THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES
De l'université de la Méditerranée

Spécialité :
Chimie

Par :

NÉNON Sébastien

Contribution à l'étude du transport ambipolaire dans les transistors organiques :

impact du procédé de fabrication sur les performances des couches minces.

Soutenue le 8 Octobre 2010

Jury :

David Beljonne	Senior research associate, FNRS Mons	*Rapporteur*
Jacques Tardy	Directeur de recherche, CNRS Lyon	*Rapporteur*
Teodor Silviu Balaban	Professeur, Université Aix-Marseille III	*Examinateur*
Claude Henry	Directeur de recherche, CNRS Marseille	*Examinateur*
Christine Videlot-Ackermann	Chargée de recherche, CNRS Marseille	*Examinatrice*
Frédéric Fagès	Professeur, Université Aix-Marseille II	*Directeur de thèse*

CINaM - UPR CNRS 3118

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Monsieur Claude Henry, directeur du CINaM UPR 3118, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse au laboratoire, et pour avoir accepté de participer au jury.

J'adresse tous mes remerciements au professeur Frédéric Fagès de l'université Aix-Marseille II pour son encadrement et ses conseils durant ces trois années de thèse et pour m'avoir permis d'intégrer son équipe. Je remercie aussi Madame Christine Videlot-Ackermann chargée de recherche pour son encadrement au quotidien, ses conseils, sa patience et sa gentillesse. Merci aussi pour la correction du manuscrit et les discussions.

Je remercie Messieurs David Beljonne de l'université de Mons Hainaut (Belgique) et Jacques Tardy de l'École Centrale de Lyon pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce mémoire. Je souhaite adresser toute ma gratitude à Monsieur David Beljonne pour m'avoir envoyé vers l'ISM à Bordeaux pour mon stage post-doctoral, et pour sa sympathie lors de notre rencontre et de nos discussion par mail.

Je remercie le professeur Téodor Silviu Balaban de l'université Aix-Marseille III d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Je tiens à remercier les collaborateurs de ce travail, notamment Monsieur Philippe Delaporte, Madame Anne-Patricia Alloncle et Ludovic Rapp du laboratoire LP3 pour les manipulations sur le laser. Je remercie Monsieur Noriyuki Yoshimoto et toute son équipe de l'université d'Iwate à Morioka (Japon) pour le temps investi dans les mesures AFM et DRX. Je remercie aussi l'équipe de l'université Mons Hainaut, et en particulier Messieurs Mathieu Surin, Simon Desbief et Roberto Lazzaroni pour m'avoir accepté parmi eux, et m'avoir formé sur l'AFM, avec simplicité, compétence et sympathie. Je remercie aussi Messieurs Damien Chaudanson et Serge Nietsche pour leurs explications et la formation sur le MEB.

Un grand merci à Monsieur Abdou Karim Diallo pour les grandes discussions scientifiques ou philosophiques du matin, et pour sa collaboration essentielle pour le LIFT.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à Monsieur Philippe Marsal de l'université d'Aix-Marseille II pour avoir eu la patience de me former sur les calculs en chimie théorique, et pour ses conseils. Merci d'avoir su me recadrer et me motiver dans les mo-

ments de doute, et pour m'avoir fait rencontrer des membres de la communauté de chimie théorique. Merci aussi pour les bons moments hors du labo.

Je voudrais remercier tous les membres de l'équipe IMMF du CINaM pour leur sympathie et les discussions autour du café, notamment Jörg Ackermann, Michel Camplo, Hugues Brisset et Jean-Manuel Raimundo. Un merci en particulier à Pascal Raynal pour son dévouement quotidien pour la survie du laboratoire, et à Olivier Siri pour sa sympathie, son ouverture d'esprit et son optimisme.

Je souhaite remercier aussi les personne avec qui j'ai eu la chance d'enseigner et en particulier Gilles Quelever. Un grand merci au Professeur André Samat de l'université Aix-Marseille II pour avoir été mon tuteur de monitorat, mais surtout pour sa gentillesse. Je vous souhaite une retraite heureuse.

Je voudrais saluer et remercier les thésards d'hier et aujourd'hui pour l'ambiance au labo, en particulier Patrick Secondo, Cyril Martini, Yahia Didane, Guillaume Poize, Romain Peresutti, Virginie Placide, Morgane Rivoal, ainsi que Anthony D'Aleo, Gilles Roche, Jérôme Courcambeck et les autres non-thésards. Merci pour les pots de rire !

Je voudrais remercier les Péruvs (Pyro, Beanou, Pic, Picouillou Junior, Chacha, Le Gros, Neits, Mahrmud, Titom et leurs conjoint(e)s) pour avoir accepté mes absences, et pour le soutien moral durant ces trois années et les précédentes. Que le Grand Gnou vous protège.

Je remercie toute ma famille pour leur soutien.

Je voudrais remercier les deux femmes de ma vie, ma mère et ma puce, pour avoir su assumer une grande partie de mon stress, et pour avoir su m'accompagner et me motiver avec beaucoup d'humour, d'amour et de tendresse. Je ne serais jamais arrivé là sans vous. Je vous dédie ce manuscrit, et le travail qui le précède.

