus grand dans le canal, c'est-à-dire pour $y=L$. L'annulation de $Q_a(y)$ se fera donc pour :

$$V_{DS} - (V_{GS} - V_{FB}) = 0$$

soit pour :

$$V_{DS} = V_{DS}]_{sat} = V_{GS} - V_{FBp} \quad (V.39)$$

$V_{DS}]_{sat}$ est appelé la tension drain – source à saturation. Quand $|V_{DS}|$ continuera à croître au delà de cette valeur, la nullité de $Q_a(y)$ se produira pour $y=L' < L$ (fig. V.20). La longueur du canal se raccourcit.

La tension en $y=L'$, l'extrémité du canal à saturation, vaut toujours $V(L')=V_{DS}]_{sat}$, quelle que

soit L' . Les porteurs arrivent en L' avec leur énergie maximale : $E_{max} = -qV_{DS}]_{sat} = \frac{1}{2} m_p v_{max}^2$, si

v_{max} est leur vitesse maximale. Cette vitesse devra leur permettre de franchir de façon balistique l'espace compris entre L' et L . Il se peut qu'il y ait des recombinaisons avec des électrons minoritaires; ce phénomène reste peu probable dans la mesure où cette zone est constituée par du semiconducteur p. La différence par rapport à un semiconducteur classique inorganique, travaillant en inversion, est que cette partie de l'espace est alors constituée de la zone de déplétion, donc pauvre en porteurs. L'encombrement en porteurs produit dans cette région, pour un organique, est à l'origine d'un échauffement par effet Joule, qui peut être à l'origine de la destruction du composant. Les progrès à effectuer devront consister à essayer de caractériser cet effet et à le limiter.

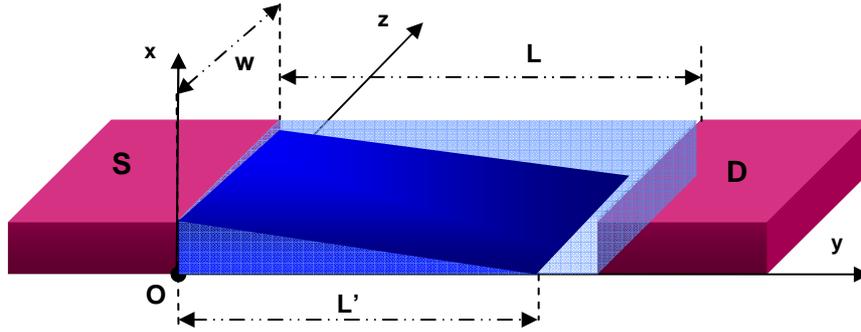


Figure V.20 : forme du canal en régime de saturation. La longueur du canal est plus petite que la distance L entre source et drain. Les porteurs par accumulation franchissent la distance $(L-L')$ par le processus d'injection.

L'expression du courant de drain dans ce régime de saturation s'obtient à partir de (V.38) en remplaçant V_{DS} par son expression $V_{DS}]_{sat}$ (V.39), soit :

$$I_{DS} = I_{DSS} = 2K\gamma \left[(V_{GS} - V_{FB})(V_{GS} - V_{FB}) - \frac{(V_{GS} - V_{FBp})^2}{2} \right]$$

Et finalement, le courant de drain à saturation vaut :

$$I_{DSS} = K\gamma (V_{GS} - V_{FBp})^2 \quad (\text{V.40})$$

On remarque que le courant de drain ne dépend plus de la tension de drain V_{DS} ; il atteint la valeur maximale de saturation I_{DSS} . Le transistor fonctionne donc comme une source de courant ; c'est un élément fondamental en conception de circuit intégré où l'on travaille beaucoup à partir du concept de miroir de courant.

III.5 Les caractéristiques d'un OTFT

III.5.1 Caractéristique de transfert

Elle est définie comme la représentation des variations de I_{DS} en fonction de V_{GS} pour une tension V_{DS} donnée. La figure V.21 en est une illustration [203]. L'isolant est du PVP (Poly-Vinyl-Phénol), et la grille de l'ITO (Indium Tin Oxyde).

La tension de bandes plates est, compte tenu du tableau (IV.1), pratiquement nulle. Cette courbe ne diffère pas sensiblement de celle du transistor $[CH]_x$ de la figure II.4 (représentée, elle, en \log_{10}).

On vérifie bien tout l'intérêt qui existe à travailler en régime d'accumulation. Le paramètre qui caractérise la caractéristique est la pente de la courbe, appelée transconductance,

$$g_m = \left. \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} \right|_{V_{DS}} \quad (\text{V.41})$$

- **En régime linéaire :** $g_m = 2K\gamma V_{DS}$ ne dépend pas de V_{GS}
- **En régime de saturation :** $g_m = 2K\gamma(V_{GS} - V_{FBp}) = 2K\gamma V_{DS}]_{sat}$ est une fonction linéaire de V_{GS} et indépendante de V_{DS} .

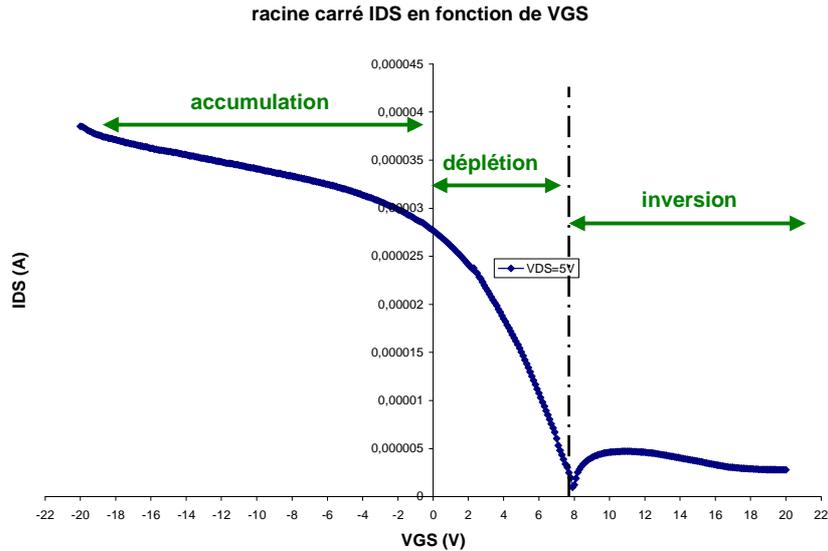


Figure V.21: Caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ à $V_{DS} = -5$ V, faisant clairement apparaître les trois régimes de fonctionnement : accumulation, déplétion, inversion. Le régime de saturation est à peine amorcée à $V_{GS} = -20$ V ; il est caractérisé, dans cette représentation en racine carrée par une pente constante égale à $2K\gamma$.

III.5.2 Caractéristique de sortie

Par définition, elle représente le courant I_{DS} en fonction de V_{DS} à V_{GS} donné (fig. V.22). Le paramètre de description dans ce réseau, dit de sortie, est la pente de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{DS})$, appelée la conductance :

$$g_{ds} = \left. \frac{dI_{DS}}{dV_{DS}} \right|_{V_{GS}} \quad (\text{V.42})$$

D'autre part, I_{DS} représente le courant de sortie du transistor, et V_{DS} la tension à ses bornes de sortie, entre drain et source, de sorte que la quantité :

$$r_{ds} = \frac{1}{g_{ds}} = \left. \frac{dV_{DS}}{dI_{DS}} \right|_{V_{GS}} \quad (\text{V.43})$$

représente la résistance du canal, ou encore la résistance de sortie du transistor en petits signaux.

Le lieu géométrique des points où $V_{DS} = V_{DS}]_{\text{sat}}$ est donné d'après (V.40) et (V.39) par la courbe d'équation:

$$I_{DS} = K\gamma V_{DS}^2$$

La courbe résultante est illustrée sur la figure V.22 par la parabole noire en tirets – double points.

- En régime linéaire, la conductance, calculée à partir de (V.43) et (V.38) vaut :

$$g_{ds} = 2K\gamma [V_{GS} - V_{FB} - V_{DS}] \quad (\text{V.44})$$

Aux petites valeurs de V_{DS} , telles que $V_{DS} \ll V_{GS}$, alors :

$$g_{ds} = 2K\gamma (V_{GS} - V_{FB}) \quad (\text{V.45})$$

est constante. C'est ce qui est retenu comme étant le vrai régime linéaire.

- En régime de saturation, conformément à (V.40) implique une transconductance nulle, montrant que le transistor fonctionne en source de courant.

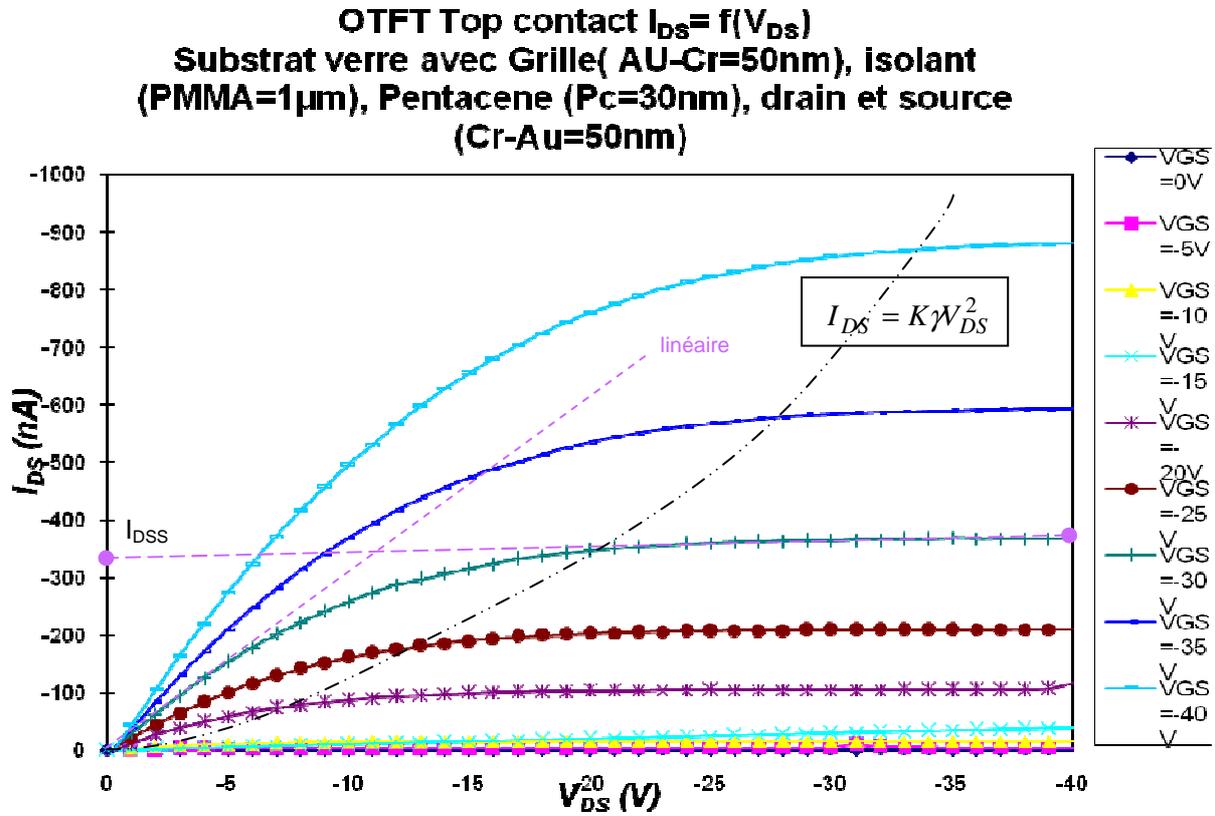


Figure V.22 : réseau de caractéristiques de sortie pour un OTFT au pentacène (30 nm), avec isolant en PMMA, et grille ITO-NiO. $w=1900\mu\text{m}$, $L=200\mu\text{m}$. Source et drain en Cr-Au [204]. La tension de bandes plates est pratiquement nulle, et selon (V.38), $I_{DS} \neq 0$ pour $V_{GS}=0$ [204].

III.5.3 Le courant total I_T et l'optimisation du transistor

Le courant I_{DS} déterminé précédemment est le courant des porteurs accumulés dans le canal, induits par l'action de la tension de grille V_{GS} .

S'y superpose le courant ohmique I_{Ω} examiné au chapitre IV dans le cadre de l'étude, au paragraphe V.2, de la structure MIM (Source-semiconducteur-Drain) polarisée par V_{DS} . Ce courant peut être approximé de la façon suivante. I_{Ω} peut s'écrire sous la forme :

$$I_{\Omega} = j_{\Omega} S$$

où on écrira : $j_{\Omega} = \sigma_{\Omega} \mathcal{E}$ avec : $\mathcal{E} = \frac{|V_{DS}|}{L}$

et $S = wt_s$, t_s représentant l'épaisseur du semiconducteur. Il en résulte que :

$$I_{\Omega} = \sigma_{\Omega} wt_s \frac{|V_{DS}|}{L} \quad (V.46)$$

où σ_{Ω} représente la conductivité électrique selon un des modes définis au §.IV du chapitre III. Au total :

$$I_T = I_{DS} + I_{\Omega} \quad (V.47)$$

En régime de saturation :

$$I_T = K\gamma(V_{GS} - V_{FBp})^2 + \sigma_{\Omega}wt_s \frac{|V_{DS}|}{L} \quad (V.48)$$

L'optimisation du transistor conduit à rendre le courant contrôlé par la tension de grille V_{GS} , c'est-à-dire I_{DS} , grand devant I_{Ω} . Soit :

$$\frac{K\gamma(V_{GS} - V_{FBp})^2}{\sigma_{\Omega}wt_s \frac{|V_{DS}|}{L}} \gg 1 \quad (V.49)$$

Compte tenu que : $I_{\Omega} = \sigma_{\Omega}wt_s \frac{|V_{DS}|}{L}$

avec : $\sigma_{\Omega} = q\mu_{pB}p_B$, quand il est possible de définir une mobilité sous cette forme d'écriture (ce qui n'est pas toujours possible pour certains modes de transport)

$$\gamma = \frac{w}{L}$$

$$C_i = \frac{\epsilon}{t_i}$$

$$K = \frac{\mu_p C_i}{2} \quad \text{où } \mu_p = \mu_{pind} \text{ est la mobilité des trous induits par } V_{GS} \text{ dans le canal}$$

le courant ohmique I_{Ω} s'exprime sous la forme : $I_{\Omega} = q\mu_{pB}p_Bwt_s \frac{|V_{DS}|}{L} = \gamma q\mu_{pB}t_s |V_{DS}| \quad (V.50)$

Dans ces conditions (V.49) devient : $\frac{\mu_p \epsilon (V_{GS} - V_{FBp})^2}{2\sigma_{\Omega}t_i t_s |V_{DS}|} \gg 1 \quad (V.49')$

Cette relation signifie que, pour un V_{GS} donné, il est nécessaire que :

- μ_{pind} soit le plus grand possible
- σ_{Ω} ait une valeur faible
- t_i et t_s correspondent à la valeur minimale que la technologie permet
- $|V_{DS}|$ soit au minimum de sa valeur possible, c'est-à-dire juste à $V_{DS}]_{sat} = V_{GS} - V_{FBp}$

auquel cas, le rapport (V.49') devient : $\frac{\mu_p \epsilon |V_{GS} - V_{FBp}|}{2\sigma_{\Omega}t_i t_s} \gg 1 \quad (V.51)$

En introduisant la mobilité (lorsque c'est possible) dans l'expression de σ_{Ω} sous la forme :

$$\sigma_{\Omega} = qp_B \mu_{pB}$$

où μ_{pB} est la mobilité des trous dans la masse du semiconducteur ; elle est à distinguer très nettement de μ_p , la mobilité des trous dans le canal d'enrichissement.

La condition (V.51) précédente prend alors la forme :

$$\frac{\mu_p \epsilon |V_{GS} - V_{FBp}|}{2qp_B \mu_{pB} t_i t_s} \gg 1 \quad (V.52)$$

Le semiconducteur devrait théoriquement être le moins bon conducteur possible pour que le produit $p_B \mu_{pB}$ soit le plus petit possible. Bien entendu, cela n'a pas de sens, parce que dans ces

conditions la concentration p en trous dans le canal ne serait pas suffisante. Le rapport critique est : $\frac{\mu_p}{\mu_{pB}}$ qui doit être le plus élevé possible.

Un paramètre fondamental expérimental pour caractériser cela est le rapport dit :

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = \frac{I_T(V_{GS}, V_{DS})}{I_T(V_{GS} = 0, V_{DS})} = \frac{I_T}{I_{\Omega}} = 1 + \frac{I_{DS}}{I_{\Omega}}$$

Il mesure l'incidence de I_{Ω} sur le courant de drain. En général, le courant de drain est pris à saturation par convention. Pour un bon composant la règle du dixième de l'électronique imposera donc :

$$\boxed{\frac{I_{on}}{I_{off}} = 1 + \frac{I_{DSS}}{I_{\Omega}} \geq 10} \quad (V.53)$$

III.5.4 Les mobilités des trous dans le canal

Pour un transistor organique, on peut introduire deux types de mobilité :

1. *La mobilité à saturation* : c'est la plus classiquement produite, parce que la plus aisée à atteindre. Sa mesure consiste, à partir de la valeur de I_{DSS} , d'en déduire celle du paramètre de technologie $K = \frac{\mu_p C_i}{2}$. Connaissant C_i , la valeur de $\mu_p|_{sat}$ se calcule facilement.
2. *La mobilité en régime linéaire* : de l'expression de g_{ds} en régime linéaire (V.45), et de sa mesure, par celle de la pente de la caractéristique de sortie, on déduit la valeur correspondante du paramètre de technologie K, et par suite celle de la mobilité résultante $\mu_p|_{lin}$.

La mobilité à saturation est toujours plus élevée qu'en régime linéaire.

Pour un électronicien, habitué à fréquenter les transistors MOS, ce résultat paraît curieux. En effet, dans ce dernier cas, la mobilité des électrons à l'interface diélectrique - canal est toujours plus faible qu'à l'intérieur du canal. D'où l'introduction de la notion de mobilité effective μ_{eff} , qui est une sorte de moyenne à travers l'épaisseur du canal. Elle est toujours plus petite que la mobilité dans la masse du semiconducteur, puisque existe une contribution de la mobilité de surface.

La notion de mobilité sous le seuil, dont il est quelquefois fait état dans la filière silicium MOS, n'a pas de sens ici. Ou, si elle a un sens, il est différent de celui invoqué pour un MOS, qui travaille normalement en inversion. Dans ce dernier cas, la conduction sous le seuil est attribuée aux courants de fuite. Dans le cas d'un OTFT, il peut exister également des courants de fuite. Cependant un autre phénomène peut être à l'origine de cette conduction. En effet, les valeurs de V_{GS} sous la tension de bandes plates ne servent qu'à combler la courbure de bandes due à φ_{MS} et surtout aux états d'interface Q_f , qui peuvent être en densité élevée. Le canal par accumulation n'étant pas encore formé. Si les procédés mis en œuvre pour la fabrication du transistor ont maltraité, notamment au plan thermique, le diélectrique ou le semiconducteur, ou les deux, la contribution des Q_f est élevée, et le courant de drain a du mal à croître quant V_{DS} augmente. Les porteurs sont en effet piégés par les états Q_f . La conduction et la mobilité, si on peut parler de mobilité, sont faibles. On en rencontrera le cas au cours du chapitre suivant (fig.VI.28).