Table des matières

1 Introduction générale **1**

1.1 État de l'art sur les transistors organiques à effet de champ (OFETs) . . 2

1.1.1 Quelques dates clés 2

1.1.2 Semi-conducteurs 3

1.1.3 Diélectrique 7

1.1.4 Modèles de transport 9

1.2 Description et principe de fonctionnement 11

1.2.1 Anatomie d'un transistor 11

1.2.2 Fonctionnement d'un transistor 12

1.2.3 La mobilité (μ) 13

1.2.4 La tension de seuil (V_T) 15

1.2.5 La tension de bandes plates (V_{ON}) 15

1.2.6 Le rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ 16

1.2.7 La pente sous seuil (S) 17

1.3 Transport ambipolaire 17

1.3.1 Le premier transistor ambipolaire 17

1.3.2 Architecture des transistors 18

1.3.3 Injection et transport de charges 22

1.3.4 Les phtalocyanines de cuivre 23

2 Procédure expérimentale **27**

2.1 Fabrication des transistors 28

2.1.1 Substrat et traitement de surface 28

2.1.2 Dépôt du semi-conducteur 30

2.1.3 Dépôt métallique 34

2.2 Caractérisation 35

2.2.1 Caractérisation électrique 35

2.2.2 Caractérisation optique et morphologique 38

3 Étude du transport ambipolaire pour le couple CuPc/F_{16}CuPc 43
3.1 Étude préliminaire . . . 44
3.1.1 Morphologie . . . 46
3.1.2 Mesures électriques . . . 50
3.1.3 Stabilité . . . 52
3.2 Caractérisation de dispositifs en bicouche . . . 54
3.2.1 Effet de la couche inférieure : cas de F_{16}CuPc . . . 57
3.2.2 Effet de la couche supérieure : cas de F_{16}CuPc . . . 65
3.3 Coévaporation . . . 70
3.4 Étude de l'interface F_{16}CuPc /CuPc par DRX . . . 73
3.5 Évaluation des propriétés électroniques des phtalocyanines par DFT . . . 78
3.5.1 Effet de l'environnement . . . 79
3.5.2 Effet d'une charge . . . 80
3.5.3 Discussion . . . 82
3.6 Conclusion . . . 85

4 LIFT 89
4.1 Dépôt des électrodes . . . 91
4.2 Dépôt de polymère isolant . . . 93
4.3 Dépôt des semi-conducteurs . . . 95
4.4 Transistors . . . 98
4.5 Vers un transistor ambipolaire . . . 101
4.5.1 Dépôt multi-étapes . . . 102
4.5.2 Dépôt en un tir . . . 104
4.6 Conclusion . . . 107

5 Vers la voie liquide 109
5.1 Étude des composés seuls . . . 112
5.1.1 PDIF-CN2 . . . 112
5.1.2 DH-DS2T . . . 117
5.2 Transistors ambipolaires par évaporation . . . 120
5.3 Transistors ambipolaires par voie liquide . . . 122
5.4 Conclusion . . . 125

6 Conclusion générale 127

A Listes des tables et figures 131

B Articles parus 145

Contexte

Depuis le début du XXème siècle, la communauté scientifique s'intéresse beaucoup aux composés inorganiques semi-conducteurs, comme par exemple le silicium (Si), le germanium (Ge), ou encore l'arseniure de gallium (GaAs). Ces matériaux présentent en effet de très bonnes performances, ainsi qu'une grande stabilité électrique et environnementale. Ceci est très important pour des applications comme l'électronique de puissance, ou encore l'informatique.
Leur manipulation n'est pourtant pas aisée. Ces matériaux sont minéraux, et donc, extraits de roches, ce qui impose de lourdes étapes de purification pour obtenir des composés cristallins. De plus, ces matériaux ne sont pas transparents, et il existe très peu de systèmes inorganiques flexibles.

Lorsque, dans les années 70, les premiers semi-conducteurs organiques ont été présentés, de nouvelles perspectives se sont ouvertes. En effet, travailler avec des matériaux organiques présente de nombreux avantages. Tout d'abord, la modulation des propriétés des matériaux par ingénierie moléculaire permet d'affiner les propriétés souhaitées pour ces semi-conducteurs. Ensuite, le coût de fabrication d'un dispositif est nettement réduit, surtout avec l'apparition de méthodes de dépôt liquide (rouleau à rouleau ou jet d'encre), qui permettent de créer de grande quantités de composants pour un coût réduit.
Malheureusement, quelques points posent encore problème. Les performances de dispositifs organiques sont beaucoup plus faibles. Si l'on compare la mobilité des charges dans du silicium cristallin et dans un semi-conducteur organique, cette mobilité est divisée par deux à trois ordres de grandeur. Un autre problème est la stabilité. En effet, les semi-conducteurs organiques, et plus particulièrement les type-n, sont très sensibles à l'environnement (oxydation, piégeage de charges). Les semi-conducteurs organiques ne sont donc pas destinés à l'électronique de pointe (informatique, électronique de puissance), mais des applications sont tout de même envisageables. En effet, dans le domaine de l'affichage par exemple (grâce aux OLEDs), ou les étiquettes RFID, les composés or-

ganiques ont leur rôle à jouer, et l'on commence à obtenir des systèmes à la fois stables, fiables, et relativement performants.

Le composant que concerne plus particulièrement notre étude est le transistor à effet de champ. Ce composant inventé par Shockley, Bardeen et Brattain en 1948 sert de porte logique électronique (équivalent à un interrupteur). Il est très utilisé actuellement dans le domaine de l'affichage par exemple, ou les circuits CMOS (transistor type MOSFET principalement). C'est un composant qui fonctionne en régime unipolaire, c'est à dire qu'il ne fonctionne que sous tension positive (ou négative) selon le type de semi-conducteur choisi.

C'est dans ce contexte que nous proposons d'étudier un phénomène récent (1995) qui est le transport ambipolaire. Les transistors dits "ambipolaires" peuvent fonctionner à la fois avec un canal p et un canal n, ce qui ouvre de nouvelles perspectives dans le cadre des circuits électroniques. Nous avons donc choisi d'étudier ce phénomène, ainsi que différentes voies de fabrication permettant d'obtenir des dispositifs ambipolaires.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres organisés comme suit :

- Le premier chapitre introduit les notions et concepts inhérents à l'étude du transistor, sous forme d'un état de l'art non exhaustif, et de quelques rappels théoriques.

- Le chapitre deux décrit les méthodes utilisées au sein du laboratoire pour fabriquer et caractériser nos composants, ainsi que le matériel utilisé.

- Dans le chapitre trois nous étudions un système basé sur les phtallocyanines de cuivre ($H_{16}CuPc$ et $F_{16}CuPc$), afin de mettre en lumière le transport ambipolaire, et les conditions nécessaires à son observation. Les composants sont réalisés par évaporation sous vide. Une étude théorique est menée en parallèle afin d'éclaircir quelques concepts.

- Dans le chapitre quatre, nous étudions ce même système de phtalocyanines, mais avec un procédé de fabrication différent : le LIFT (Laser Induced Forward Transfer). En nous appuyant sur les résultats obtenus aux chapitre trois, nous évaluons cette méthode de fabrication, ses qualités et défauts, et proposons quelques pistes de réflexion pour l'amélioration de ce procédé.
- Le chapitre cinq présente des transistors ambipolaires fabriqués par voie liquide,

méthode idéale pour des applications industrielles. Les molécules utilisées sont dans ce cas des dérivés solubles d'oligothiophènes et de pérylènes.

Le mémoire se termine par une conclusion générale, dans laquelle nous ferons un bilan des méthodes utilisées en confrontant les différents résultats, et proposerons quelques perspectives et idées à approfondir par la suite.

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 État de l'art sur les transistors organiques à effet de champ (OFETs)

1.1.1 Quelques dates clés

Des années 1930 à aujourd'hui, le domaine du transistor organique n'a fait que s'étendre, et prendre de l'ampleur. En quelques décennies ce dispositif électronique est devenu un véritable enjeu commercial, ainsi qu'un système indispensable dans l'étude de semi-conducteurs organiques.

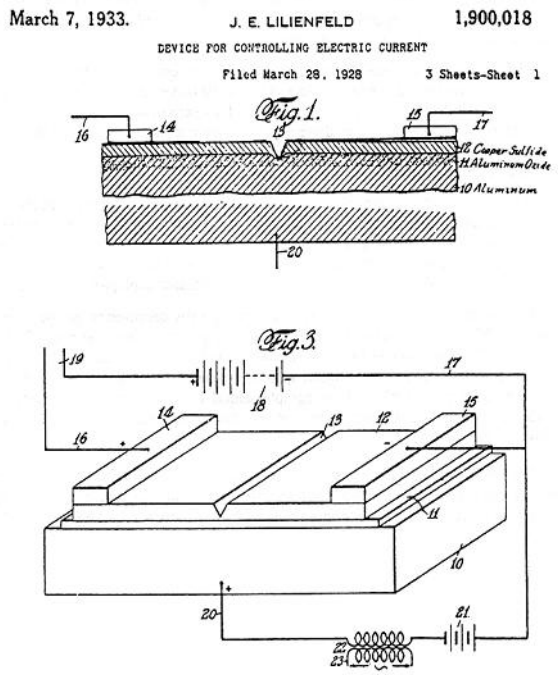


FIGURE 1.1 – Brevet de J.E. Lilienfeld : le premier transistor

Tout commence en 1930 lorsque J.E. Lilienfeld des Bell Labs dépose un brevet (figure 1.1) sur un "dispositif de contrôle du courant" [1]. Sans le savoir, il découvre le transistor à effet de champ. Mais il est très difficile de refaire ce dispositif, car la purification du germanium est fastidieuse. Il faut donc attendre 1955 pour voir la fabrication des premiers transistors [2] reproductibles, grâce à la maîtrise de la purification et du dopage du silicium.

1. JE. Lilienfeld, *US patent n° US1745175*, **1930**
2. G.C. Dacey, I. M. Ross, *Bell System Technical Journal*, 34, **1955**, 1149

En 1964 l'observation de l'effet de champ dans de petites molécules (phtalocyanines) [3] ouvre la voie de l'électronique organique, renforcé par la démonstration de la conductivité du polyacétylène en 1983 [4].

Les transistors organiques vont alors faire l'objet de recherches intensives, tant dans le domaine de la synthèse de nouveaux semi-conducteurs que dans celui de l'explication des phénomènes physiques et du transport.

1.1.2 Semi-conducteurs

Parmi la très grande quantité de semi-conducteurs présentés dans la littérature, quelques familles sont très performantes (figure 1.2). Parmi celles-ci on distingue les polyacènes, oligothiophènes ou encore les phtalocyanines. Dans la famille des polyacènes, le pentacène est un des composés les plus performants à l'heure actuelle en type-p avec des mobilités allant jusqu'à $3 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, pour des couches élaborées par évaporation sous vide [5].

Les thiophènes sont une autre famille de semi-conducteurs de type-p qui présentent de très bonnes mobilités, que ce soit sous forme d'oligomères (6T, DH4T) ou de polymères (*rr*-poly(3-hexylthiophène) (figure 1.3)). Ce dernier par exemple est soluble, facilitant les dépôts par voie liquide. Ce polymère présente une mobilité des trous de l'ordre de 0,1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ suivant les méthodes de déposition [6, 7, 8]. Il est très utilisé dans le domaine du photovoltaïque ou des OLEDs.

A l'heure actuelle, poussée par la commercialisation croissante de dispositifs organiques et le besoin de méthodes de fabrication simples et peu coûteuses, la recherche s'oriente vers des semi-conducteurs solubles. Ceci permet de déposer les couches minces

3. G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, **1964**, 603
4. F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, *J. Appl. Phys.*, 54, **1983**, 3255
5. H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.*, 92, **2002**, 5259
6. H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, *Nature*, 401, **1999**, 685
7. J.F. Chang, B.Q. Sun, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, T. Solling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Chem. Mat.*,16, **2004**, 4772
8. R.R.J. Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J.S. Liu, J.M.J. Frechet, M.F. Toney, *Macromolecules*, 38, **2005**, 3312.