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE FABRICATION ET CARACTERISATION DE TRANSISTORS ORGANIQUES TRANSPARENTS

Nous avons présenté la modélisation du fonctionnement des transistors organiques. Nous nous proposons maintenant d'aborder la partie purement expérimentale, la fabrication de transistors transparents, compte tenu des informations apportées par la partie précédente. Nous présenterons aussi les caractérisations qui permettent d'accéder, d'une part aux propriétés des matériaux utilisés, et d'autre part aux caractéristiques électriques des transistors.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il nous paraît bon de bien fixer l'objectif expérimental. Nous nous plaçons ici dans le cadre de l'électronique transparente et souhaitons montrer que, dans ce cadre, il est possible de fabriquer des transistors organiques présentant des caractéristiques électriques équivalentes à celles obtenues dans le cadre moins contraignant et plus classique du test et de l'amélioration des semi-conducteurs organiques. Comme nous l'avons déjà dit, ces tests sont généralement réalisés sur des plaquettes de silicium fortement dopé qui sert de contact de grille du transistor. Dans ce cas, seul le semi-conducteur est organique et l'expérimentateur s'affranchit ainsi de tous les problèmes liés à la fragilité thermique, aux forts coefficients de dilatation thermique, rencontrés avec les matériaux plastiques. Par contre, l'utilisation de matières plastiques, comme substrat, autorise la transparence du dispositif ainsi qu'une flexibilité mécanique importante.

D'autre part, compte tenu que la filière organique n'a de chances d'aboutir que si elle est à même de produire des dispositifs uniquement dans des conditions de bas coût, les procédés mis en œuvre dans ce chapitre entrent dans le cadre de valorisation de cette filière. On veut dire par là que :

- il n'est jamais fait usage de la salle blanche ; les manipulations sont effectuées en boîte à gants, ou à l'air libre,
- les procédés de dépôt des couches sont peut-être coûteux dans leur fonctionnement ; dans notre cas seuls des procédés physiques par voie sèche sont utilisés.

I - LES MATERIAUX UTILISES ET LES CONDITIONS DE DEPOT

Nous présentons ici les différents matériaux entrant dans la fabrication des transistors que nous avons réalisés. Les structures de transistor retenues sont les structures classiques

bottom-contact et *top-contact* présentées au chapitre III. Dans le cadre d'une électronique transparente nous reprecisons sur la figure VI.1 la structure *botom-contact* au pentacène que nous avons réalisée et caractérisée, en précisant les différents matériaux constituants du transistor.

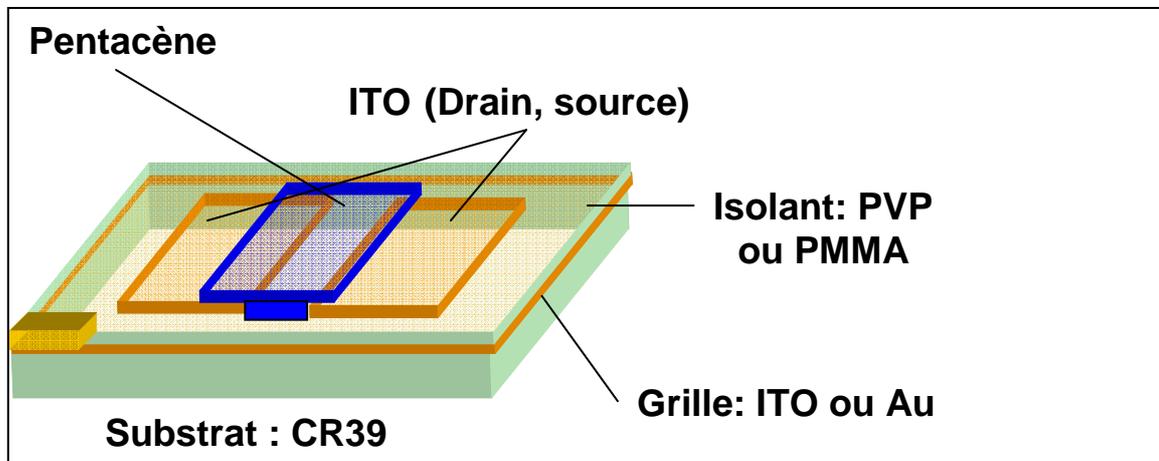


Figure [VI-1] : matériaux en structure *bottom-contact* des transistors réalisés et testés

I-1-Le substrat CR 39

Le poly [diéthylène glycol bis (allyl carbonate)], plus connu sous le nom de CR 39, apparaît dans les années 40. Mis au point par la société américaine PPG, c'est la 39^{ème} formule d'une série intitulée « Columbia Resin » [205]. C'est de là que vient son nom [205]. C'est pratiquement un polycarbonate, fabriqué par polymérisation d'une résine thermodurcissable. Il est possible de greffer un grand nombre de radicaux au cours de la polymérisation. Dans le CR39 que nous avons utilisé, fourni par la société ESSILOR Int., c'est un groupe formiate qui est introduit.

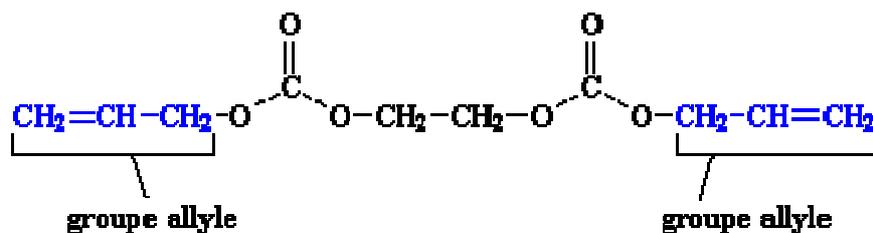


Figure [VI-2] : formule semi-développée du monomère du CR39.

Le CR 39 est un polymère réticulé, ce qui signifie que certaines de ses chaînes sont reliées entre elles. Cette caractéristique contribue à sa résistance chimique ; il n'existe pas de solvant du CR39. C'est aussi un matériau très résistant aux chocs, il a été utilisé en ophtalmologie du fait de sa résistance mécanique et de sa transmission excellente sur l'ensemble du visible comme l'atteste le spectre UV –visible de la figure VI-3. La transmission est constante et supérieure à 90% pour les longueurs d'ondes entre 400 et 800nm. En revanche il est bon de savoir que sa température de décomposition est seulement de 149°C, sans passer par l'état vitreux, ce qui limite les recuits.

Pour éviter des pollutions aux futures interfaces, les disques de CR39 sont nettoyés avant utilisation selon le protocole suivant :

- pré lavage eau savonneuse

- lavage à l'éthanol en bain ultra son pendant au moins 10min
- rinçage à l'eau distillée
- séchage sous flux d'azote.

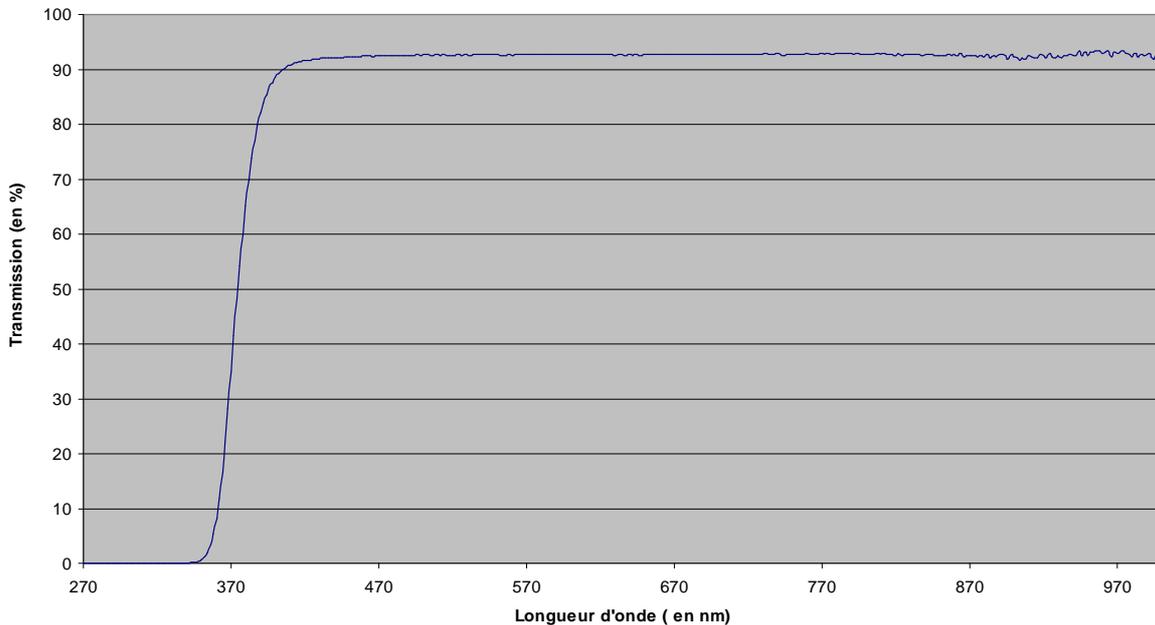


Figure VI.3 : spectre UV-visible d'une plaquette de CR39 de 1,6mm d'épaisseur

I.2-Les matériaux conducteurs

La réalisation des électrodes nécessite la mise en œuvre de matériaux qui présentent une faible résistivité. Deux matériaux ont été utilisés : l'or, et l'ITO. L'objectif est de choisir un matériau alliant une conductivité satisfaisante à une transparence la meilleure possible. Les études détaillées dans les paragraphes qui suivent, expliquent le choix de l'ITO.

I.2.1 L'or

L'or est un métal inoxydable, ses atomes sont organisés selon une structure dite cubique à face centrée. Cette structure a son importance vis-à-vis du dépôt du semi conducteur (cf chapitres I et IV). Nous rappelons que le travail de sortie de l'or est d'environ 5,1 eV et est donc très convenable à l'injection de trous dans le pentacène. Pour des raisons pratiques, il faut savoir que son point de fusion se situe à 1064°C. Deux méthodes de dépôt sont possibles : l'évaporation thermique et la pulvérisation magnétron continue.

L'or, déposé par ces techniques, est souvent utilisé pour obtenir des électrodes en microélectronique, car c'est un excellent conducteur. Sa résistivité est $2,4 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$. Les métaux ayant une résistivité plus faible sont l'argent et le cuivre, pour lesquels elle vaut $1,6 \cdot 10^{-8}$ et $1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ respectivement, mais ces matériaux sont sensibles à l'oxydation et présentent un travail de sortie plus petit. De façon évidente, l'inconvénient majeur est le manque de transparence. Il est bien connu que même en couches très minces, l'or absorbe significativement dans le rouge. Les transistors, avec des contacts à base d'or, seront ici présentés uniquement à titre de comparaison, du point de vue des caractéristiques électriques.

La technique retenue, pour la croissance des couches d'or, est la pulvérisation magnétron. Par la technique d'évaporation thermique nous avons constaté une forte diffusion des atomes d'or. Ce phénomène bien connu dans les matériaux organiques [206] peut être

limité en refroidissant le porte substrat ; nous avons préféré utiliser la pulvérisation magnétron avec une puissance plasma la plus faible possible (20W).

I.2.2 L'ITO

L'ITO, oxyde d'étain dopé à l'indium, a pour formule stoechiométrique $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$. Il a été jusqu'alors le matériau utilisé comme anode dans les dispositifs électroluminescents et photovoltaïques organiques [207] du fait de sa transparence dans le domaine visible (80%) et de sa conductivité significative ($>1000 \text{ S/cm}$). Toutefois les propriétés finales des couches d'ITO dépendent fortement de la technique de dépôt, de leurs conditions de dépôts et des éventuels recuits auxquels elles sont soumises. La technique la plus largement mise en œuvre est la pulvérisation, soit magnétron, soit par faisceau d'ion (IBS) d'une cible d'ITO. Pour ces techniques sous vide, les propriétés optiques et électriques dépendent fortement des nombreux paramètres de dépôts tels que la température du substrat, l'atmosphère résiduelle et en particulier le taux d'oxygène, l'énergie des atomes pulvérisés ... L'étude des propriétés des couches d'ITO, obtenues au laboratoire par IBS, a été effectuée par Wassim Ramal lors de sa thèse [207]. Le dépôt d'ITO par pulvérisation continue sur un substrat de CR39 fera l'objet du paragraphe II de ce chapitre.

En règle générale, on peut déjà dire que l'ITO est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n. Les lacunes d'oxygène et le dopage en étain sont à l'origine de cette dégénérescence [208, 209]. Sn^{4+} remplace In^{3+} . Il a cependant un large gap optique entre 3,5 à 4,3 eV qui autorise la transparence. Le travail de sortie de l'ITO est voisin de 4,7eV ; il dépend évidemment de la technique de dépôt, mais aussi du substrat et de l'état de surface de ce même substrat.

Dans notre cas deux cibles ont été utilisées : pour les dépôts par IBS (Ion beam Sputtering) la composition était 95% In_2O_3 - 5% SnO_2 , et pour les dépôts par pulvérisation magnétron continue : 90% In_2O_3 - 10% SnO_2 . Pour stopper immédiatement toutes conjectures, précisons qu'il n'a pas été possible de mener une étude comparative entre les deux cibles ; en effet, malheureusement, les dimensions des portes cibles des deux installations de dépôt ne sont pas compatibles. Pour les dépôts effectués par la technique IBS sur substrat de CR39, nous avons utilisé les paramètres optimisés par Wassim Ramal [207] (tableau VI.1). La transparence de l'ensemble ITO/CR39 est d'environ 75% sur l'ensemble du spectre visible (figure VI.4). La conductivité mesurée par la technique des quatre pointes en ligne est de 700 S/cm pour des couches de 100nm. La vitesse de dépôt est seulement de 1nm/min, ce qui laisse à comprendre l'utilisation de la pulvérisation magnétron dès qu'elle est possible, puisqu'elle autorise des vitesses de dépôt beaucoup plus élevées.

Cible	Diamètre 100mm, In_2O_3 95%, SnO_2 5%
Ions de Pulvérisation	Argon
Tension d'accélération des ions	6 keV
Densité de courant du faisceau	1mA/cm ²
Vitesse de dépôt	1nm/min
Débit d'oxygène gazeux	1 cm ³ /min
Espacement cible substrat	6cm
Angle faisceau/normale à la cible	45°
Angle normale cible/normale substrat	60°
Pression dans l'enceinte	3.10 ⁻³ Pa

Tableau IV.1 : Paramètres des dépôts d'ITO par IBS sur CR39

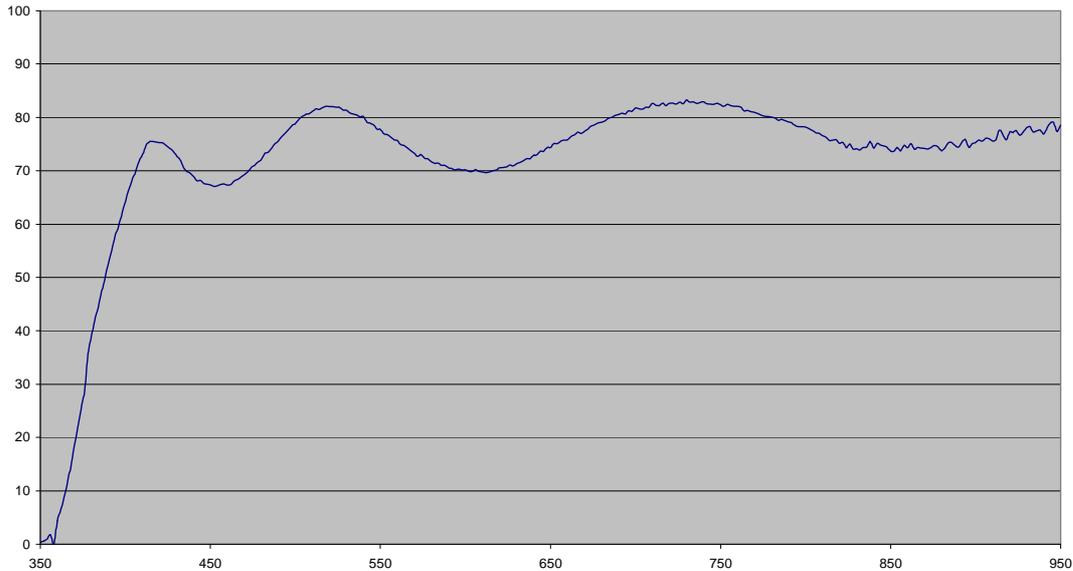


Figure VI.4 : transmission optique d'une couche d'ITO de 100 nm déposée par IBS sur CR39

I.3. Le semi-conducteur

Le semiconducteur organique utilisé est le pentacène fourni par la société Sigma-Aldrich, dont la référence exacte est EC 205-193-7. Une pureté de seulement 97% est garantie pour cette référence. Ce pentacène, sous forme de poudre, est non fonctionnalisé et il se dépose uniquement par évaporation thermique.

Les propriétés des semi-conducteurs organiques et surtout du pentacène ont déjà fait l'objet d'une présentation conséquente dans les chapitres I et II. Nous nous contenterons ici de quelques résultats expérimentaux sur le pentacène en terme de transparence et de topologie. Il faut déjà savoir que le pentacène déposé sur nos isolants ne contient pas suffisamment de porteurs de charges pour que sa conductivité soit mesurable par une technique classique de type quatre pointes. Les essais que nous avons faits sur des couches relativement épaisses ont été infructueux et démontrent que la conductivité est inférieure à 10^{-12} S/cm. Cela confirme, s'il était nécessaire, que intrinsèquement le pentacène se comporte comme un isolant.

Le processus de croissance du pentacène sur une surface diélectrique a été étudié par, de nombreux laboratoires [210-212]. Selon les paramètres de dépôt et la nature du substrat, la structure du film de pentacène peut être monocristalline, poly cristalline ou amorphe. De ces études, il ressort que les paramètres importants sont :

- le taux d'évaporation ou la vitesse de dépôt,
- l'énergie des molécules de pentacène lorsqu'elles atteignent le substrat, c'est-à-dire soit la température du substrat soit la distance entre la source d'évaporation et le substrat, soit les deux,
- la pureté de la matière première,
- les propriétés de la surface du diélectrique.