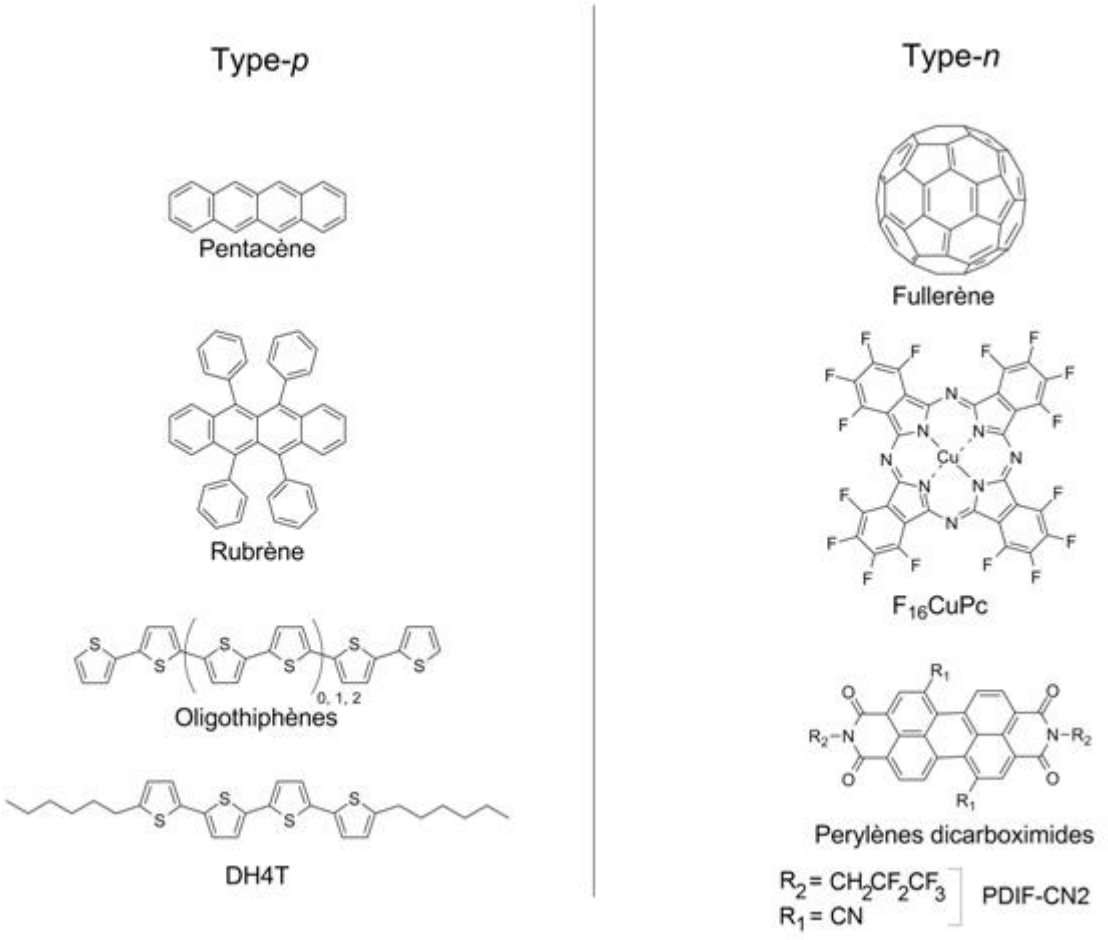


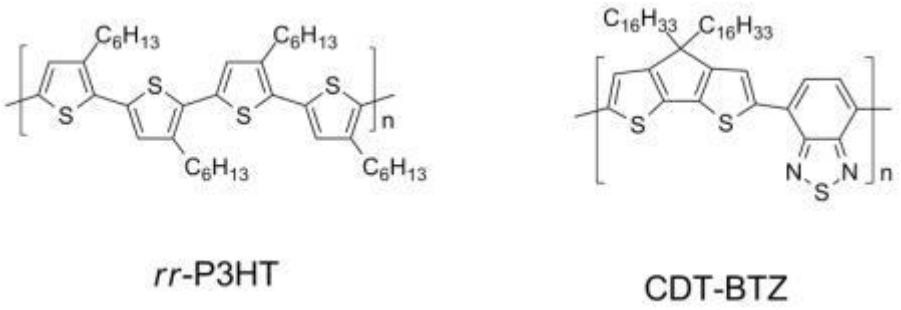
FIGURE 1.2 – Semi-conducteurs à base de petites molécules

par voie liquide, et notamment par impression ou jet de matière [9].

La première approche possible est la substitution d'un semi-conducteur par des groupes latéraux solubilisants qui sont en suite éliminés par post-traitement. Le premier exemple connu est celui du pentacène substitué sur le cycle central par un tetrachlorobenzène [10]. Ce substituant est éliminé par rétro Diels Alder à 200 °C, ce qui permet d'obtenir une couche de pentacène avec une mobilité de trous de 10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Une substitution par des esters sur une série d'oligothiophène a mené à des transistors avec une mobilité de 6.10^{-2} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [11] en éliminant les groupements ester par un recuit à 200 °C.

9. A.C. Arias, J.D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay, A. Salleo, *Chem. Rev.*, 110, **2010**, 3
10. A. R. Brown, A. Pomp, D. M. de Leeuw, M. D. B. Klaasen, E. E. Havinga, P. Herwig, K. Müllen, *J. Appl. Phys.*, 79, **1996**, 2136
11. C.E. Mauldin, K. Puntambekar, A.R. Murphy, F. Liao, V. Subramanian, J.M.J. Fréchet, D.M. DeLongchamp, D.A. Fischer, M.F Toney, *Chem. Mater.*, 21, **2009**, 1927

La seconde approche est la plus répandue. Le but est de greffer des chaînes latérales solubilisantes sans les éliminer par un recuit. Des dérivés solubles du pentacène ont ainsi été synthétisés, notamment en introduisant des chaînes alcynes sylilées sur le cycle central [12 13], permettant d'obtenir des mobilités de 0.17 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à l'air. La même modification sur des anthradithiophènes conduit aussi à des composés solubles de type-p très performants (1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à l'air) [14, 15]. Des dérivés solubles d'oligothiphènes (DH4T) ont aussi été synthétisés, menant à des dispositifs [16] avec des mobilités de trous de l'ordre de 10^{-3}.



rr-P3HT CDT-BTZ

FIGURE 1.3 – Polymères semi-conducteurs

Les polymères ne pouvant pas être déposé par évaporation, ils sont de bons candidats pour le dépôt liquide. Le copolymère de cyclopentabithiophène et benzothidiazole par exemple [17] (CBT-BTZ (figure 1.3), déposé par voie liquide présente une mobilité remarquable de 1,4 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

Outre les problèmes de solubilité, l'obtention de semi-conducteurs de type-n est difficile. En effet, le niveau LUMO d'un accepteur est élevé, facilitant ainsi l'oxydation par l'oxygène et le piégeage d'électrons par l'eau présents dans l'atmosphère [18]. Ces petites molécules pénètrent facilement dans les couches organiques, et leur réaction avec les semi-conducteurs mène à une dégradation importante des performances et de la stabilité des dispositifs. Il est aussi difficile d'injecter des électrons dans la couche à partir d'électrodes

12. J.E. Anthony, J.S. Brooks, D.L. Eaton, S.R.J. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 9482
13. M.M. Payne, S.R. Parkin, J.E. Anthony, C.C. Kuo, T.N.J. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **2005**, 4986
14. K.C. Dickey, J.E. Anthony, Y.L. Loo, *Adv. Mater.*, 18, **2006**, 1721
15. J.E. Anthony, *Chem. Rev.*, 106, **2006**, 5028
16. F. Garnier, R. Hajlaoui, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, F. Provasoli, *Chem. Mater.*, 10, **1998**, 3334
17. H.N. Tsao, J.W. Andreasen, A. Rouhanipour, D.W. Breiby, W. Pisula, K. Müllen, *Adv. Mater.*, 21, **2009**, 209
18. D.M. de Leeuw, M.M.J. Simenon, A.R. Brown, R.E.F. Einerhand, *Synth. Met.*, 87, **1997**, 53

métalliques. Pour un semi-conducteur de type-p, l'or est le métal idéal, avec un travail de sortie de 5 eV, et une stabilité parfaite à l'air. Le niveau LUMO des semi-conducteurs de type-n est plus proche de 2 à 3 eV. Les métaux présentant un travail de sortie proche de ces valeurs (aluminium, calcium) sont eux aussi sensibles à l'air, ce qui ne permet pas d'obtenir des dispositifs stables.

Il existe néanmoins des semi-conducteurs de type-n dont les niveaux LUMO sont proches du travail de sortie de l'or (figure 1.2 : F_{16}CuPc [19], PDIF-CN2 [20]). Des équipes ont défini des règles menant à une amélioration de la stabilité des semi-conducteurs de type-n. Newman et al [21] montrent par exemple que le niveau LUMO d'un type-n doit être inférieur à 3 eV afin de ne pas réagir avec l'humidité de l'air et/ou doper la couche organique.

Baisser l'énergie du niveau LUMO n'est pas simple, mais diverses voies de synthèse permettent d'y arriver. Depuis quelques années, il est connu que l'ajout de groupements attracteurs sur le cœur conjugué permet de baisser le niveau LUMO (par fluorination ou cyanilation par exemple). Un exemple classique est le couple CuPc/F_{16}CuPc [22]. La fluorination apporte un autre avantage. Lorsque l'on travaille avec des composés solubles, ceux-ci sont généralement substitués par des chaînes alkyles solubilisantes. Au sein d'un film, lorsque ces chaînes sont fluorées, le corps π-conjugué est isolé de l'extérieur par une épaisse barrière encombrante et hydrophobe créée par les fluors [23], empêchant ainsi l'eau de pénétrer dans les films organiques.

Les mobilités les plus élevées observées à ce jour l'ont été dans des monocristaux organiques. Ces monocristaux sont obtenus par sublimation en gradient de température. Une mobilité de 20 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ a par exemple été observée dans un monocristal de rubrène [24] (figure 1.2). L'observation dans ce cas d'une augmentation de la mobilité lorsque la température diminue montre que le transport par bandes est possible dans un monocristal organique.

19. Z.A. Bao, A.J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 207
20. C. Piliego, F. Cordella, D. Jarzab, S. Lu, Z. Chen, A. Facchetti, M.A. Loi, *Appl. Phys. A*, 95, **2009**, 303
21. C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P.C. Ewbank, K.R. Mann, *Chem. Mater.*, 16, **2004**, 4436
22. Z.A. Bao, A.J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 207
23. B.A. Jones, A. Facchetti, M.R. Wasielewski, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, **2007**, 15259
24. E. Menard, V. Podzorov, S.H. Hur, A. Gaur, M.E. Gershenson, J.A. Rogers, *Adv. Mater.*, 16, **2004**, 2097.

A l'heure actuelle, un autre élément du transistor est étudié de manière intensive. Il s'agit de l'isolant, le diélectrique de grille.

1.1.3 Diélectrique

L'impact du diélectrique de grille sur les performances et la stabilité des transistors est très important. L'amélioration de la qualité des diélectriques est devenu un enjeu majeur dans le domaine de l'électronique organique, ainsi qu'un des axes de recherche principaux, comme en témoigne une récente revue de Ortiz et al [25].

Le transport se déroule dans les premières monocouches du semi-conducteur, soit, à l'interface avec l'isolant. C'est donc cet isolant qui va définir la qualité du transport, en fonction de ses propriétés électroniques et morphologique. La modification de la nature de l'isolant va fortement influencer la mobilité du transistor, comme le montre le tableau 1.1 [26].

La capacitance de l'isolant doit être maximale pour travailler avec des tensions faibles. Pour augmenter la capacitance de l'isolant, deux solutions sont possibles : utiliser un matériau à forte constante diélectrique (κ), ou utiliser une faible épaisseur d'isolant (d). En effet, la capacitance se calcule ainsi :

$$C_i = \kappa \frac{\varepsilon_0}{d} \tag{1.1}$$

Avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide.

Il existe plusieurs types de diélectriques. Les diélectriques inorganiques (SiO_2, TiO_2, Ta_2O_5), les polymères (PMMA), les SAMs (Self Assembled Monolayers) et les diélectriques hybrides.

Les diélectriques inorganiques possèdent de grandes constantes diélectriques, mais représentent un important coût de fabrication. Dans le domaine des isolants organiques, les polymères sont déposables par voie liquide, et par ingénierie moléculaire il est possible de

25. R.P. Ortiz, A. Facchetti, T.J. Marks, *Chem. Rev.*, 110, **2010**, 205
26. d'après R.P. Ortiz, A. Facchetti, T.J. Marks, *Chem. Rev.*, 110, **2010**, 205

dielectric	semiconductor	μ ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	I_{ON}/I_{OFF}	year
BZT	pentacene	0.32	10^{+5}	1999
BST	pentacene	0.4−0.5		
Si_3N_4	pentacene	0.6		
Al_2O_3	pentacene	0.14	10^{+6}	2003
Ta_2O_5	pentacene	0.36	10^{+4}	2003
Al_2O_3+PAMs	pentacene	0.3		2004
Al_2O_3	pentacene	0.2	$2 \times 10^{+5}$	2004
Ta_2O_5	pentacene	0.51	10^{+5}	2004
ZrO_2	pentacene	0.12	10^{+4}	2004
ZrO_2+OTMS	pentacene	0.66	10^{+5}	
Gd_2O_3	pentacene	0.1	10^{+3}	2004
Ta_2O_5+HMDS	pentacene	0.2	10^{+5}	2005
TiO_2	pentacene	0.15		2005
TiO_2+OTS	pentacene	0.25		
Al_2O_3+HMDS	pentacene	0.14	10^{+5}	2007
Al_2O_3+HMDS	pentacene	0.62	10^{+7}	2007
Ta_2O_5	pentacene	0.45		2007
Ta_2O_5+HMDS	pentacene	0.51		
HfO_2	pentacene	0.13	$5 \times 10^{+3}$	2007
HfO_2	pentacene	2.2×10^{-2}	$>10^{+3}$	
Al_2O_3	pentacene	0.2		2008
$(HfO_2)_{0.75}(SiO_2)_{0.25}$	pentacene	0.11		2008
$(HfO_2)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$	pentacene	0.11		
HfO_2/Si_3N_4	pentacene	0.21		2008
PVP	pentacene	~0.1	10^{+3}−10^{+5}	
	pentacene	0.1	10^{+3}	2002
PVP copolymer	pentacene	3	10^{+5}	2002
	pentacene	2.9	10^{+5}	
PVAc/PVP	pentacene	0.1	10^{+5}	2004
polyimide	pentacene	0.1−0.3	$\sim10^{+2}$	2004
photocross-linkable PVP	pentacene	0.1−0.2		2005
	pentacene	2.59		2005
CPVP-Cn				
CPS-Cn	pentacene	0.1	$\sim10^{+4}$	2005
cross-linked PVP		0.08	$\sim10^{+4}$	
	pentacene	0.8	10^{+8}	2006
photopatternable PVP	pentacene	1.23	10^{+7}	2007
parylene-C				
PMMA	pentacene		$>10^{+4}$	2007
CPB (PVP)	pentacene	0.241	$\sim10^{+4}$	2007
	pentacene	0.49	10^{+7}	2008