Le but pour nous est de former des couches présentant une cristallinité significative. A partir des résultats de la littérature et des possibilités de nos installations, les paramètres de dépôt des couches minces de pentacène sur CR39 sont les suivantes :

- pression dans l'enceinte : 10^{-5} Pa,
- vitesse de dépôt : 0,1 nm/mn,
- température du substrat : 20°C
- distance nacelle substrat : 27cm

- le pentacène est évaporé dans sa forme commerciale (pas de purification)

A partir de la figure VI.5 représentant l'image AFM de la surface du pentacène, on constate que, dans ces conditions, la croissance du pentacène ne se fait pas couche par couche. Il se produit une configuration pyramidale formée de terrasses dont la hauteur est identique à celle de la cellule cristalline du pentacène de Campbell (chap.I): 1,5nm. La base des terrasses, où on trouvera le canal du transistor, est d'environ 0,5µm. Pour une bonne mobilité, il est préférable de minimiser la concentration en joints de grain [212]. Brinkmann a montré [210] qu'à ce niveau des améliorations sont possibles : en diminuant la vitesse de croissance des premières couches cristallines (0,1nm/min) et en maintenant le substrat à une température de 65°C. Le but de ce travail étant de montrer la faisabilité d'une électronique transparente et pas d'optimiser le dépôt du semi conducteur nous nous sommes contenté des possibilités de notre évaporateur. Ainsi nous avons obtenu le spectre expérimental en absorption de la figure VI.6 d'une couche de 40nm, déposée sur du CR39. Nous pouvons en déduire le gap du pentacène de 1,85eV, comme exposé au chapitre I.

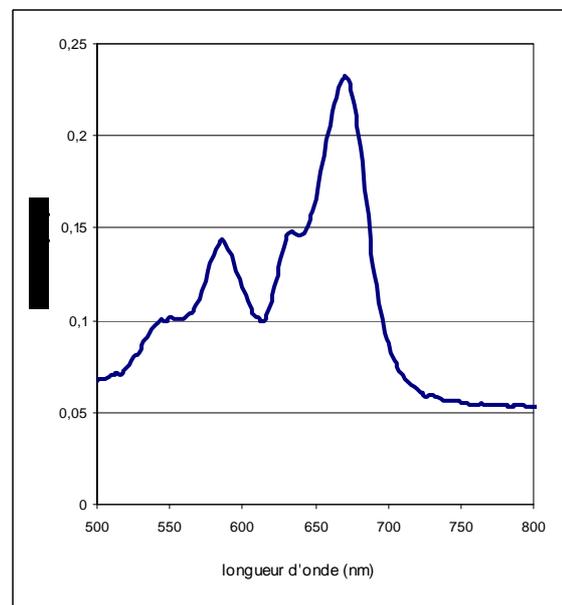
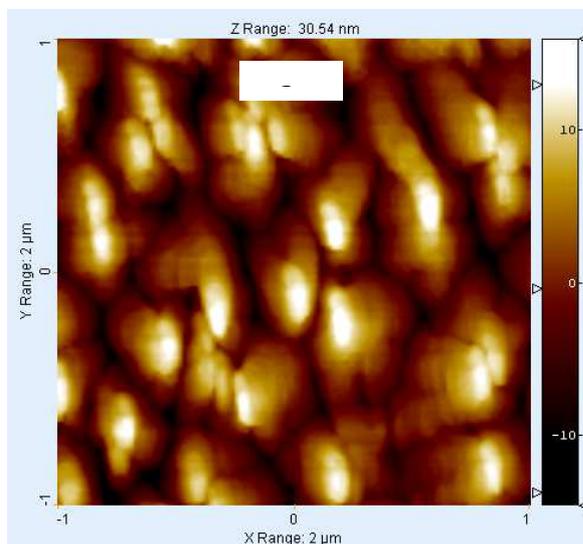


Figure VI.5 : Image AFM d'un film de pentacène de 40 nm d'épaisseur. déposé

Figure VI.6 : Spectre d'un film de pentacène d'épaisseur 40 nm, déposé sur du CR39

I.4 Les matériaux isolants

La plupart des isolants organiques sont transparents. Le choix, pour notre application, est donc loin d'être limité. Nous avons cependant testé seulement deux isolants couramment utilisés dans la fabrication des transistors organiques : le PVP poly-(4-vinylphénol) [213] et le PMMA [214]. Ils seront étendus à la tournette.

I.4.1 Le poly-(4-vinylphénol), PVP

Le PVP est un polymère transparent en couches minces. Il est soluble dans le THF, (Tétra Hydro Furane), le dioxane et les alcools légers (méthanol, isopropanol, éthanol...). Nous avons utilisé l'isopropanol. L'origine commerciale du PVP mis en œuvre est la société Polysciences Inc. ; son poids moléculaire est compris entre 700 et 1500 Da.

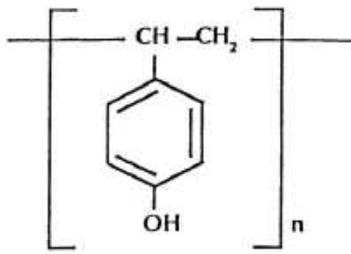
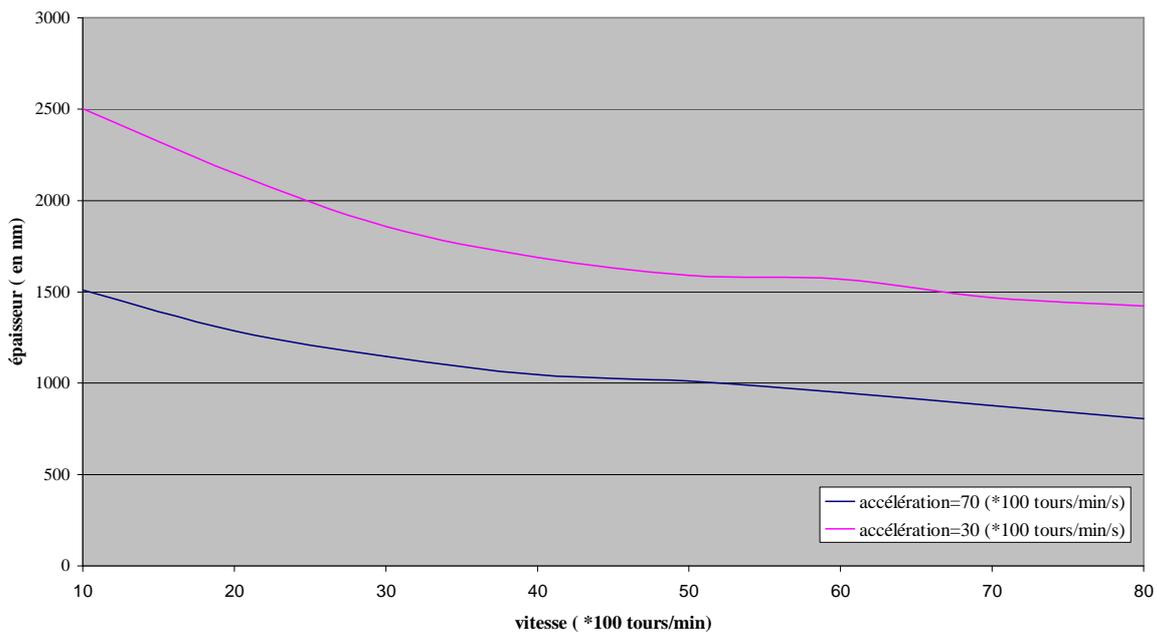


Figure VI.7 : formule semi-developpée du PVP.

A partir des données du fabricant, on sait que : sa densité est de $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$, son point de fusion se situe à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa permittivité relative est de 3,6.

Le PVP est vendu sous forme de poudre. Il doit donc être dilué pour pouvoir être déposé par spin coating. Comme nous le verrons plus tard des épaisseurs de $1\mu\text{m}$ sont souvent nécessaires au bon fonctionnement des transistors. A cette fin, le PVP est dilué à raison de 5g pour 40mL de solvant. Des courbes d'étalonnage en fonction des paramètres d'utilisation de la tournette ont été tracées (fig. VI.8). Pour extraire correctement le solvant des couches de PVP, il est systématiquement procédé à un recuit pendant 1h à la température de 80°C .



FigureVI.8 : Courbe d'étalonnage de l'épaisseur du PVP sur CR39 (2,5 g de PVP/20 ml de solvant)

I.4.2 Le PMMA

Le PMMA, polyméthylméthacrylate est fabriqué par polymérisation radicalaire de son monomère, le méthacrylate de méthyle.

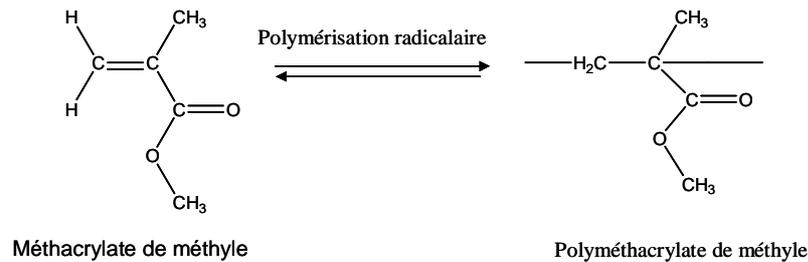


Figure [VI-9] : formation du PMMA par polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle.

Le PMMA est un thermoplastique transparent, il est parfois utilisé pour remplacer le verre. Son indice optique varie entre 1,46 et 1,51. La température de transition vitreuse est de 105°C. La largeur de sa bande interdite est de 5,5 eV (cf. chap.I, fig. I.5 pour sa structure de bandes).

Deux formes de PMMA commercial ont été testées. La première fut l'Elvacite 2008 vendu par la société Dupont, mais seule la seconde forme, fournie par la société Microchem sous la dénomination 950PMMA C7, a permis de fabriquer des transistors. Son poids moléculaire est de 950 kDa et sa permittivité diélectrique est de 2,6 d'après le fabricant. Ce PMMA est vendu dissous dans le chlorobenzène pour former facilement par « spin coating » des couches de 1µm d'épaisseur (fig. VI.10) après un recuit de 30mn à 170°C. Ce dernier point va évidemment impliquer des difficultés pour maintenir l'intégrité des substrats organiques qui ne supportent pas des températures élevées. La température de transition vitreuse du CR39 est par exemple de seulement 149°C.

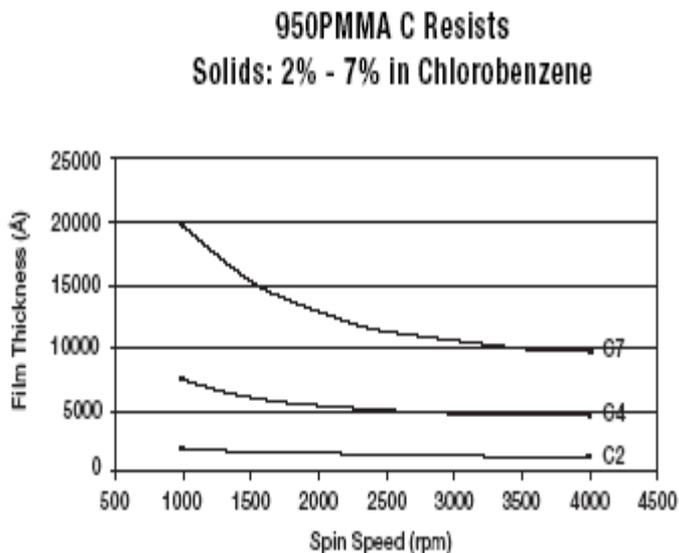


Figure VI.10 : Courbes d'étalonnage (épaisseur du film en fonction de la vitesse de la tournette) pour le PMMA (950PMMA C7) produites sur le site du revendeur.

II- Etude des couches d'ITO déposées par pulvérisation magnétron continue

Dans le but d'obtenir des électrodes transparentes dans un temps compatible avec des conditions de production, nous avons mis en œuvre la technique de pulvérisation magnétron continue. Le dépôt de couches d'ITO sur des substrats de CR39, et, à titre de comparaison, sur des substrats de verre, a été étudié. A partir de la figure VI.11 il est possible de rapidement expliquer le principe de la pulvérisation continue. Quand la pression dans l'enceinte est voisine de 0,1Pa et que la différence de potentiel entre les électrodes est supérieure à quelques

centaines de volts (400V), le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel et l'établissement d'un plasma dans lequel les électrons sont attirés par l'anode et les ions par la cible (établissement d'un courant). L'ionisation est particulièrement intense à proximité de la cible où règne un champ magnétique. Dans cette zone la trajectoire des électrons est cycloïdale et la quantité de molécules du gaz résiduel ionisé par collision est importante. La conséquence est une augmentation de la densité de courant sur la cathode. De grands taux de pulvérisation peuvent être ainsi obtenus.

Les paramètres importants dans cette technique de dépôt, vis-à-vis des propriétés de L'ITO, sont :

- la puissance fournie par l'alimentation du plasma (elle sera souvent assimilée, par abus de langage, à la puissance du plasma dans la suite du manuscrit)
- le pourcentage en oxygène dans le gaz résiduel de l'enceinte à vide.

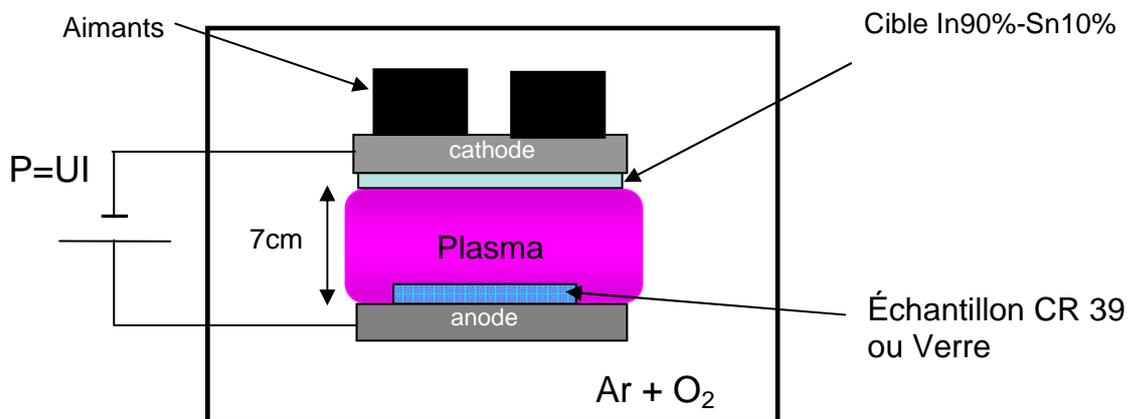


Figure VI.11 : Schéma d'une enceinte pour pulvérisation magnétron

Evidemment, d'autres paramètres sont à prendre en compte ; cependant ils ne font pas varier significativement les propriétés des couches d'ITO. Nous avons donc choisi de les maintenir constants, dans la mesure du possible. Nous donnons ici les principaux paramètres :

- Le vide dans l'enceinte avant introduction des gaz est de 10^{-5} Pa.
- La pression dans l'enceinte après introduction des gaz est de $4 \cdot 10^{-1}$ Pa.
- La cible en ITO compacté a une surface de 25cm^2 .
- Le débit en gaz argon introduit dans l'enceinte est de $8\text{cm}^3/\text{mn}$.
- La température du porte-substrat est maintenue constante par une circulation d'eau
- La distance entre la cible et l'échantillon (verre ou CR39) est de 7cm.
- Le champ magnétique est assuré par des aimants permanents.

A partir de ces nombreux paramètres, nous avons déposé des couches d'ITO d'épaisseur 300 nm, à plus ou moins 20nm. Pour cela nous avons bénéficié du fait que, pour une épaisseur donnée, la durée du dépôt est inversement proportionnelle à la puissance dissipée par l'alimentation. Sans entrer trop dans le détail, mais pour donner quand même une idée, à 20W le dépôt dure 27mn 30 et seulement 4mn 20 à 125W. Les dépôts d'ITO sont réalisés pour des puissances plasma comprises entre 20W et 125W ; pour des puissances inférieures à 20 W, il est difficile de maintenir le plasma, et pour des puissances supérieures à 125W, il se produit un phénomène de gravure.

II.1 Transmission optique des couches d'ITO sur CR39 en fonction de la puissance plasma.

L'objectif est de mesurer la transparence des dépôts d'ITO en fonction de la puissance du plasma. Au cours de cette étude, le flux en oxygène est de $0,8 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ce qui représente 10% du flux en argon, $8 \text{ cm}^3/\text{min}$. Dans un premier temps, sur l'anode, nous avons placé deux échantillons de CR39 et deux échantillons de verre. Pour chaque échantillon nous avons contrôlé l'épaisseur d'ITO déposée. Un spectromètre UV Visible SAFAS 200DES a été utilisé pour relever les spectres en transmission des empilements verre/ITO et CR39/ITO (fig VI.12).

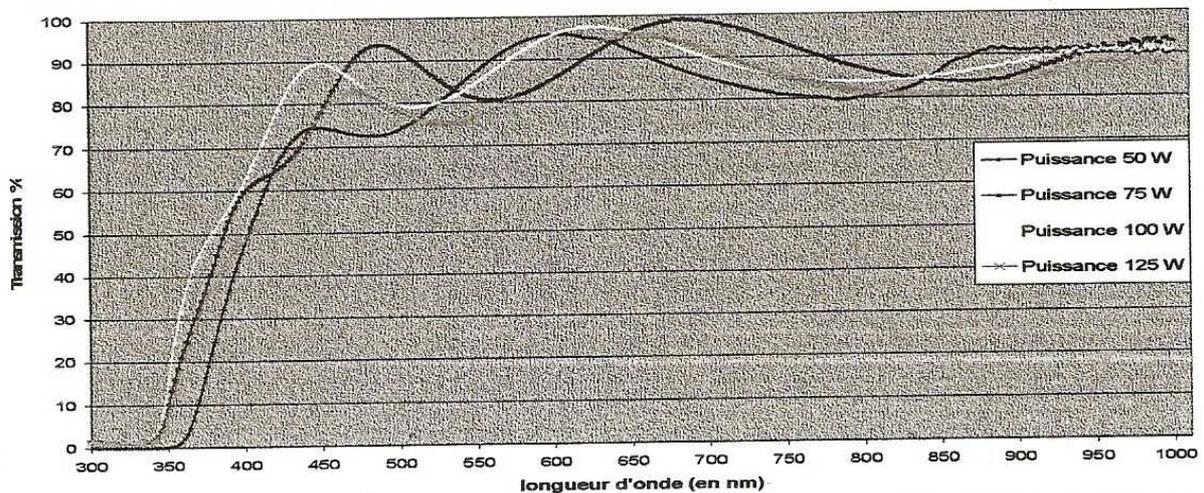


Figure VI.12: Spectres en transmission des films d'ITO, d'épaisseur 300 nm, sur CR39 obtenus pour différentes puissances.

Les interférences dans le domaine visible montrent une bonne homogénéité des couches d'ITO, mais on ne peut que difficilement déceler des différences significatives sur la transmission globale des couches. A des fins de comparaison, nous présenterons par la suite la valeur moyenne de la transmission sur le domaine du visible. Les transparences moyennes de l'empilement CR39/ITO sont supérieures à 80% et la meilleure transparence est obtenue pour une puissance de 75W (fig. VI.13).

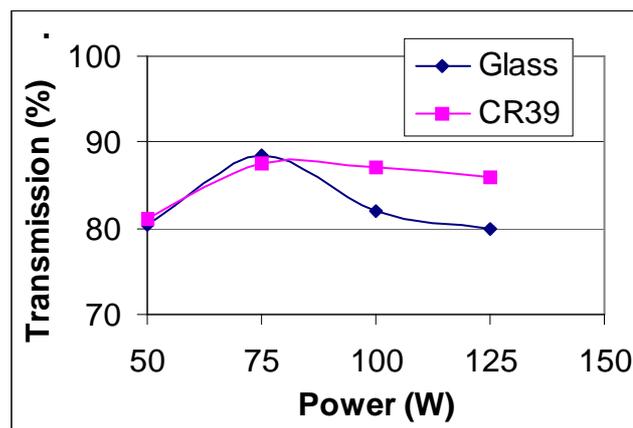


Figure VI.13 : Comparaison de la transmission optique moyenne d'un dépôt d'environ 300 nm d'ITO sur du verre et du CR39 en fonction de la puissance électrique fournie au plasma dans une atmosphère résiduelle, composé à 90% d'Ar et à 10% d'O₂.

Lors de ces dépôts, la température du substrat a été mesurée pour s'assurer que des phénomènes thermiques n'endommagent les substrats. Les températures maximales mesurées par thermocouple sont de l'ordre de 50°C ; le CR39 n'est pas endommagé thermiquement

dans sa masse. On ne peut rien dire sur l'interface CR39/ITO. Même si on remarque que la transparence du verre est légèrement inférieure à celle du CR39. La différence entre les mesures n'est pas très significative, surtout que le verre utilisé est moins transparent que le CR39. La transparence de l'ITO est manifestement indépendante du substrat.

II.2 Transmission optique de l'ITO en fonction du pourcentage d'oxygène.

Il est bien connu que la transparence de l'ITO, déposé par pulvérisation magnétron, dépend fortement de la quantité d'oxygène dans l'enceinte sous vide. La pompe secondaire utilisée n'accepte pas des pourcentages en gaz oxydants supérieurs à 20%. L'étude menée est réalisée avec 0%, 5%, 10%, 15% et 20% en volume d'oxygène dans l'argon. L'étude précédente ayant montré que la transmission est maximale pour une puissance de 75W, l'étude de l'influence de l'oxygène est menée pour 75W et 50W, à titre de comparaison.

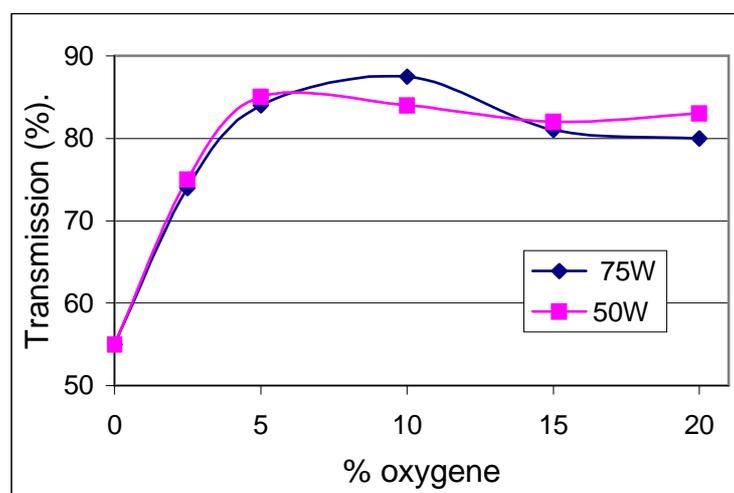


Figure VI.14 : Variation de la transmission optique suivant le pourcentage d'oxygène pour une puissance fournie de 50 et 75W (épaisseur d'ITO : 300 nm).

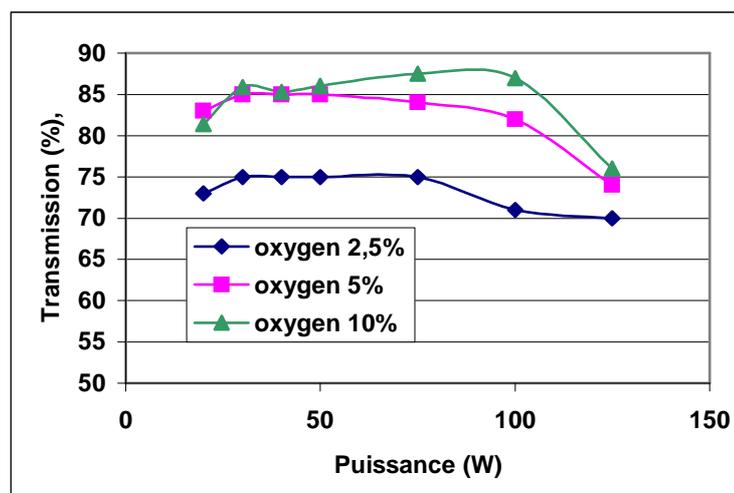


Figure VI.15 : Transmission optique d'une couche d'ITO d'épaisseur 300 nm déposée sur CR39, en fonction de la puissance dans le plasma, pour différents pourcentages d'oxygène.

D'après les courbes de la figure VI.14, la transparence des couches devient significative dès que le pourcentage en oxygène moléculaire, dans l'enceinte, est supérieur à 5%. Sans oxygène, la transmission se situe autour de 55% alors qu'en sa présence la transmission dépasse 80%. Cette variation de la transparence est liée aux atomes d'oxygène qui forment des oxydes métalliques avec les atomes d'étain et d'indium.

Les courbes représentées sur la figure VI.15 sont un résumé des deux études précédentes. Ici, seule la couche d'ITO est prise en compte (La transmission du substrat a été expérimentalement soustraite en prenant pour ligne de base la transmission du substrat de CR39). Cette dernière étude montre surtout que la transparence est très peu dépendante de la puissance fournie au plasma dans la gamme des puissances autorisées.

II.3 Mesure de la conductivité

II.3.1 Principe de la mesure

La conductivité des films minces est mesurée par la méthode des 4 pointes en ligne de Valdès. Les pointes appliquées sur le substrat sont régulièrement espacées, figure VI.16. Les pointes externes servent à injecter un courant, I . La différence de potentiel, V , est mesurée entre les pointes centrales. La conductivité, σ , est donnée par la formule :

$$\sigma = 0,22 \frac{I}{V} \cdot \frac{1}{e} \quad \text{Où } e \text{ est l'épaisseur du film}$$

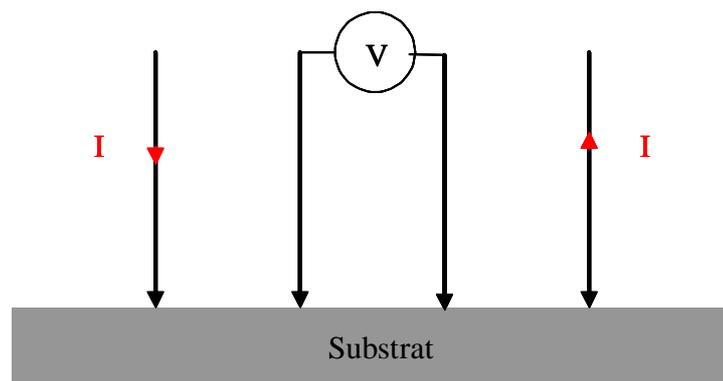


Figure VI.16 : Principe de la méthode des 4 pointes en ligne.

II.3.2. Conductivité de l'ITO

Sur les échantillons précédents nous avons systématiquement mesuré la conductivité. Comme précédemment nous commençons par une étude comparative entre les dépôts sur verre et sur CR39.

Sur les premiers échantillons, nous observons que la conductivité est toujours plus faible sur le CR39 que sur le verre (fig. VI.17). Cela conduit à envisager une dégradation de la surface du CR39 ou des phénomènes de diffusion dans le polymère à partir de l'interface avec l'ITO.

Si maintenant on effectue une étude sur l'ensemble de la gamme de puissance, le CR39 étant toujours le substrat, pour différents pourcentages en oxygène (fig. VI.18), on constate que, comme pour la transparence, les meilleures conductivités sont obtenues pour une puissance voisine de 75W. Pour des puissances inférieures à 50W les conductivités sont relativement constantes et de l'ordre de 800S/cm.

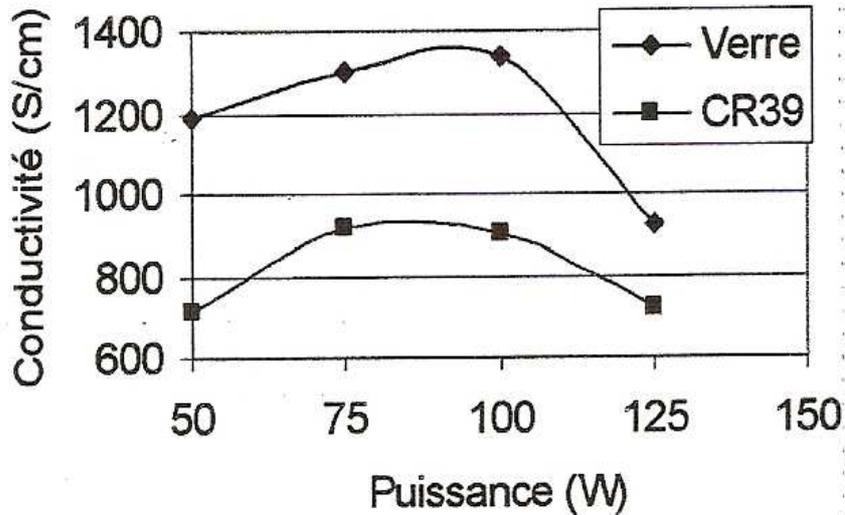


Figure VI.17 : Variations de la conductivité en fonction de la puissance plasma, d'un film d'ITO, d'épaisseur 300 nm, avec un taux en O₂ de 10%, sur substrat de verre et de CR39

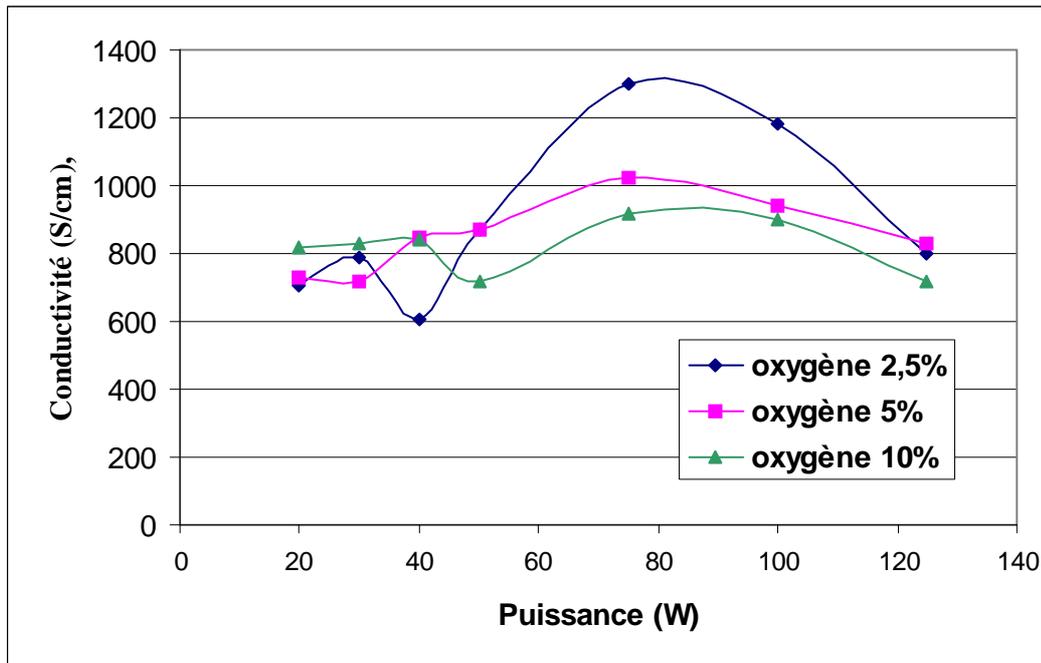


Figure VI.18 : Variations de la conductivité de l'ITO en fonction de la puissance pour différents taux d'oxygène (substrat CR39).

On constate que la conductivité a tendance à diminuer lorsque augmente la quantité d'oxygène dans l'enceinte. L'oxygène peut réagir avec la couche en cours de croissance sur le substrat et former de l'ITO saturé dans ce gaz. Ce phénomène se produit pour des pourcentages d'oxygène supérieurs à 10%, figure [IV-19].

Finalement les deux graphes (fig. VI. 15 et 19) donnent des indications précieuses sur le choix de la quantité d'oxygène qu'il faut introduire dans l'enceinte pour obtenir un ITO présentant les meilleures caractéristiques de transparence et de conductivité. Même si les résultats montrent la nécessité d'un compromis sur le pourcentage d'oxygène pour obtenir un film ayant à la fois une bonne transparence et une conductivité élevée. L'optimum se situe

pour une puissance de 75W à un taux d'oxygène 5 %. Dans ce cas la conductivité est voisine de 1000S/cm ce qui est suffisant pour établir des contacts électriques.

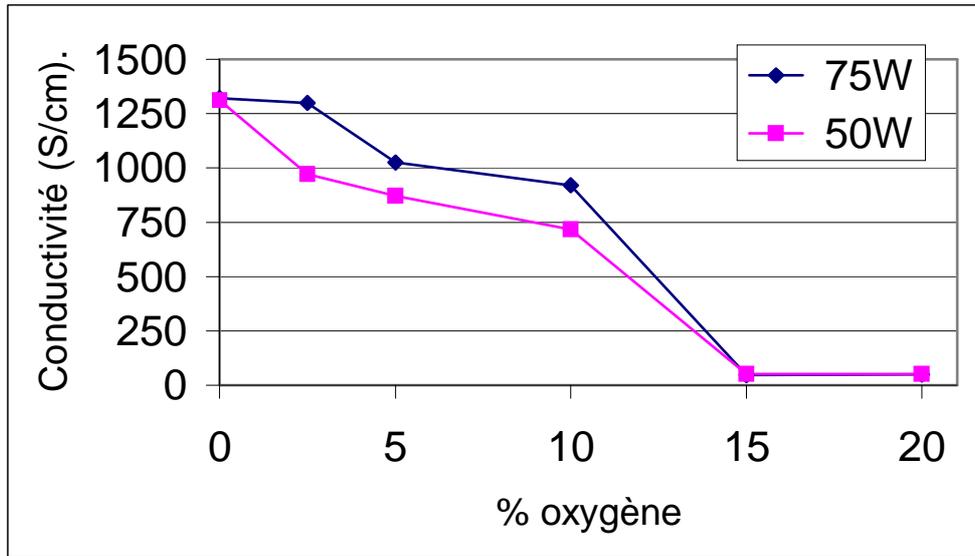


Figure VI.19 : Variations de la conductivité d'une couche de 300 nm d'ITO suivant le pourcentage d'oxygène pour des puissances de 50 et 75W (substrat CR39).

II.3 Analyse topologique

Les couches d'ITO vont être utilisées dans la fabrication de transistors transparents en tant qu'électrodes de grille, de source et de drain. Des défauts importants de rugosité, notamment au niveau de l'interface grille – diélectrique, peuvent engendrer une faible valeur de la mobilité des trous, voire des claquages par effet de pointe. Nous avons donc entrepris de contrôler par AFM la rugosité des couches d'ITO de conductivité 1000 S/cm (taux en oxygène 5%).

Nous avons constaté que la rugosité dépend essentiellement de la puissance plasma. Comme le montre la figure VI.20, la rugosité diminue quand la puissance augmente. Ce phénomène peut s'expliquer simplement à partir de l'énergie des atomes et molécules atteignant la surface de l'ITO lors de la croissance. A grande puissance les atomes sont plus mobiles qu'à faible puissance, et vont coalescer horizontalement, plutôt que d'effectuer une croissance colonaire.

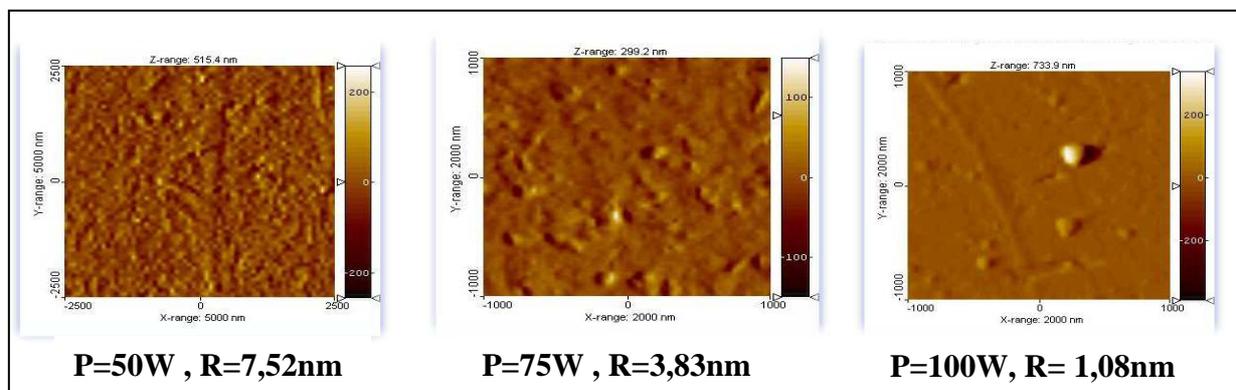


Figure VI.20 : Images AFM de la surface de l'ITO déposé sur CR39 suivant la puissance plasma. Pour chaque puissance est indiquée la rugosité R.

II.4 Caractère cristallin des films d'ITO.

Les couches d'ITO déposées à température ambiante sont amorphes. Nous avons donc entrepris de chauffer le porte - substrat pendant le dépôt, grâce à un thermocoax. Il est bien connu que le fait de chauffer le substrat entre 100 et 500°C [215] a pour influence de former des colonnes granulaires et des cristallites. Les couches gagnent en conductivité, en transmission, et en stabilité dans le temps. Dans notre cas nous avons porté le porte - substrat à la température de 120°C, puis procédé au dépôt. Malheureusement dans ce cas la couche d'ITO ne supporte pas les contraintes mécaniques auxquelles elle est soumise. La couche d'ITO tréssaille (fig. VI.21) dès que la chauffage est coupé, car le coefficient de dilatation thermique de l'ITO est bien inférieur à celui du CR39. Nous avons donc décidé de fabriquer des transistors avec de l'ITO amorphe.

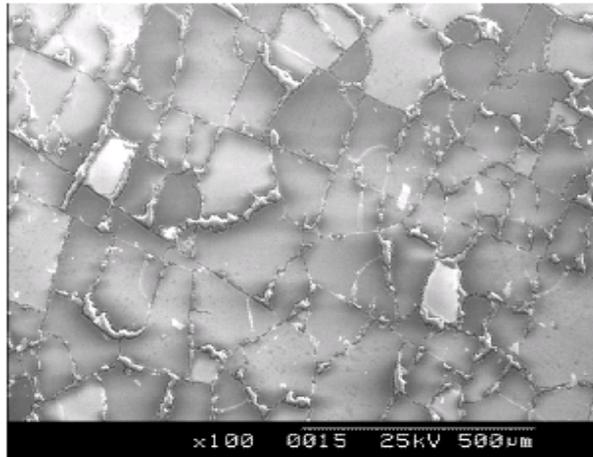


Figure VI.21 : Image par MEB de la surface d'une couche d'ITO quand le substrat est chauffé à 120°C au cours du dépôt.