TABLEAU 1.1 – Performances d'un transistor à base de pentacène en fonction du diélectrique de grille

modifier la constante diélectrique et de limiter la quantité de groupements chimiques aptes à piéger des charges. Les diélectriques hybrides sont généralement des oxydes métalliques dispersés dans des matrices polymères. Cette combinaison entre les hautes constantes diélectriques des oxydes, et la facilité de dépôt des polymères représente une voie intéressante de développement.

Une autre voie a été étudiée dans les années 2000. Il s'agit des SAMs. Les SAMs sont des molécules organiques qui une fois déposées sur un substrat vont former des liaisons covalentes avec les groupements de surface de ce substrat. C'est le cas par exemple du

HMDS (hexaméthyldisilazane) qui, déposé sur du SiO_2, forme une monocouche. Cette monocouche neutralise les groupements hydroxyle en surface de la silice, limitant ainsi le piégeage des électrons à l'interface avec l'isolant.

1.1.4 Modèles de transport

Une des grandes questions sur les transistors organiques est : quel est le mécanisme du transport dans un film organique ?

Pour les semi-conducteurs inorganiques et les monocristaux organiques, il s'agit d'un mécanisme de transport par bandes (les électrons sont délocalisés sur tout le matériau). La morphologie polycristalline ou amorphe des semi-conducteurs organiques rend la question moins triviale. On parle alors de transport par "sauts" (*hopping*) intramoléculaires, entre deux monocristaux dans un même grain ou entre deux grains. Ces trois types de transport ont donné naissance à différents modèles adaptés aux cas rencontrés dans des matériaux organiques.

C'est pourquoi différents modèles de transport ont été proposés depuis près d'un demi-siècle. Nous allons en voir quelques uns parmi les plus utilisés.

Modèle du désordre gaussien (GDM) Bässler propose en 1993 un modèle [27] prenant en compte le désordre moléculaire. Dans ce modèle, le transport est limité par le désordre énergétique dans un système amorphe. Le transport de charge d'un état localisé à l'autre est alors gouverné par une loi de probabilité de type Miller-Abrahams [28], dans laquelle un saut entre deux sites dépend de l'énergie de la molécule de départ et d'arrivée.

Modèle du piégeage-dépiégeage (MTR) Dans ce modèle proposé au départ par Le Comber [29] puis amélioré par Horowitz [30], le transport se déroule dans une bande délocalisée, dans laquelle se trouvent des pièges. La mobilité dépend fortement de la tension de grille et de la température, paramètres influençant le piégeage et dépiégeage des charges

27. H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B*, 175, **1993**,15
28. A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 120 **1960**, 745
29. P.G. Le Comber, W.E. Spear, *Phys. Rev. Lett.*, 25, 8, **1970**, 509
30. G. Horowitz, R. Hajlaoui, P. Delannoy, *J. Phys. III*, 5, 4, **1995**, 355

vers la bande de conduction. La principale limitation de ce modèle est l'hypothèse d'un transport par bande délocalisé sur une grande distance.

Modèle du saut à distance variable(VRH) Vissenberg et Matters [31] proposent en 1998 un transport par effet tunnel entre sites localisés. Dans ce cas, l'activation thermique ne fait pas passer la charge transportée vers une bande délocalisée, mais joue directement sur la probabilité d'un saut tunnel entre états localisés. La mobilité dépend très fortement de la tension de grille. En effet, plus il y a de charges accumulées, plus les niveaux de pièges profonds sont remplis. Les charges supplémentaires vont alors occuper des niveaux d'énergie plus élevée, ce qui nécessite une énergie d'activation plus faible pour un saut, selon la loi d'Arrhenius.

Modèle du Charging energy limited tunneling (CELT) Adapté d'un modéle de conduction dans les matériaux désordonnés [32] pour les matériaux granulaires avec joints [33] [34] [35] [36], ce modèle prend en compte deux autres paramètres limitant le transport : la dimension des grains et joints de grains. Dans ce cas, le transport prend deux formes, selon si il se déroule dans un grain (simple conduction), ou entre deux grains (saut tunnel).

Le débat est encore ouvert sur les mécanismes du transport. Les modèles actuels sont applicables dans des cas très particuliers (monocristaux, grains, joints de grains, polymères), et le mécanisme réel de transport au sein d'un film organique ne peut être évalué qu'en combinant ces modèles. Il y a néanmoins de nombreux exemples dans la littérature de cas où les modèles expliquent bien le transport.

31. M.C.J.M. Vissenberg, M. Matters, *Phys. Rev. B*, 57, **1998**, 12964
32. G.E. Pike, C.H. Seager, *Phys. Rev. B*, 10, **1974**, 1421
33. J.P. Pouget, C.H. Hsu, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 69, **1995**, 119
34. P. Sheng, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.*, 28, **1972**, 34
35. P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie *Phys. Rev. Lett.*, 31, **1973**, 44
36. P. Sheng, J. Klafter, *Phys. Rev. B*, 27, **1983**, 2583

1.2 Description et principe de fonctionnement

1.2.1 Anatomie d'un transistor

Un transistor à effet de champ est composé de plusieurs éléments essentiels. Tout d'abord, le substrat, qui peut être souple ou rigide, est le support sur lequel le transistor sera fabriqué et utilisé. Ce substrat dépend de l'utilisation qui sera faite du composant final. Si le transistor est destiné à l'affichage par exemple, le substrat pourra être un film plastique souple, tandis que si le composant est utilisé sur une carte électronique. Le substrat est donc la partie qui confère les propriétés mécaniques au transistor.