III –Étude des capacités ITO/Isolant/ITO (MIM)

III.1 Mesures des capacités

Les premiers essais, de fabrication de transistors, n'ont pas été fructueux. Souvent, nous avons observé des courts-circuits entre le drain et la grille à travers le diélectrique. Si on se souvient de la géométrie des transistors organiques (chapitre III ou encore figure VI.1) l'épaisseur de la couche isolante doit être optimisée. Dans ce but, nous avons mené une étude sur la mesure de la capacité ITO/isolant/ITO (grille/isolant/drain) en fonction de l'épaisseur d'isolant. Cette étude doit effectivement permettre de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant pour que la grille et les électrodes de drain et de source ne soient pas court-circuitées. Une évaluation des interactions entre une couche d'ITO obtenue par pulvérisation et des polymères souvent prompts à se dégrader lorsqu'ils sont bombardés par des particules ou des atomes présentant une énergie, ou plutôt une température (kT) suffisante, a été menée.

Les dépôts sont effectués à travers des masques ouverts. Les capacités réalisées sont des carrés de 16 mm² de surface. Le même masque, à savoir un rectangle de 16mmx4mm, est utilisé pour réaliser les 2 électrodes. Sur un substrat de CR39 sont alors obtenues les capacités de la figure VI.22. Nous avons alors testé les isolants organiques à notre disposition : le PMMA et le PVP. L'électrode en ITO inférieure d'épaisseur 300nm est déposée suivant les paramètres optimisés de l'étude précédente (%O₂ = 5% ; Puissance = 75W). Pour l'électrode supérieure nous avons, à partir des premiers résultats, décidé de faire des tests de dépôt avec

des puissances plasma de 50W et 20W, le pourcentage en O₂ est maintenu à 5%. Nous remarquons dans le tableau VI.1 que systématiquement :

- la valeur réelle de la capacité est nettement supérieure à la valeur théorique,
- quand la puissance plasma est importante (75W) il n'est pas rare de court-circuiter des couches d'isolant de 1µm,
- la puissance plasma minimum (20W) est la seule qui permet d'obtenir des valeurs de capacité proche de la théorie,
- le PMMA semble plus fragile que le PVP, mais il faut se souvenir que sur le CR39 il ne peut pas être recuit correctement.

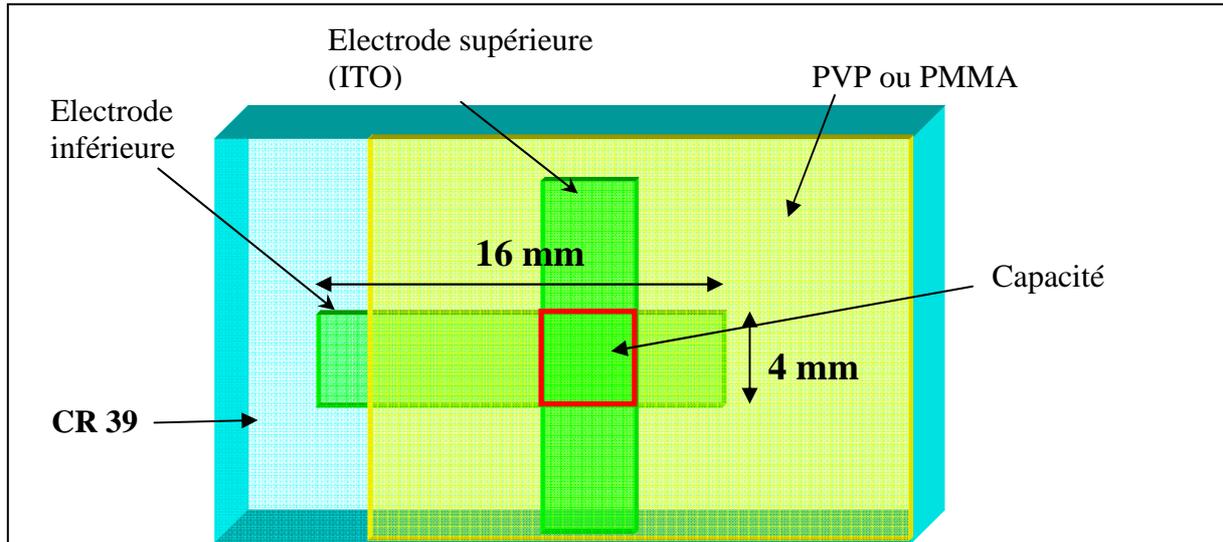


Figure VI.22 : Géométrie des capacités MIM testées

Epaisseur d'isolant (nm)	Capacité théorique calculée (nF)	Capacité mesurée pour : P=75W (nF)	Capacité mesurée pour : P=50W (nF)	Capacité mesurée pour : P=20W (nF)
1000 (PVP)	0,51	667	50	0,2
775 (PVP)	0,66	1445	80	0,8
630 (PVP)	0,81	Court circuit	130	1,7
2000 (PMMA)	0,184	1,1		
1000 (PMMA)	0,368	Court-circuit	450	24

Tableau VI.1 : Valeurs des capacités mesurées en fonction de l'épaisseur de l'isolant et des paramètres de dépôt de l'électrode supérieure en ITO

Nous avons attribué cet accroissement de la valeur de la capacité réelle par rapport à sa valeur théorique à une diminution de l'épaisseur effective de la couche diélectrique. Sont en cause, ou une diffusion thermique des atomes métalliques (S_n , ou I_n) de l'ITO dans l'isolant, ou une dégradation d'origine thermique de l'isolant lorsque la puissance plasma est trop forte, ou les deux effets conjointement.

III.2 Spectres en transmission

Nous avons voulu évaluer l'effet de l'empilement de plusieurs couches sur la transparence global du dispositif. Dans le transistor on retrouvera localement la structure CR39/ITO/isolant/ITO. Pour étudier l'évolution de la transmission, les spectres de ces structures (avec PMMA ou PVP), sont tracés aux différentes étapes de leur réalisation. Les spectres montrent une transparence globale supérieure à 70%, comme l'atteste le cas du PVP sur la figure VI.23.

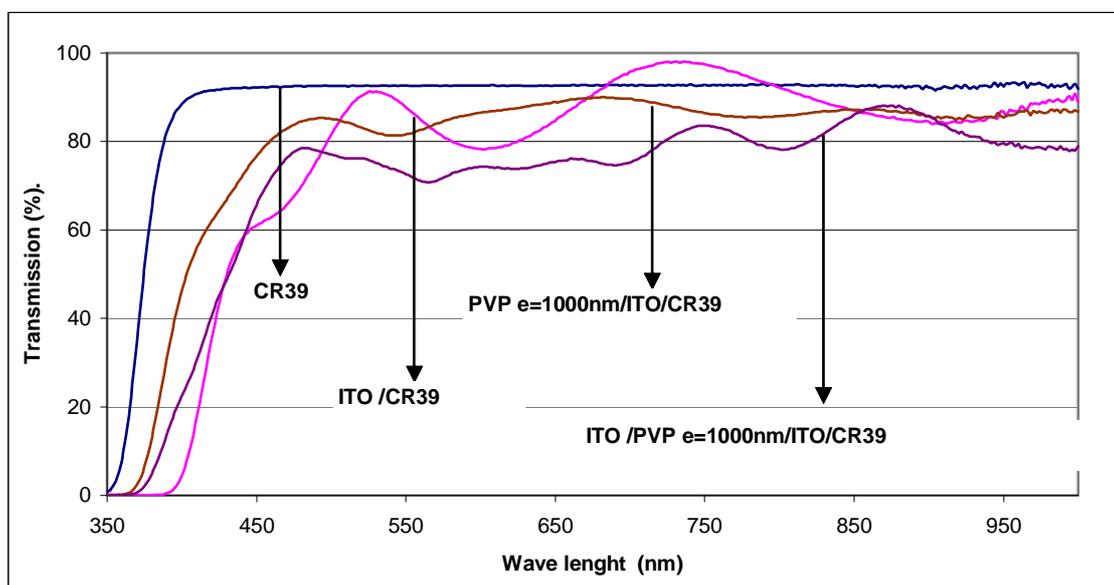


Figure VI.23 : spectres en transmission des différents empilements constituant la structure CR39/ITO/PVP/ITO

Avec des contacts en ITO d'une épaisseur de 300 nm de chaque côté d'un isolant d'épaisseur 1 μ m, la transmission vaut presque 80% sur l'ensemble du domaine visible. Il existe seulement une absorption significative vers le violet.

IV Les transistors organiques FABRIQUES

Les transistors organiques à base de pentacène sont élaborés sur des substrats de CR39 et de verre. Comme nous l'avons déjà mentionné, deux isolants de grille sont testés. Pour les contacts nous avons utilisé l'or à titre de référence, car facile à mettre en œuvre, puis l'ITO dont nous avons étudié (cf §II) le dépôt par pulvérisation magnétron.

IV.1 Géométrie

Le pentacène, comme généralement tous les semi-conducteurs organiques, est relativement fragile, et est très sensible à l'oxygène. Il nous a semblé impossible d'obtenir des

dépôts en atmosphère oxydante sur des couches de pentacène, sans altérer le pentacène. Nous avons donc uniquement fabriqué des transistors en structure bottom-contact, pour laquelle le semi conducteur est déposé au cours de la dernière étape. Des tentatives en configuration top contact ont été réalisées, mais sans succès.

Les paramètres géométriques importants sont l'épaisseur des différentes couches et la dimension du canal. Les différentes dimensions sont précisées dans le tableau VI.2. Si certaines dimensions ont déjà été discutées il semble bon de justifier d'autres choix.

Epaisseur du CR39	1,6mm
Epaisseur électrode de grille (ITO)	100nm
Epaisseur isolant (PMMA ou PVP)	1 μ m
Epaisseur électrodes drain et source (Au ou ITO)	100nm
Epaisseur pentacène	20nm
Largeur du canal W	2mm
Longueur du canal	100 μ m

Tableau VI.2 : résumé des paramètres caractérisant la structure des transistors

La valeur de l'épaisseur de pentacène, par exemple, mérite d'être discutée à la lumière des informations apportées par les chapitres précédents.

- On sait depuis le chapitre V que la couche d'accumulation peut être évaluée à quelques nanomètres (3-4nm). Des travaux expérimentaux effectués à l'IEMN par l'équipe de D. Vuillaume [216] confirment ce résultat, puisqu'il est montré que des couches actives de 5nm sont suffisantes pour que le transistor fonctionne correctement.
- Par ailleurs, des études menées par Ibrahim El Houti El Jazairi (thèse en cours au laboratoire) montrent qu'une épaisseur minimale de 30 nm est nécessaire pour que la mobilité des porteurs atteigne une valeur reproductible et optimale.

Ces résultats sont en accord avec les points théoriques de modélisation suivants :

- ce n'est qu'à partir de cette épaisseur de 30 nm que l'on peut considérer qu'existe un équilibre thermodynamique dans le film de semiconducteur (chap.II, §II.2.1),
- la densité et les natures des états parasites Q_f ne sont stabilisées, pour une technique de dépôt donnée, qu'au-delà de la valeur 3-4 nm, (chap.II, §V.2),
- la présence en concentration stabilisée des états polaroniques d'interface, liés à la diffusion des atomes métalliques (chap.IV, §I.1),
- le travail de sortie du semiconducteur est une fonction de son épaisseur. Pour le pentacène, il ne devient totalement indépendant de cette épaisseur qu'au-delà de 50 nm (exactement 512 Å ; cf les travaux de l'US. Nav. Res. Lab., chap.IV, §VI.1, fig.IV.12).

Dans ces conditions, nous avons choisi un compromis avec la transparence, consistant à déposer des couches d'épaisseur 20 nm, afin d'obtenir des caractéristiques électriques convenables, reproductibles, et une transparence satisfaisante.

A propos des épaisseurs des autres couches, nos choix sont dictés par les problèmes rencontrés et cités précédemment. Pour éviter les courts circuits, nous avons choisi une épaisseur de 1 μ m pour l'isolant. Les épaisseurs des couches d'ITO ont finalement été fixées à 100 nm pour les considérations suivantes :

- dans le but d'obtenir une couche d'isolant homogène en épaisseur, il vaut mieux qu'elle soit étalée sur un support relativement plat. Ce support est constitué du film déposé dans l'étape précédente. Son caractère doit être nappant ; dans tous les cas son épaisseur doit être suffisante pour présenter cette propriété.
- pour la couche supérieure, le choix résulte du fait que l'échauffement global du support du transistor est d'autant plus important que le temps de dépôt de l'ITO est grand.

Les paramètres de dessin du transistor, à savoir la largeur W et surtout la longueur L du canal sont fixés par la dimension du masque ouvert à travers lequel est déposé l'ITO. Ce masque est usiné avec une fraiseuse entièrement automatisée qui ne permet pas une résolution meilleure que $100\mu\text{m}$. Les dimensions des transistors sont $L=100\mu\text{m}$ et $W = 8\text{mm}$ pour obtenir des courants I_D facilement mesurables.

IV.2 Caractéristiques des transistors, avec contacts en or, fabriqués sur des substrats de verre.

Avant d'obtenir des transistors transparents sur substrat CR39, nous avons d'abord testé des transistors avec des contacts de grille, drain et source en or. Les contacts sont en fait des bi-couches composées de 5 nm de chrome et de 100 nm d'or. Ils sont obtenus par pulvérisation de cibles métalliques (chrome puis or) avec les mêmes puissances que celles utilisées pour les dépôts d'ITO. La couche de chrome a pour effet d'assurer un bon accrochage de la couche d'or sur les polymères.

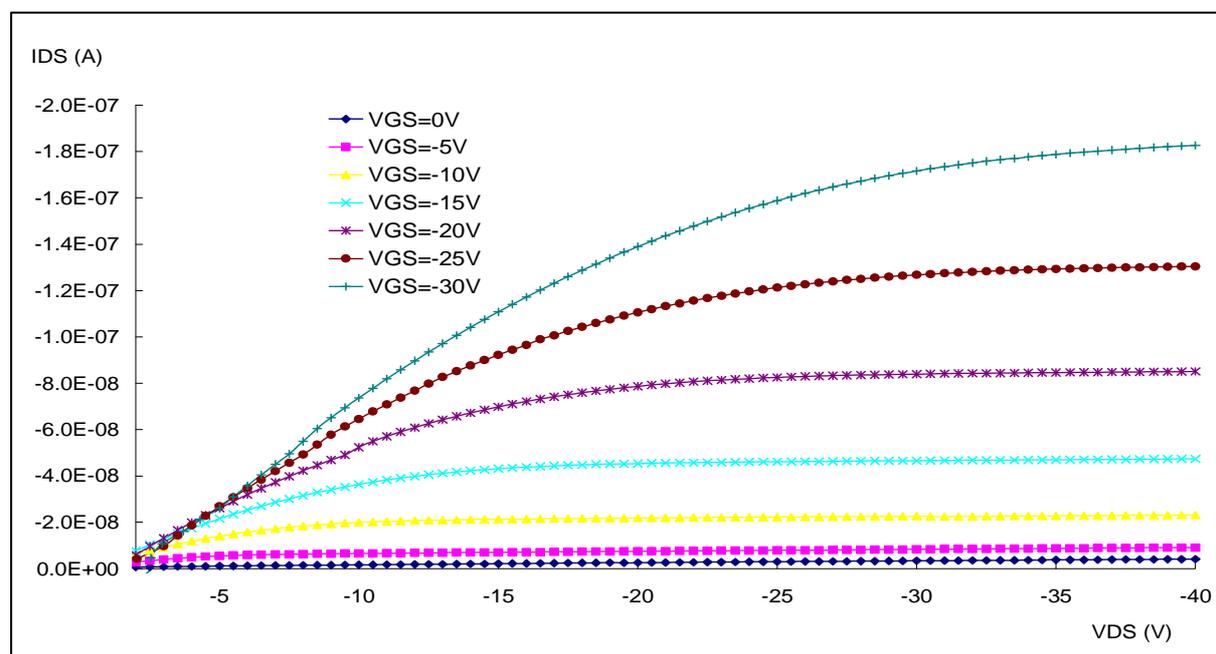


Figure VI.24 : caractéristiques de sortie d'un OTFT pentacène avec isolant PMMA (900nm) et électrodes Cr/Au (substrat : verre)

Les caractéristiques de sortie courant tension des transistors ont été relevées, selon le principe de fonctionnement décrit dans le chapitre V. Nous sommes ici dans le cas d'un semi-conducteur de type P. Donc, pour un potentiel négatif constant V_{GS} sur la grille, qui détermine

la charge par accumulation dans le canal, nous balayons le potentiel de drain V_{DS} qui donne lieu à un courant I_D à travers le canal. Avec les géométries choisies des variations de tension de drain de 0 à -40V sont suffisantes pour mettre en évidence les deux régimes de fonctionnements : le régime linéaire pour $|V_{DS}| < |V_{GS}|$ et le régime de saturation pour lequel $|V_{DS}| > |V_{GS}|$ (fig. VI.24).

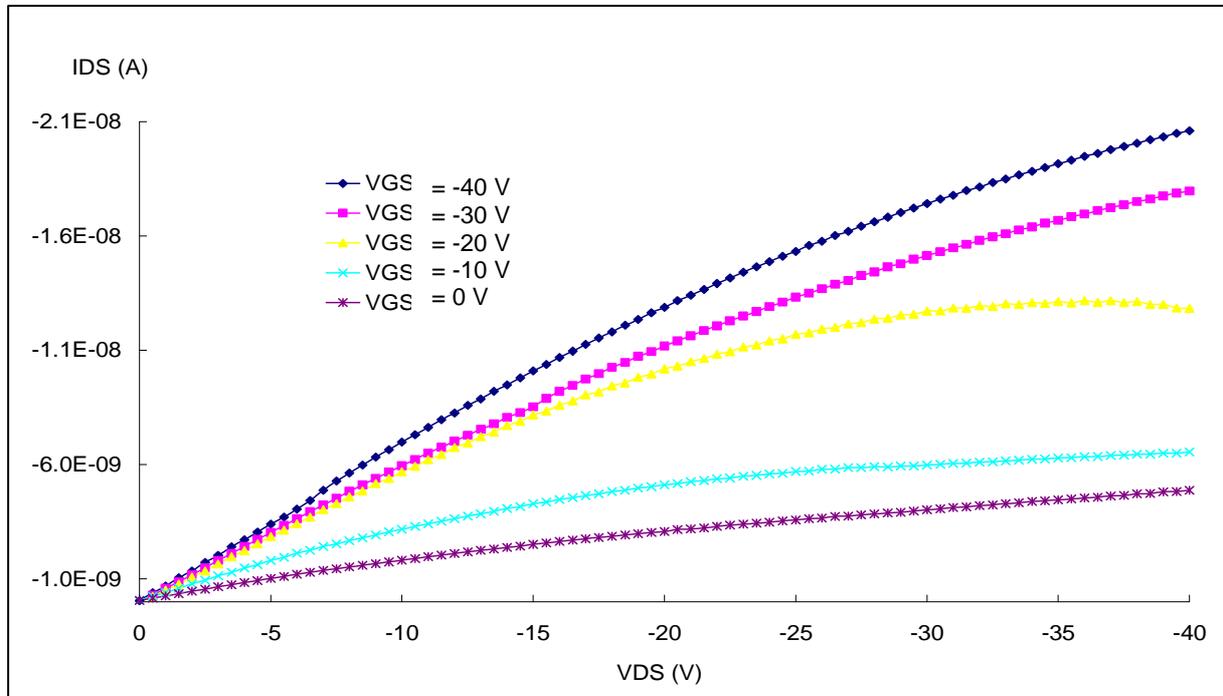


Figure VI.25 : caractéristiques de sortie d'un OTFT au pentacène avec isolant PVP (1000 nm) et électrodes Cr/Au (substrat : verre).

Toutefois, si nous comparons les caractéristiques de sortie obtenues avec comme isolant le PMMA (fig. VI.24) et celles où le PVP est utilisé (fig.VI.25), on remarque immédiatement que dans le premier cas les caractéristiques sont plus régulières et surtout que le courant de sortie est d'un ordre de grandeur supérieur. Ceci peut s'expliquer par le fait que les couches de PVP sont moins homogènes, car il existe toujours dans le collodion des amas de poudre de PVP mal dissous dans l'isopropanol. Les secondes caractéristiques avec le PVP, quoique de moins bonne qualité, sont présentées à titre de comparaison pour la suite (Il nous a, en effet, été impossible d'obtenir sur CR39 des transistors avec le PMMA comme isolant, en raison d'un recuit nécessaire à température trop élevée :170°C). Ces caractéristiques avec le PVP font apparaître un régime de saturation moins marqué qu'avec le PMMA. La contribution, linéaire avec V_{DS} , du courant ohmique I_{Ω} masque le palier de saturation du courant de drain I_{DSS} .

Afin de déterminer d'autres paramètres du transistor nous avons tracé, la caractéristique de transfert ou plutôt $(I_D)^{1/2}=f(V_{GS})$ en régime de saturation (fig.VI.26) c'est-à-dire pour $V_{DS}=-40V$.

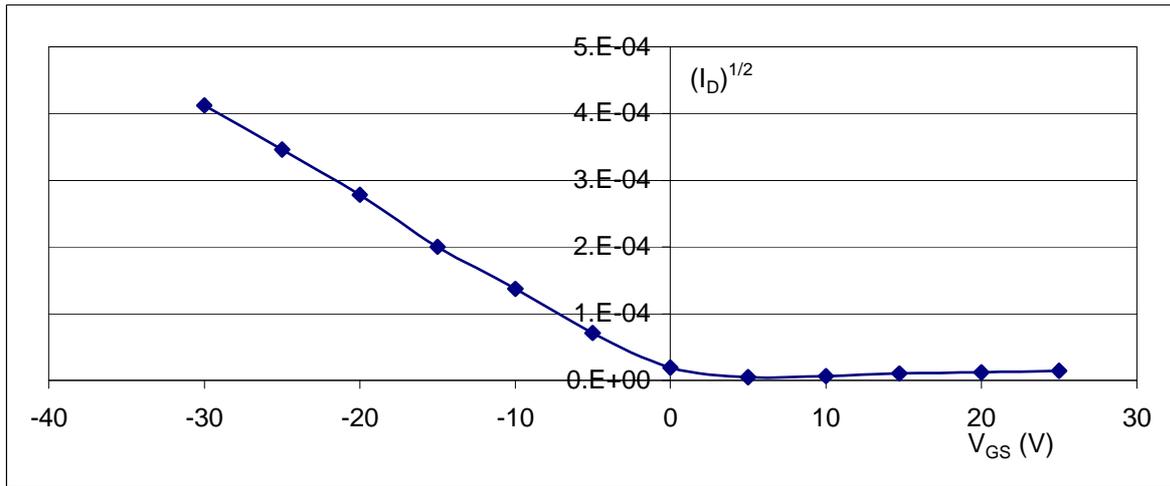


Figure VI.26 : Caractéristique de transfert $(I_{DS})^{1/2}=f(V_{GS})$ à $V_{DS}=-40V$ faisant clairement apparaître que, en régime de saturation, I_D est proportionnel au carré de V_{GS} (substrat : verre ; isolant : PMMA).

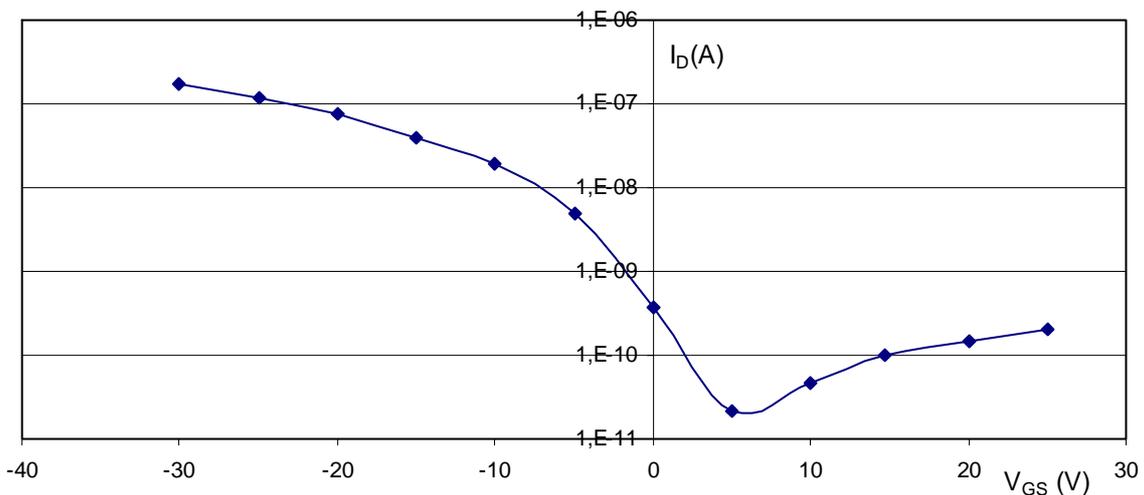


Figure VI.27 : Représentation semi logarithmique de la caractéristique de transfert de la figure VI.26

Pour V_{GS} négatif nous obtenons une droite à partir de laquelle nous pouvons déterminer la tension de bandes plates V_{FBP} et la mobilité des trous μ_p . Dans le cas d'un isolant PMMA avec des contacts or nous avons V_{FBP} peut différent de 0V, et une mobilité calculée à partir de l'équation V.40, de $2,1.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Cette mobilité est comparable à celle trouvée dans la littérature dans le cas de technologie plastique sans purification du semi-conducteur [214]. Pour rappel, les valeurs nécessaires au calcul sont données dans le tableau VI.3. Dans le cas où l'isolant est le PVP, la mobilité est en gros divisée par 10, par rapport au cas où le PMMA est mis en œuvre.

Un autre paramètre intéressant est le courant dans le transistor à $V_{GS}=0V$, ou courant dans la structure MIM (source/SC organique/drain): I_{Ω} (notation du chapitre IV). Pour une bonne visualisation, nous avons représenté $\ln(I_D)=f(V_{GS})$ à $V_{DS}=-40V$. Sur cette figure (fig. VI.27), apparaît donc le courant ohmique mais aussi le régime de déplétion et même d'inversion. On peut ainsi calculer le rapport $I_{on}/I_{off} = 450$. Cette valeur, qui peut être considérée relativement faible, s'explique par le fait que le pentacène n'est pas purifié, et que

les tests sont effectués à l'air libre [210]. Il est probable qu'il existe une conduction par saut entre des états localisés autour du niveau de Fermi (chapitre III).

Permittivité relative PMMA	$\epsilon_{\text{PMMA}}=2,6$
Permittivité absolue	$\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$
Epaisseur PMMA	$e=1\mu\text{m}$
Largeur du canal	$W=8\text{mm}$
Longueur du canal	$L=100\mu\text{m}$
Paramètre de dessin	$\gamma=80$
Capacité	$C_i=2,3 \cdot 10^{-9} \text{ F/cm}^2$

Tableau VI.3 : Récapitulatif des paramètres pour les calculs de mobilité

IV.3 Caractéristique d'un transistor, avec contacts en ITO, fabriqué sur un substrat de CR39 (isolant : PVP).

Afin d'obtenir un transistor transparent nous avons remplacé les électrodes en or par des électrodes en ITO et, comme l'application était ophtalmique, nous avons remplacé le substrat en verre par un disque de CR39.

IV.3.1 Caractéristiques électriques

Il nous a été très difficile d'obtenir des caractéristiques de transistor avec des électrodes en ITO. En déposant les électrodes de drain et source par IBS (50nm ITO) nous avons pu obtenir un effet transistor. On voit immédiatement sur les caractéristiques de sortie (fig. VI.28) que la partie linéaire tarde à apparaître, et que les courants de saturation sont très différents de ceux observés avec des contacts en or. Nous avons cherché des explications à ces caractéristiques.

1. Le courant de fuite à $V_{DS} = 0V$

Les études présentées dans le paragraphe III mettent en évidence la diffusion d'atomes d'étain et d'indium dans la couche isolante. Ce phénomène, lorsqu'il ne conduit pas à des courts-circuits entre les électrodes de grille et celles de drain et source, favorise l'apparition d'un courant de fuite de grille. Dans un transistor idéal, plus précisément dans un isolant idéal, le courant de grille est nul. La mesure du courant de drain lorsque la tension V_{DS} est nulle permet d'accéder à la valeur de ce courant de fuite qui même avec $1\mu\text{m}$ d'isolant est de l'ordre du μA pour une tension de grille de 14V.

2. Les faibles courants de drain pour $V_{DS} < -8V$

Les caractéristiques de sortie donnent l'impression qu'il faut un V_{DS} important pour injecter le courant. Nous proposons plusieurs explications sans avoir pu toutes les vérifier. :

- l'ITO est peut compatible avec les isolants de grille choisis. Les électrodes de drain et source accrochent difficilement sur le PMMA et sur le PVP et on tendance à craqueler d'où une diminution significative de la conductivité des contacts qui passe de 1000 S/cm à quelques S/cm (7 S/cm d'après nos mesures).
- l'injection des trous dans le pentacène est plus difficile avec l'ITO dont le travail de sortie est voisin de 4,8 eV (tableau IV.1) au lieu de 5,1eV pour l'or. On n'est pas dans le cas d'un contact ohmique.
- Il est possible que lors du dépôt de l'ITO et du pentacène, des pièges se créent à l'interface ITO/isolant et ITO/pentacène. Le courant ne peut augmenter que lorsque ces pièges sont comblés.

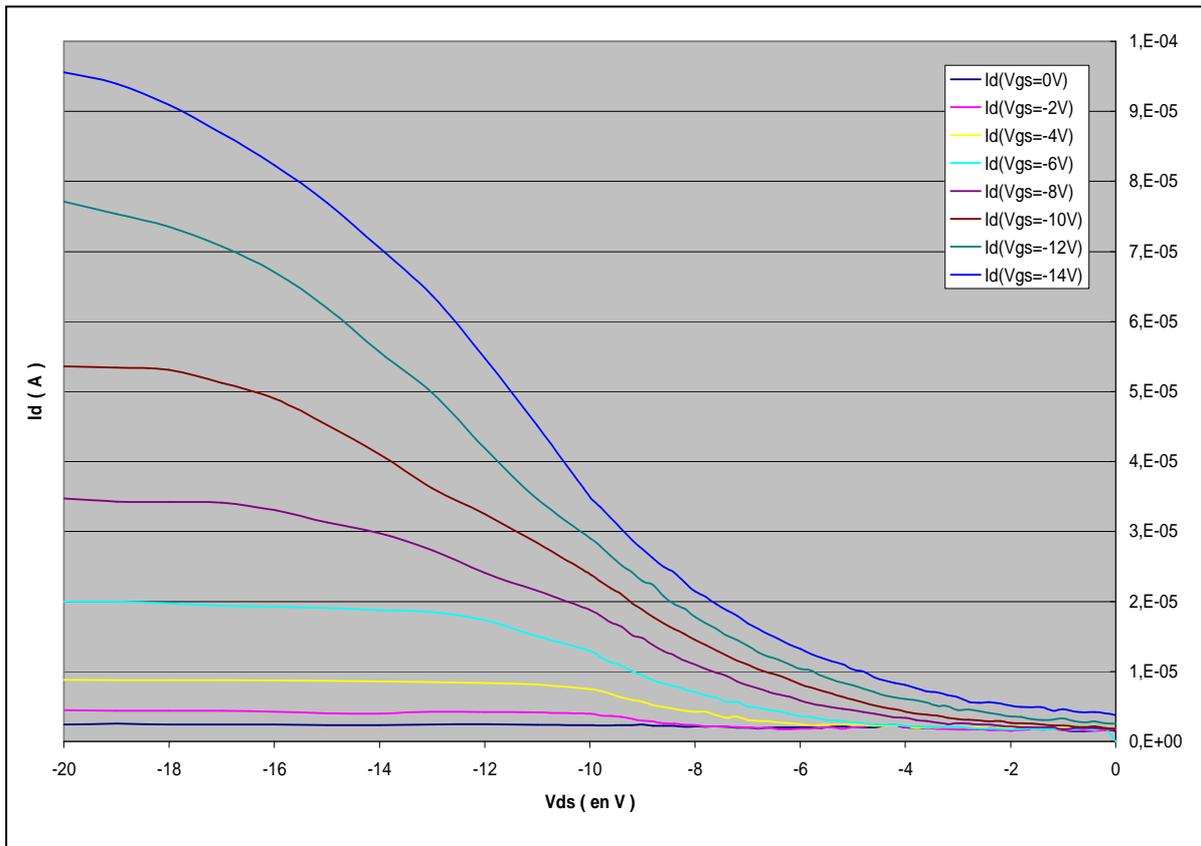


Figure VI.28 : Caractéristiques de sortie $I_D=(V_{DS})$ pour un transistor dont l'isolant est du PVP d'épaisseur 1000 nm. Les dimensions effectives du canal sont : $W=8 \mu\text{m}$ et $L=20 \mu\text{m}$.

3. Le courant de saturation est très grand

Ce n'est pas vraiment un problème et ce phénomène vient du fait que lors du dépôt par IBS, des atomes métalliques migrent sous le masque. La longueur effective du canal n'est en fait que de $20 \mu\text{m}$ d'après des observations au microscope, pour une valeur théorique de $100 \mu\text{m}$.

Ces constatations faites, de la caractéristique de transfert tracée en régime de saturation (fig. VI.29), on peut déduire la tension de bande plate $V_{FBp} = -1\text{V}$ et la mobilité des porteurs : $\mu_p = 6.10^{-3}\text{cm}^2/\text{V.s}$, calculée dans ce cas avec $L=20 \mu\text{m}$. Il faut ici constater que ce résultat est bien en accord avec celui obtenu dans le cas de contacts en or. Le rapport I_{on}/I_{off} est par contre très petit, seulement : 95, du fait des courants de fuite de grille qui s'additionnent au courant I_{Ω} ohmique.

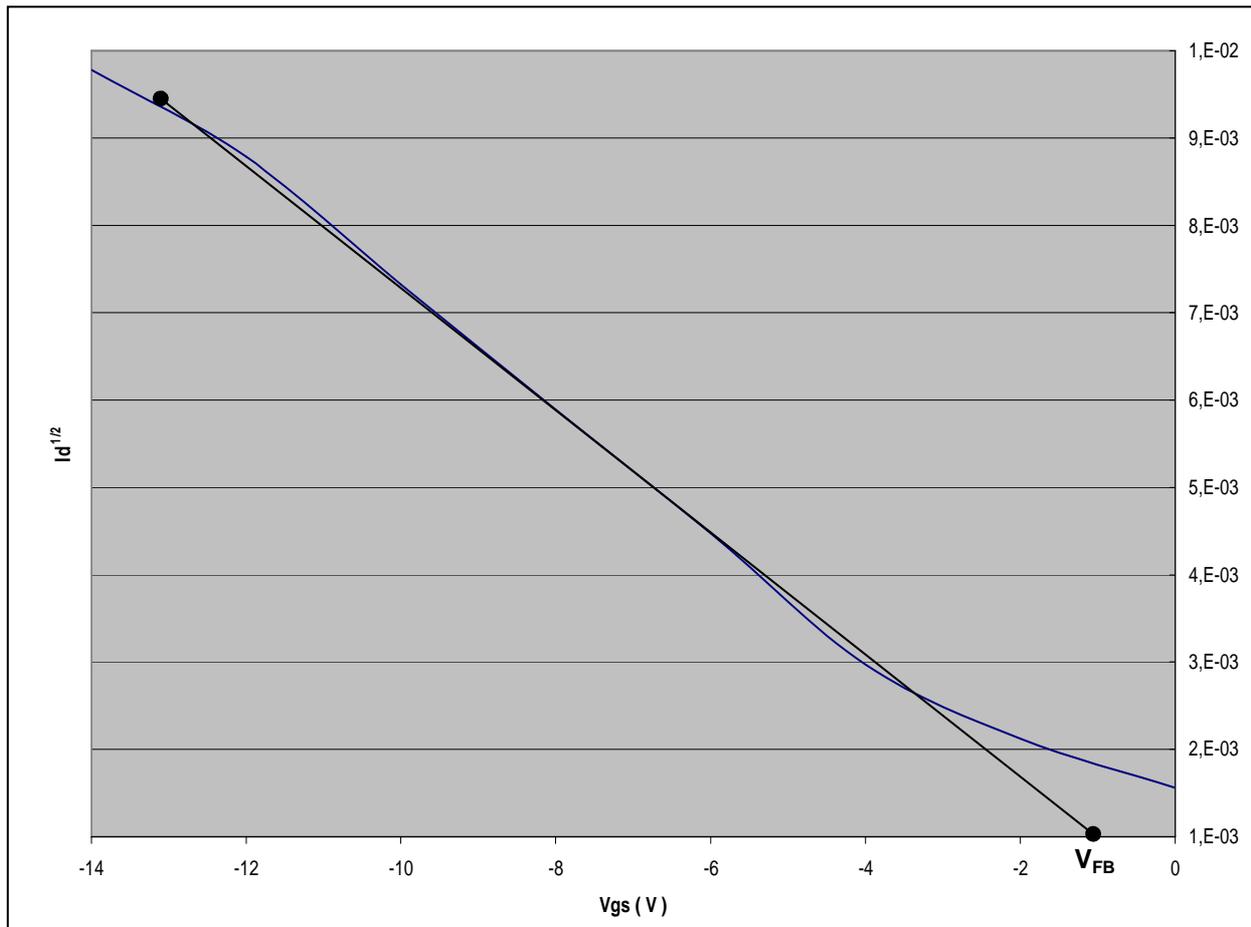
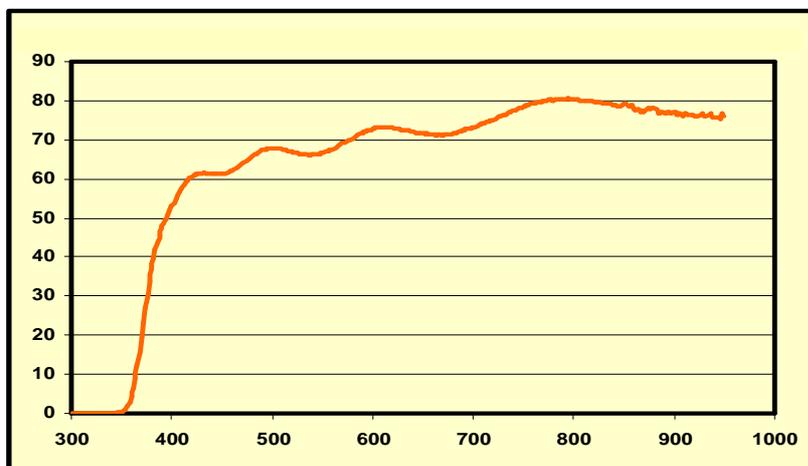


Figure VI.29 : Caractéristique de transfert $(I_{DS})^{1/2} = f(V_{GS})$ à $V_{DS} = -20V$

IV.3.1 Caractéristique optique globale

Pour conclure, nous souhaitons montrer que le transistor reste transparent. Pour cela, nous avons tracé la transmission optique de l'empilement CR39/ITO/PVP/Pc5, qui correspond à la zone la plus absorbante du transistor. La transmission moyenne est de 70% sur le domaine visible, d'après la figure VI.30. Cette valeur est peut différente de celle obtenue pour l'empilement CR39/ITO/PVP/ITO. La transparence du transistor est par conséquent constante quelles que soient les zones observées dans le transistor.