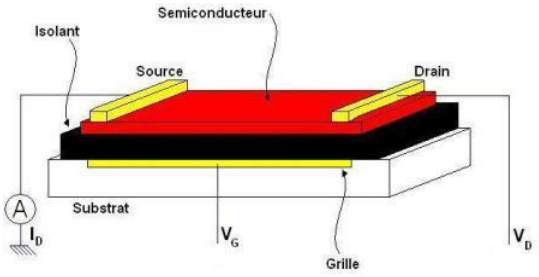


Figure 1.4 – Transistor organique à effet de champ

Le semi-conducteur (en rouge sur la figure 1.4) est le cœur du transistor, et est appelé couche active. C'est le matériau qui définira les propriétés électroniques du transistor, ainsi que ses performances, en étant le siège du transport des charge dans le canal (entre les électrodes source et drain).

Il y a trois électrodes :

- La première est la *source*. Cette électrode se nomme ainsi car c'est de cette dernière que proviennent les charges qui seront transportées par le semi-conducteur. C'est à cette électrode qu'est relié l'ampèremètre qui permet d'évaluer le courant traversant le dispositif.
- La deuxième électrode est le *drain*. C'est entre cette électrode et la source que l'on applique la *tension de drain*, qui permet de déplacer les charges dans le canal semi-conducteur.
- La troisième électrode est la *grille*. Cette électrode permet de polariser le semi-conducteur afin de rendre possible le transport de charges. C'est le bouton "marche / arrêt" du transistor. La polarisation se fait en imposant une tension entre la grille et la source, créant ainsi un champ électrique responsable de l'appellation "transistor

à effet de champ".

Entre l'électrode de grille et le semi-conducteur se trouve l'*isolant* de grille. Ce matériaux permet d'empêcher le passage de courant entre la grille et le semi-conducteur. C'est un des éléments clés de la qualité d'un dispositif.

Nous allons maintenant voir plus en détail le fonctionnement et l'intérêt de chacun de ces éléments.

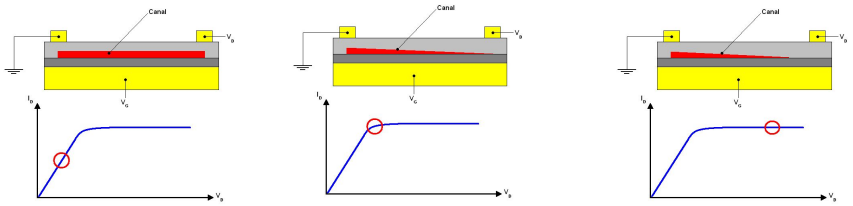
1.2.2 Fonctionnement d'un transistor

Lorsque l'on polarise l'électrode de grille grâce à une tension V_G, les porteurs de charge s'accumulent à l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur, créant ainsi un canal conducteur. En appliquant une tension V_D entre les électrodes Source et Drain, on va pouvoir drainer les charges accumulées dans le canal, et mesurer un courant I_D.

Les porteurs de charges majoritaires dépendront du type de semi-conducteur utilisé. Ce seront des trous dans le cas d'un semi-conducteur de type-p (charges positives), et des électrons dans le cas d'un semi-conducteur de type-n (charges négatives).

Si l'on prend l'exemple d'un semi-conducteur de type p, il faudra appliquer une tension de grille négative afin d'accumuler les trous à l'interface isolant / semi-conducteur. En faisant varier V_D, on peut alors faire fonctionner le transistor en accumulation. Si au contraire on applique une tension de grille positive, les charges drainées seront des électrons présents dans la couche, et on parlera alors de déplétion.

En regardant de plus près le régime d'accumulation, on distingue trois phases de fonctionnement (à V_G fixe) :



$|V_D| < |V_G| - |V_T|$ a) Régime linéaire

$|V_D| = |V_G| - |V_T|$ b) Pincement

$|V_D| > |V_G| - |V_T|$ c) Régime de saturation

Tout d'abord, le régime linéaire (a). C'est la phase au cours de laquelle le canal se forme. Les charges sont injectées en continu, et drainées à la même vitesse. Lorsque V_D devient équivalent à V_G-V_T (V_T étant la tension de seuil dont on parlera plus tard), le canal commence à saturer, c'est à dire que l'on injecte plus de charges, mais elles seront drainées plus difficilement. On dit alors que le canal se pince (b). Quand V_D augmente encore, on est en régime de saturation (c), et le courant I_D atteint un palier correspondant au courant maximal que l'on peut obtenir pour cette tension de grille.

L'extraction des paramètres d'un transistor se fait à partir de deux types de mesures. La première mesure permet d'obtenir la courbe de sortie du transistor I_D=f (V_D), à V_G constant. Il s'agit de la courbe que l'on obtient lorsque le transistor est dans son régime de fonctionnement normal. On peut distinguer sur la courbe les deux régimes de fonctionnement (linéaire et saturation).

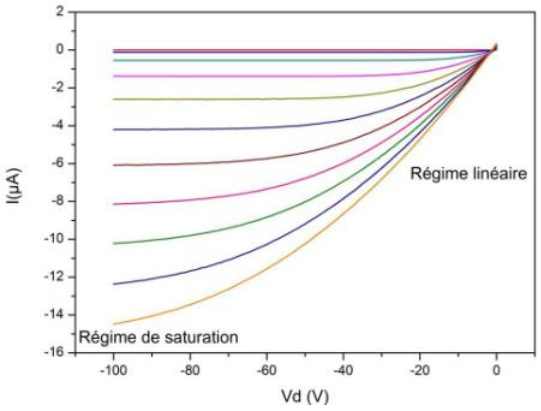


FIGURE 1.5 – Courbe de sortie d'un transistor

La deuxième mesure est appelée courbe de transfert, I_D=f (V_G) à V_D constant et permet d'extraire d'autres paramètres importants d'un transistor comme nous le verrons plus tard.

1.2.3 La mobilité (μ)

La mobilité, exprimée en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, représente la facilité qu'ont les porteurs de charge à se déplacer dans le semi-conducteur en présence d'un champ électrique. Elle dépend principalement de la morphologie de la couche (dimension des grains, joints de grains, maille cristalline). Plus la mobilité est élevée, plus la couche active est efficace pour transporter des charges.