*Figure VI.30
Spectre en transmission de
l'empilement CR39/ITO
(100nm)/PVP (1 μ m)/Pc5
(20nm)*

CONCLUSION

L'objectif de notre travail était de montrer qu'il est possible de fabriquer des transistors organiques transparents aux longueurs d'ondes optiques sur un substrat organique transparent.

Fabriquer un transistor organique au sens courant du terme, c'est-à-dire un transistor dans lequel le semiconducteur est pratiquement seul à être de nature organique, ne présente actuellement aucun caractère vraiment novateur, sauf si ce semiconducteur est lui-même inédit. Auquel cas, l'étude correspondante est celle des propriétés électroniques du matériau semiconducteur. Rien de tel dans notre travail, qui poursuit un but beaucoup plus aul : offrir une voie de commande électronique à des dispositifs optiques. D'où le choix d'un substrat transparent, verre minéral, ou CR39, le verre organique de base. L'intérêt de cette étude est une valorisation de la filière électronique organique dans le secteur de l'optique, notamment ophtalmique, pourvu que les procédés technologiques mis en jeu autorisent une production industrielle à bas coût. On veut dire par là, ne nécessitant pas la mise en œuvre d'une salle blanche. Le caractère novateur de notre travail est donc de nature triple :

- Fabriquer un transistor transparent,
- Utiliser un substrat organique,
- Le tout, dans des conditions de bas coût.

Nous nous sommes attardés, dans un premier temps, à examiner les propriétés électroniques des solides organiques semiconducteurs, et plus particulièrement celles qui sont intéressantes pour leur usage dans un transistor. Nous avons montré notamment comment la notion d'ordre à courte distance autorise l'existence d'une structure de bandes d'énergie pour les électrons, de manière comparable aux semiconducteurs minéraux classiques (Ch.I et III). Ce point est essentiel pour la suite, afin de permettre l'analyse du fonctionnement du transistor organique de façon semblable (mais pas identique) à celle d'un transistor MOS. La différence avec les semiconducteurs classiques se situe essentiellement au niveau des modes de transport de charges où le saut, thermiquement activé ou pas, et l'effet tunnel prennent une part originale, souvent modélisée par l'intermédiaire des états polaroniques. (Ch.IV).

Au plan pratique, pour un transistor, ces milieux organiques semiconducteurs peuvent se présenter sous la forme de petites molécules, de polymères ou de graphènes. Ils peuvent être naturellement de type n, ou de type p (Ch.II). Les conditions de polarisation font qu'une situation défavorable se présente à l'injection des électrons aux électrodes pour les semiconducteurs de type n, excluant ainsi ce type de semiconducteur des choix possibles pour constituer le canal d'un transistor (Ch.V).

Les résultats de l'étude bibliographique montrent par ailleurs que la petite molécule de pentacène est, pour des raisons d'ailleurs pas encore totalement éclaircies, le semiconducteur

p le plus performant. De là, se trouve centrée sur ce matériau la modélisation du transistor que nous avons menée dans la suite de notre exposé.

Les caractéristiques de transfert des transistors organiques p font apparaître l'intérêt qu'il y a à travailler en régime d'accumulation, en raison plus précisément d'un courant plus élevé, et d'une transconductance supérieure. Nous montrons que, dans cet état de fonctionnement, l'épaisseur du canal est directement proportionnelle à la longueur de Debye des trous L_{Dp} . Or, la nature même de la liaison organique, qui est dite forte par opposition à la liaison minérale, fait que la longueur de Debye, qui est une mesure de la portée de la liaison (liée à la notion de fonction écran du potentiel coulombien, interprétation de la permittivité électrique à l'échelle de l'électron (Ch.III)), y est plus petite que dans les semiconducteurs classiques. Nous avons pu de la sorte estimer à 3-4 nm l'épaisseur du canal ainsi formé par accumulation de trous (Ch.V). C'est très petit par rapport aux semiconducteurs tels que le silicium. Et on peut par conséquent se satisfaire d'épaisseurs très minces, ce qui est favorable à la transparence, le pentacène en masse étant peu transparent, de couleur bleu outremer.

Au cours de ce même chapitre, nous montrons que l'expression de la tension de seuil se restreint en réalité à la tension de bandes plates. Cela implique dans un milieu organique, dont la bande LUMO, équivalente à la bande de conduction, est vide à l'origine, à deux expressions différentes, suivant la nature p ou n du canal.

En ce qui concerne l'aspect expérimental de notre travail (Ch.VI), la fragilité thermique des milieux organiques (non seulement le semiconducteur, mais le substrat également) implique la mise en œuvre de procédés qui nécessitent des températures faibles. Dans le travail exploratoire qui est le nôtre, nous n'avons pas pu réaliser de bons transistors en structure top-contact ; nous nous sommes cantonnés dans notre présentation à la structure bottom-contact, avec deux types de diélectrique, le PMMA et le PVP.

Le pentacène est déposé par évaporation sous vide, ainsi que les contacts à l'or. L'épaisseur de la couche de pentacène a été optimisée à 20 nm pour maintenir une bonne transparence (>80%).

Les couches d'isolant, PMMA ou PVP, sont étendues à la tournette. Elles sont naturellement transparentes, encore que de ce côté le PVP soit moins performant que le PMMA.

Le procédé de dépôt de l'ITO, le matériau conducteur transparent assurant les contacts électriques, initialement en vigueur au laboratoire (l'IBS) s'est avéré trop lent pour des conditions industrielles de fabrication (en moyenne 7h pour les épaisseurs nécessaires). Nous avons mis au point une autre technique, la pulvérisation ionique magnétron continue, qui ne nécessite que 10 mn, en fournissant des transmissions optiques supérieures à 85%, et une conductivité électrique de 1000 S/cm, avec une faible rugosité (< 4 nm).

La température de recuit du PMMA, 170°C, s'avère incompatible avec l'usage de l'ITO déposé sur CR39.

Dans une première étape, nous nous sommes donc proposé de rester modeste en occultant l'aspect transparent, et en se satisfaisant, à titre de référence par rapport à la littérature, d'électrodes en or (ce sont elles qui rendent la structure opaque), et d'un substrat de verre. Les résultats obtenus avec un pentacène non purifié sont en tout point conformes aux attentes. Avec le PMMA, le rapport I_{on}/I_{off} atteint 450, la mobilité des trous la valeur $\mu_p=2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$

s^{-1} , et la tension de seuil est pratiquement nulle. Le PVP n'autorise pas d'aussi bonnes performances, puisque la mobilité n'est que le dixième de la précédente.

Après plusieurs étapes intermédiaires, nous avons abouti à un transistor transparent "tout organique", on veut dire à substrat organique, le CR39. Les électrodes de grille, source et drain sont réalisées en ITO sous des épaisseurs de 100 nm afin d'obtenir la transparence. Seul le PVP peut être mis en œuvre, ainsi que mentionné plus haut. La transparence optique résultante est meilleure que 70% pour l'ensemble de la structure. Dans ces conditions, on obtient une mobilité de $6 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour une tension de seuil de -1 V, ce qui est tout à fait satisfaisant.

Les améliorations possibles des propriétés électriques des transistors se déduisent directement de la lecture des caractéristiques de transfert, comme de sortie, et des difficultés que nous avons rencontrées au cours de ce travail, à savoir notamment la mise en court-circuit de la capacité ITO/PMMA/ITO. Il s'avère à notre sens pertinent de :

- diminuer la densité surfacique des états parasites d'interface Q_f , en progressant dans la qualité des interfaces,
- favoriser l'injection des charges dans le canal aux électrodes de source et de drain.

Les solutions résident dans l'interprétation de l'origine de ces défauts, que nous attribuons en grande partie à des interdiffusions atomiques d'origine thermique aux interfaces. Il reste donc

- soit à bloquer les atomes au cours de leur diffusion,
- soit à procéder à froid, pour diminuer drastiquement la longueur de diffusion des atomes $L_{dA} = 2\sqrt{D_A t}$, si t est la durée de la diffusion, et D_A la diffusivité atomique de la variété atomique A, en sachant que D_A varie exponentiellement avec la température T.

A la première solution, correspond l'interposition d'une couche d'atomes de masse plus élevée que celle des atomes en cours de migration.

A la seconde, la mise en œuvre d'un procédé emprunté à l'imprimerie, comme la sérigraphie.

Bibliographie

- [1]-J. Burroughes (communication privée)
- [2]-Materials Today, juillet-août 2005
- [3]-X. Liu, D. Poitras, Y. Tav, C. Py, *Carr. Phys.* 82(6), 481, 2004
- [4]-J. Zyss, <http://www.lpqm.ens-cachan.fr/recherche%20microcavites.html>
- [5]-C. Cornic, B. Lucas, A. Moliton, *Polymer International*, 53, 1979,2004
- [6]-A. Sinyuleov, M. Hayden, *J. Phys. Chem.* B108, 8515, 2004
- [7]-D. G. Girton, S. L. Kwiatkowski, G. F. Lipscomb, R. S. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1730, 1991
- [8]-C. Cornic, B. Lucas, A. Moliton, B. Colombeau, P. Raynaud, *EMRS 01 Spring Meeting*, 5-8 juin 2001, Strasbourg
- [9]-C. Cornic, B. Lucas, A. Moliton, B. Colombeau, R. Mercier, *Synthetic Metals*, 127, 299, 2002
- [10]-D. Chiron, T. Trigaud, J. P. Moliton, *Synthetic Metals*, 124, 33, 2001
- [11]-E. Pialat, T. Trigaud, V. Bernical, J. P. Moliton, *Materials Science and Engineering C*, 25, 618, 2005
- [12]-E. Pialat, T. Trigaud, J. P. Moliton, M. Thévenot, *J. Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, sous presse
- [13]-B. Lucas, B. Ratier, A. Moliton, J. P. Moliton, T. F. Otero, C. Santamaria, E. Angulo, J. Rodriguez, *Synthetic Metals*, 55/57, 1459, 1993

- [14]-J. Rodriguez, J. P. Moliton, T. Trigaud, T. F. Otero, H. Grande, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 413, 595, 1996
- [15]-J. Rodriguez, H. Grande, T. F. Otero, T. Trigaud, J. P. Moliton, *Synthetic Metals*, 83, 201, 1996
- [16]-IEEE Spectrum, p14-23, mars 2007
- [17]-Matériaux polymères, Enjeux et perspectives, ouvrage collectif de « l'observatoire français des techniques avancées », *collection ARAGO*, tome 16, Masson, Paris 1995
- [18]-T. Trigaud, J. P. Moliton, C. Jussiaux, B. Mazière, *Nuc. Instrum. Methods*, B 107, 323, 1996
- [19]-T. Trigaud, J. P. Moliton, C. Jussiaux, B. Mazière, *Nuc. Instrum. Methods*, B 111, 254, 1996
- [20]-H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, C. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 578, 1977
- [21]-C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gua, A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid, Y. W. Park, *J. Am. Chem Soc*, 100, 1013, 1978
- [22]-J. H. Schoen, Bell Labs, *EMRS 2000*, Strasbourg, mai 2000
- [23]-C. Reese, Z. Bao, *Materials Today*, 12, 20-27, Mars 2007
- [24]-R. S. Kohlman, A. Epstein, in « *Handbook of conducting polymers* » 2^{nde} édition, Ed : T. A. Skotheim, R. L. Elsentaner, J. R. Reynolds; chap. 3: "Insulator-metal transition and inhomogeneous metallic state in conducting polymers", Marcel Dekker, Inc., New York, 1998
- [25]-J. M. Ziman, Chap. 5, Electron-electron interaction, in "*Principles of the theory of solids*", 2^{nde} édition, Cambridge University Press, 1972
- [26]-J. L. Brédas, J. Cornil, F. Meyers, D. Beljonne, Electronic structure and optical response of highly conducting and semiconducting conjugated polymers and oligomers, chap. 1 in *Handbook of conducting polymers*, 2^{nde} édition, Ed. T. A. Skotheim, Marcel Delker, New York, 1996
- [27]-J. P. Moliton, C. Jussiaux, T. Trigaud, R. Lazzaroni, O. Lhost, J. L. Brédas, Y. Kihn, J. Sévely, *Phil. Mag.*, 173, n°5, 763, 1996
- [28]-J. P. Moliton, C. Jussiaux-Devilder, T. Trigaud, R. Lazzaroni, O. Lhost, J.L. Brédas, S. Galaup, Y. Kihn, J. Sévely, *Phil. Mag.*, B.79, n°5, 793, 1999
- [29]-N. E. Gruhn, D. A. da Silva Filho, T. G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 7918, 2002
- [30]-R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, 14, 705, 1961

- [31]-C. C. Matheus, A. B. Dros, J. Baas, A. Meetsma, J. L. de Boer, T. M. Palstra, *Acta crystallogr. Crystal structure communications*, 57, Part 8, 939-941, 2001
- [32]-R. Haddon, X Chi, M. E. Itkis, J. E. Anthony, D. L. Eaton, T. Siegrist, C. C. Matheus, T. M. Palstra, *J. Phys. Chem.*, B 106, 8288, 2002
- [33]- R.G. Della Valle, A. Brillante, E. Venuti, L. Farina, A. Girlando, M. Masino, *Org. Electron*, 5, 1, 2004
- [34]-A. Troisi, G. Orlandi, *J. Phys. Chem.*, B.109, 1849, 2005
- [35]-K. Doi, K. Yoshida, H. Nakano, *J. Appl. Phys.*, 98, 113709, 2005
- [36]-P. Parisse, L. Ottaviano, B. Delley, S. Picozzi, *J. Phys. Condens. Matter*, 19, 106209, 2007
- [37]-R. Ruiz, A. C. Meyer, G. G. Mallcaras, B. Nickel, G. Scoles, A. Kazamirov, H. Kim, R. L. Headick, Z. Islam, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4926, 2004
- [38]-Y. Hosoi, K. Okamura, Y. Kimura, H. Ishii, M. Niwano, *Appl. Surf. Sci.*, 244, 607, 2005
- [39]-P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Parck, B. A. Parkinson, *J. A. P.*, 91, n°5, 3010, 2002
- [40]- P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Parck, B. A. Parkinson, *J. Phys. Chem. B*, 107, n°10, 2253, 2003
- [41]- J. Bardeen, W.H. Brattain, *Phys. Rev.*, 74, 239, 1948
- [42]- M. Riordan, *IEEE Spectrum*, 45, Novembre 2005
- [43]- J.E. Lilienfeld, US. Patent, 1,745,175, 1930
- [44]- D. Kahng, M.M. Atalla, *Device Res. Conf.*, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa., 1960
- [45]- P.K. Weimer, *Proc. IRE*, 50, 1462, 1962
- [46]- W.E. Spear, P.G. Le Comber, J. Nou, *J. Cryst. Sol.*, 8-10, 727, 1972
- [47]- S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Ed., 827, 1981, John Wiley, New York
- [48]- S.M. Sze, *Semiconductor Devices: Pioneering Papers*, World Scientific, Singapore, 1991
- [49]- M. Shur, M. Hack, *J. Appl. Phys.*, 55 n°10, 3831, 1984
- [50]- M. Shur, M. Hack, J.G. Shaw, *J. Appl. Phys.*, 66 n°7, 3371, 1989
- [51]- C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. Mac Diarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098, 1977
- [52]- A. Tsumura, H. Koezuka, T. Andot, *Appl. Phys. Lett.*, 49, n°18, 1210, 1986

- [53]- J.H. Burroughes, C.A. Jones, R.H. Friend, *Nature*, 335 n°6186, 137, 1988
- [54]- J. Burroughes, R. Friend, *Physics World*, 24, November 1988
- [55]- N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, 1971.
- [56]- N.F. Mott, *Conduction in non-crystalline materials*, Oxford Science Publication, 1993.
- [57]- A. Moliton, C. Moreau, J.P. Moliton, G. Froyer, *Nucl. Instr. Methods*, B 80/81, 1028, 1993.
- [58]- A. Moliton, *Propriétés de transport électronique : I- Conduction dans les états délocalisés, localisés, polaroniques*, Chap. 5 in "Optoélectronique moléculaire et polymère", Collection scientifique et technique des télécommunications, Springer, Paris, 2003.
- [59]- J. Rodriguez, H. Grande, T.F. Otero, T. Trigaud, J.P. Moliton, *Synthetic Metals*, 83, 201, 1996.
- [60]- R.S. Kohlman, J. Joo, A.J. Epstein, dans *Physical Properties of Polymers Handbook*, 453; ed. J.E. Mark, AIP Press, Woodbury, New York, 1996
- [61]- J.J.M. Halls, J. Cornil, D.A. dos Santos, R. Silbey, D.H. Hwang, A.B. Holmes, J.L. Brédas, R. H. Friend, *Phys. Rev. B*, 60, 5721, 1999
- [62]- J. Beljone, et al., *J. Chem. Phys.*, 102, 2042, 1995.
- [63]- J.H. Schoen, *Materials Physics Research Departement, Bell Labs Innovations for Lucent Technologies*, Communication personnelle, 2004.
- [64]- C. Reese, Z. Bao, *Materials Today*, 10 n°3, 25, 2007
- [65]- V. Podzorov, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 93, 086602, 2004
- [66]- E. Menard et al., *Adv. Mater.*, 16, 2097, 2004
- [67]- cas où la valeur de la mobilité du pentacène polycristallin est supérieure à celle du monocristalin : $6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ contre $2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. T.W. Kelly et al. *Mater. Res. Soc. Smp. Proc.*, 771, 169, 2003
- [68]- site *IMEC.com*
- [69]- D.F. Barbe et alii, *J. PHYS. Chem. Solids*, 31, 2679, 1970
- [70]- Z. Bao et alii, *Appl. Phys. Lett.*, 9, 42, 1997
- [71]- T. Someya, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 102, 12321, 2005

- [72]- J. Zang et alii, *Adv. Mater.*, 17, 1191, 2005
- [73]- D.J. Carswell et alii, *Nature*, 173, 736, 1954
- [74]- G. Horowitz, D. Fichou, X.Z. Peng, F. Garnier, *Synth. Met.*, 41-43, 1127, 1991
- [75]- V. Sundar et alii, *Science*, 303, 1644, 2004
- [76]- A. Facchetti, *Materials Today*, 10, 31, 2007
- [77]- Y. Lin, et alii, *IEEE Electron. Dev. Lett.*, 18, 606, 1997
- [78]- H. Klauk, et alii, *J. Appl. Phys.*, 92, 5259, 2002
- [79]- R.A. Laudise, et alii, *J. Cryst. Growth*, 187, 449, 1998
- [80]- L.A. Majewski, et alii, *J. Appl. Phys.*, 96, 5781, 2004
- [81]- W.H. Ha, et alii, *J. Non-Cryst. Solids*, 303, 78, 2002
- [82]- Y. Lino, et alii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 299, 2003
- [83]- S.J. Kang, *Synth. Met.*, 146, 351, 2004
- [84]- L.A. Majewski, et alii, *Adv. Mater.*, 17, 192, 2005
- [85]- A.L. Deman, J.L. Tardy, *J. Mater. Sci. Eng. C*, 26, 421, 2006
- [86]- Th; B.. Singh, et alii, *Adv. Mater.*, 17, 2315, 2005
- [87]- J.E. Anthony, et alii, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 9482, 2001
- [88]- A.R. Brown, *Science*, 270, 972, 1995
- [89]- A. Afzali, et alii, *Synth. Meta.*, 155, 490, 2005
- [90]- H. Meng, et alii, *Adv. Mater.*, 15, 1090, 2003
- [91]- X. Peng, G. Horowitz, D. Fichou, F. Garnier, *Appl. Phys. Lett.*, 57 (19), 2013, 1990
- [92]- F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8716, 1993
- [93]- A. Facchetti, et alii, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13480, 2004
- [94]- M.E. Hajaoui, et alii, *Synth. Met.*, 129, 215, 2002
- [95]- J.G. Laquindanum, H.E. Katz, A.J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Adv. Mater.*, 9, 36, 1997

- [96]- X.C. Li, H. Siringhaus, F. Garnier, A.B. Holmes, S.C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S.J. Teat, R.H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 2206, 1998
- [97]- K. Takimia, et alii, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12604, 2006
- [98]- M. Mushrusch, et alii, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9414, 2003
- [99]- H. Meng, et alii, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 9214, 2001
- [100]- J.G. Laquindanum, H.E. Katz, A.J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 664, 1998
- [101]- A. Assadi, C. Svensson, M. Wilander, O. Ingans, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 195, 1988
- [102]- J.L Brédas, *J. Chem. Phys.*, 82, 3808, 1985
- [103]- H. Siringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M Nielsen, K. Bechgard, B.M.W. Langeld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, *Nature*, 401, 685, 1999
- [104]- Z. Bao, A. Dodabalapur, A. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 4108, 1996
- [105]- L.A. Majewski, et alii, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 222108, 2006
- [106]- H. Jia, et alii, . *Vac. Sci. Tech. A* 24, 1228, 2006
- [107]- S. Hoshimo, et alii, *J. Appl. Phys.*, 95, 5088, 2004
- [108]- B.S. Ong, et alii, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3378, 2004
- [109]- I. McCulloch, et alii, *Nat. Mater.*, 5, 328, 2006
- [110]- H. Siringhaus, R.J. Wilson, R.H. Friend, M. Inbasekaran, W. Woo, E.P. Grzll, D.D.C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 406, 2000
- [111]- E. Lim, et alii, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 44, 4709, 2006
- [112]- H. Usta, et alii, *J. Am. Soc.*, 128, 4709, 2006
- [113]- J. Veres, et alii, *Chem. Mater.*, 16, 4543, 2004
- [114]- H. Yan, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 183501, 2005
- [115]- D.J. Milliron, I. Gur, A.P. Alivisatos, *MRS Bulletin*, 30 n°1, 44, 2005
- [117]- H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, M. Halik, *Nature*, 445, 745, 2007
- [118]- S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, Y. Iwasa, *Nature Materials*, 3, 317, 2004

- [119]- M. Ternisien, K. Lmimouni, S. Lenfant, D. Vuillaume, *Journées Electroniques et Electrotechniques du club EEA*, Limoges, 12-13 mars 2008, jeea2008.xlim.fr
- [120]- C.D. Dimitakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.*, 14, 99, 2002
- [121]- R. Newman, D. Frisbie, da Silva Filho, J.L. Brédas, P.C. Ewbank et K.R. Mann, *Chem. Mater.* 16, 4436, 2004
- [122]- A. Facchetti, *Materials Today*, 10, 34, 2007
- [123]- S. Tatemichi, et alii, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 112108/1, 2006
- [124]- A.R. Brown, D.M. de Leeuw, E.J. Lous, E.E. Havinga, *Synth. Metals*, 66, 257, 1994
- [125]- J.G. Laquindannum, H.E. Katz, A. Dodabalapour, A. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11331, 1996
- [126]- N.D. Mermin, *Phys. Rev.*, 176, 250, 1968
- [127]- K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubnos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 306, 666, 2004
- [128]- J.C. Slonczewski, P.R. Weiss, *Phys. Rev.*, 109, 272, 1958
- [129]- F.D.M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2015, 1988
- [130]- K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katnelson, I.V. gregorevia, S.V. Dubenos, A.A. Firsov, *Nature*, 438, 197, 2005
- [131]- M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Nature Physics*, 2, 620, 2006
- [132]- C.C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique, Tome I, Complément E_{Vb}*, p. 762, Ed. Hermann, Paris, 1973
- [133]- V.P. Gusynin, S.G. Sharapov, *Phys. Rev.B*, 71, 125124, 2005
- [134]- M.I. Katsnelson, *Materials Today*, 10, 20, 2007
- [135]- V.V. Cheianov, V.I. Fal'ko, *Phys. Rev.B*, 74, 041403(R), 2006
- [136]- W.E. Spear, P.G. Le Comber, 13ème Int. Conf. in Physics of Semiconductors, Rome, 1967
- [137]- une revue effectuée par W.E. Spear, *Adv. Phys.*, 23, 523, 1977
- [138]- citation de Sir N. Mott dans : *Electrons in glass, Nobel Lecture*, 8 déc. 1977.
- [139]- une vue d'ensemble parmi un grand nombre de publications plus fondamentales : S. Britain, K. Paul, X.M Zhao, G. Whitesides, *Physics World*, 31, 1998

- [140]- J.L. Brédas, *Folia Chimica Theoritica Latina*, XV n°1, 21, 1987
- [141]- J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, *Phys. Rev. B*, 26, 5843, 1982
- [142]- D.A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*, p. 217-227, Ed.: R.D. Irwin, Boston, 1992
- [143]- R.H. Hall, *Phys. Rev.*, 87 n°2, 387, 1952
- [144]- Shockley, W. T. Read, *Phys. Rev.*, 87 n°5, 835, 1952
- [145]- N. Koch, C. Chan, A. Kahn, *Phys. Rev.*, B, 67, 195330, 2003
- [146]- J.L. Brédas, J.C. Scott, K. Yakushi, G.B. Street, *Phys. Rev.*, B 30, 1023, 1984
- [147]- F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechstein, E.M. Genies, M. Salmon, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 118, 1985
- [148]- K. Kesser, A.R. Bishop, D.K. Campbell, *Phys. Rev.*, B 27, 4804, 1983
- [149]- M. Shur, *Physics of Semiconductor Devices*, Printice Hall, New Jersey, 1992
- [150]- P. Richman, *MOS Field Effect Transistors and Integrated Circuits*, J. Wiley, 1973
- [151]- G. Barbotin, A. Vapaille, éditeurs de *Instabilities in Silicon Devices* (2 volumes), North Holland Elsevier, Amsterdam, 1986. Le groupe des contributeurs rassemble un grand nombre des pionniers de la microélectronique en Europe occidentale: B. Balland, G. Barbotin, G. Blasquez, J. Bourgoïn, D. Braünig, W.F. Farhner, M. Garrigues, P. Gentil, P. Hesto, M.W. Hillen, E. Klausmann, B. Leroy, F. Martinet, S. Rigo, J. Simone, J. Snel, A. Vapaille, J.F. Verwey, D. Wolters.
- [152]- R. Daudel, *La Chimie Quantique*, p. 14, Collection Que Sais-je ?
- [153]- P. Chandrasackhar, in *Conducting Polymers*, chap.7, §7.3, p. 175, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999.
- [154]- C.A. Coulson, préface à la 1ère edition de *Valence*, Oxford Universty Press, 1951.
- [155]- *Chemie in unserer Zeit*, 4, 180, 1970.
- [156]- P.W. Anderson, *Phys. Rev.*, B.109, 1492, 1958
- [157]- R.L. Kronig, W.G. Penney, *Proc. Roy. Soc.A.* 130, 499, 1931
- [158]- A.F. Ioffe, A.R. Regel, *Non crystalline amorphous and liquid electronic semiconductors*, Progress in Semiconductors, 4, Heywood and Co LTD, Londres, 1960.
- [159]- P.W. Anderson, *Phys. Rev.*, B.109, 1492, 1958
- [160]- N.F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, Taylor and Francis, London, 1974

- [161]- S. John, *Phys. Rev. Lett.*, 53(22), 2169, 1984
- [162]- S. John, *Physics Today*, 32, May 1991
- [163]- E. Pialat, Thèse: *Le micro-usinage de dispositifs organiques à bande interdite photoniques par faisceau d'ions*, Limoges, 2004-23
- [164]- E. Fermi, E. Teller, *Phys. Rev.*, 72, 399, 1947
- [165]- ainsi peut-on lire dans *Physique de la matière condensée* (J-J. Benayoun, R. Maynard, InterEditions, Paris, 1991) à la page 21 : « le comportement métallique provient du comportement collectif des électrons »
- [166]- J.L. Delcroix, *Physique des plasmas*, 2 tomes, Monographies Dunod, Paris, 1966
- [167]- N.H. March, M. Parrinello, *Collective Effects in Solids and Liquids*, p.5, Graduate Student Series in Physics, Ed.:D.F. Brewer, M.A.D. Phil; Adam Hilger LTD, Bristol, 1982
- [168]- J.P.Moliton, C. Jussiaux-Devilder, T. Trigaud, R Lazzaroni, J.L. Brédas, S. Galaup, Y. Kihn, J. Sevely, *Phil. Mag.*, B 79, n°5, 793, 1999
- [169]- D. Pines : « The essential point is that where the correlations between the electrons are so important that they determine the character of a given excited state, a description in terms of the individual electrons is quite complicated, and perhaps not useful. It is under such circumstances that it is convenient and simple to introduce a collective mode to describe the excited state, and this is what we have done with the plasmons». Conclusion de l'article paru dans : *Rev. Modern Phys.*, 28, 184, 1956.
- [170]- R.H. Ritchie, W. Brandt, *Rad. Res.*, 315, 1975
- [171]- Platzman: (en réponse à la question de Ritchie: "Do you not think that the peak found in water is caused by collective oscillations?")
 "No, I do not, I think that your single oscillator model is too simple and is very misleading for these systems. I just picture what is found as the typical oscillation of single electrons in a Coulomb field with an effective charge somewhat greater than one so the loss will be 20 to 25 eV", in W. Brandt, R.H. Ritchie, *Physical Mechanisms in radiation Biology*, Publication n° 721001, edited by R.D. Cooper and R.W. Woods, Washington, DC: Technical Information Center, Office of Information, United States Energy Commission, pp. 20-46, 1974
- [172]- R.D. Birkhoff, L.R. Painter, J.M. Heller, Jr, *J. Chim. Phys.*, 69, 4185, 1978
- [173]- L.R. Painter, E.T. Arakawa, M.W. Williams, J.C. Ashley, *Rad. Res.*, 83, 1, 1980
- [174]- G. Marletta, A. Licciardello, L. Calcagno, G. Foti, *Nucl. Instrum. Meth.*, B 37-38, 712, 1989
- [175]- M. Inokuti, *Rad. Effects Defects Solids*, 117, 143, 1991
- [176]- Y. Hatano, M. Inokuti, Chap.5: Photoabsorption, Photoionization, and Photodissociation cross sections, pp. 363, 364, in *Atomic and molecular data for radiotherapy and radiation research*,

- Final report of the *International Atomic Energy Agency (IAEA)*, IAEA-TECDOC-799, May 1995.
- [177]- C. Jussiaux-Devilder, Thèse, *Rôle des plasmons dans l'interaction ion- polymères*, Univ. Limoges, 44-1996
- [178]- J.P. Moliton, C. Jussiaux-Devilder, T. Trigaud, R. Lazzaroni, O. Lhost, J.L. Brédas, Y. Kihn, J. Sevely, *Phil. Mag.*, B 73 n°5, 763, 1996
- [179]- J. Lindhard, *Dan. Mat. Fys. Med.*, 28, n°8, 1954
- [180]- J.M. Ziman, *Principles of the theory of solids*, Chap.5, §1, p. 146-148, Cambridge University Press, 1972
- [181]- C. Aubry, Thèse, *Contribution à l'étude des dispositifs électroniques et optoélectroniques polymères*, Univ. Limoges, 2001
- [182]- A. Moliton, C. Moreau, J.P. Moliton, G. Froyer, *Nucl. Instr. Methods*, B 80/81, 1028, 1993
- [183]- B. Mazière, Thèse, 24-1997, Univ. Limoges
- [184]- A. Martinez, *Théorie des contacts: lois de conduction*, Cours de DEA, Univ. Paul Sabatier, 1985
- [185]- P. Hesto, chap.5 : *The nature of electronic conduction in thin insulating layers*, in *Instabilities in Silicon Devices*, Ed.:G. Barbottin, A. Vapaille, Elsevier Science Publishers B.V. (North Holland), 1986
- [186]- A. Vapaille, R. Castagné, chap.4: *Les hétérojonctions*, in *Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs*, Dunod-Bordas, Paris, 1987
- [187]- N. Koch, A. Rajagopal, G. Leising, J-J Pireaux, in *Conjugated Polymer and Molecular Interfaces: Science and Technology for Photonic and Optoelectronic Applications*, p. 205, ed.: W.R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, J-J Pireaux (M. Dekker, New York, 2001)
- [188]- G. Greczynski, M. Fahlman, W.R. Salaneck, N. Johanson, D.A. dos Santos, A. Dkhissi, J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, 116, 1700, 2002
- [189]- F. Flores, *Propriétés électroniques des semiconducteurs: formation des barrières d'interface in Les interfaces et la liaison chimique*, 7^{ème} Ecole d'été méditerranéenne, Toulouse, 2-10 septembre 1987, EDP, Paris, 1988
- [190]- N. Koch, C. Cham, A. Kahn, *Phys. Rev. B*, 67, 195330, 2003
- [191]- I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, équation (2.315) de *Table of Integrals series and Products*, Academic Press, New York, 1980
- [192]- Handbook of Chemistry and Physics, 51ème édition, CRC Press, Cleveland, 1980
- [193]- R. Schlaf, C.D. Meritt, L.A. Crisafulli, Z.H. Kafafi, *J.A.P.*, 86 n°10, 5698, 1999
- [194]- P.G. Schroeder, C.B. France, J.B. Park, B.A. Parkinson, *J. Phys. Cjem.B*, 107, 2253, 2003
- [195]- N.J. Watkins, Li Yan, Y. Gao *Appl. Phys. Lett.*, 80, 4384, 2002

- [196]- S.J. Kag, Y. Yi, C.Y. Kim, S.W. Cho, M. Noh, K. Jeong, C.N. Whang, *Synthetic Metals*, **156** n°1, 2006
- [197]- T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresnes, D. Stiévenard, *Phys. Rev. Lett.*, **92** n°16, 166101-1, 2004
- [198]- L. Bürgi, Tim Richards, M. Chiesa, R.H. Friend, H. Sirringhaus, *Synthetic Metals*, **146**, 297, 2004
- [199]- N.J. Watkins, Li Yan, Y. Gao *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2752, 2002
- [200]- N.J. Watkins, Li Yan, Y. Gao *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 5195, 2002
- [201]- M. Pope, C. Swenberg, *Electronic Process in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., Oxford Univ. Press, New York, 1999
- [202]- M. Kiguchi, M. Nakatama, K. Fujiwara, K. Ueno, T. Shimada, K. Saiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L1408, 2003
- [203]- I. El Houti E Jazairi, T. Trigaud, J.P. Moliton, Transparent OTFT achieved by low cost process for flexible electronics, *EMRS 2007, Symposium I, Advances in transparent electronics – From materials to devices*, Strasbourg, 28 Mai – 1er Juin 2007
- [204]- I. El Jaizari, T. Trigaud, J.P. Moliton, OTFT with silk screen printed drain and source electrodes, *EMRS 2008, Symposium Q, Functional supramolecular architecture for organic electronics and nanotechnology*, Strasbourg, 26-30 mai 2008
- [205]- Cahiers d'optique oculaire, Les matériaux ESSILOR Int., <http://www.essilor.fr/pdf/materiaux.pdf>
- [206] P.V. Pesavento, R.J. Chesterfield, C.R. Newman and C.D. Frisbie, *J. Appl. Phys.* **96**, 7312, 2004
- [207] W. Rammal, Realisation de diodes électroluminescentes souples et caractérisation, *Thèse université de Limoges*, 2006
- [208] Shitao Li, Xuelang Qiao, Jianguo Chen, *Materials Chemistry and Physics* **98**, 144, 2006
- [209] W. F. Wu and B. S. Chiou, *Semicon. Sci. Techno.* **11**, 1317, 1996
- [210] S. Pratontep, F. Nüesch, L. Zuppiroli and M. Brinkmann, *Pys. Rev. B*, **72**, 085211, 2005
- [211] S. C. Lim, S. H. Kim, J. H. Lee, *Mat. Science and engineering B* **121**, 211-215, 2005
- [212] F. J. Meyer, M. C. Reuter, R. M. Reuter, R. M. Tromp, *Appl Phys A* **78**, 787, 2004
- [213] D. Knipp, R.A Street, *Journal of Non Crystalline Solids* **338-340**, 595, 2004
- [214] J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, M Vetter, A. Orpella, R. Alcubilla, *Synthetic Metals*, **146**, 355, 2004
- [215] Y.S. Jung, D.W. Lee, D.Y. Jeon, *Appl. surf. Sciences* **1-4**, 136, 2004

[216] D. Vuillaume , *J. Nanoscience and Nanotechnology* **2**(3/4), 267-279, 2002.