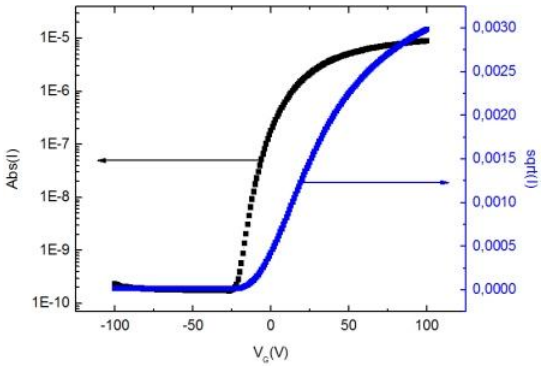


FIGURE 1.6 – Courbe de transfert d'un transistor

Ce paramètre est extrait à partir de la courbe de sortie (I_D=f (V_G)). Lorsque l'on trace la courbe de sortie, le courant de drain (I_D) est régi par l'équation suivante :

$$I_D = \frac{W.\mu.C_i}{2L}.(V_G - V_T)^2 \tag{1.2}$$

Avec W qui est la largeur du canal, L la longueur du canal, C_i la capacitance de l'isolant. L'extraction de la mobilité se fait en régime de saturation. Pour l'extraire, il faut s'affranchir de la tension de seuil (V_T) que l'on ne connait pas à l'avance. On peut le faire en traçant à V_D constant. On a alors :

$$\sqrt{\mu} = \frac{\sqrt{I_D}}{(V_G - V_T)}.\sqrt{\frac{2L}{W.C_i}} \tag{1.3}$$

En dérivant par rapport à V_G, avec V_T constant, on a :

$$\sqrt{\mu} = \frac{\partial\sqrt{I_D}}{\partial V_G}.\sqrt{\frac{2L}{W.C_i}} \tag{1.4}$$

On peut donc mesurer la mobilité à partir de la pente de $\sqrt{I_D} = f(V_G)$:

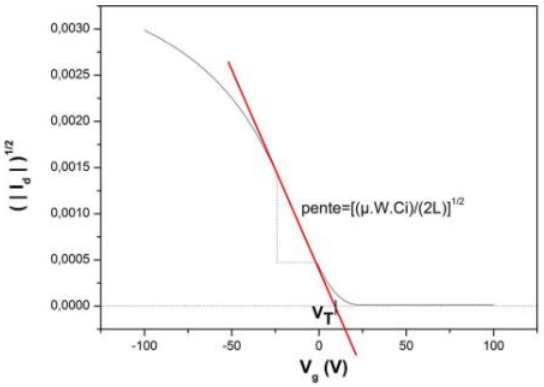


FIGURE 1.7 – Courbes de transfert d'un transistor

1.2.4 La tension de seuil (V_T)

Le V_T, aussi appelé tension de seuil, est un paramètre qui, à l'origine, représente la tension de grille à partir de laquelle on atteint le régime d'inversion. Mais ceci est vrai dans le cas d'un MOSFET, un OFET ne présentant pas de régime d'inversion. De nombreuses discussions animées sont encore en cours pour déterminer la valeur physique réelle de ce paramètre [37].

L'extraction du V_T se fait comme la mobilité à partir de la courbe de transfert. V_T est obtenu en extrapolant la tangente à la zone linéaire jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses, mais il peut aussi être calculé de la manière suivante [38] :

$$V_T = \frac{\pm q.n_0.d}{C_i} + V_{ON} \tag{1.5}$$

Avec q la charge élémentaire, n_0 la densité de porteurs majoritaires, d l'épaisseur de la couche, C_i la capacitance de l'isolant et V_{on} la tension de bandes plates.

1.2.5 La tension de bandes plates (V_{ON})

V_{on} est la tension de bandes plates. C'est la tension de grille à laquelle les niveaux de Fermi du semi-conducteur et du métal de l'électrode de grille sont alignés [39] [40]. C'est donc la tension à partir de laquelle l'accumulation d'électrons ou de trous devient possible à l'interface isolant/semi-conducteur.

Pour un semi-conducteur type-n (p), lorsque V_G est inférieur (supérieur) à V_{ON}, on se trouve en régime de déplétion, et lorsque V_G est supérieur (inférieur) à V_{ON}, on est en régime d'accumulation.

V_{ON} est extrait à partir de la courbe de transfert (figure 1.8). Il s'agit de la tension de grille pour laquelle le courant de drain est le plus faible. Dans le cas idéal, V_{ON} vaut 0 V.

37. G.Horrowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Adv. Mater*,**10**, 923 (1998)
38. G. Horowitz, P. Lang, M. Mottaghi, H. Aubin, *Adv. Funct. Mater.*, 14, **2004**, 1069
39. E. J. Meijer, C. Tanase, P. W. M. Blom, E. Van Veenendaal, B.-H. Huisman, D. M. de Leeuw, T. M. Klapwijk, *Appl. Phys. Lett.*, 80, **2002**, 3838
40. E. J. Meijer, C. Detcheverry, P. J. Baesjou, E. Van Veenendaal, D. M. de Leeuw, T. M. Klapwijk, *J. Appl. Phys.*, 93, **2003**, 4831

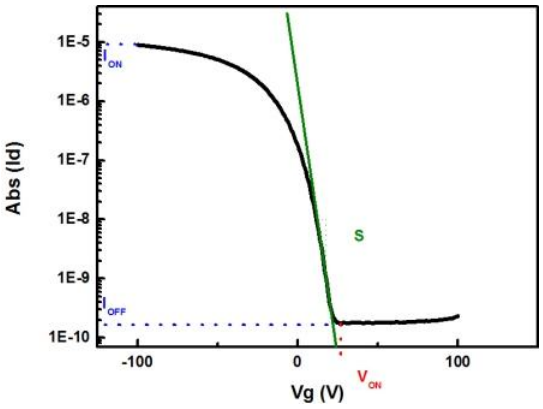


FIGURE 1.8 – Extraction des paramètres de la courbe de transfert

1.2.6 Le rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$

Le rapport on/off est une caractéristique importante des transistors. Il s'agit en fait du rapport entre le courant de drain maximum et minimum à une tension de drain donnée. Cette caractéristique représente la commutation entre les états off et on d'un transistor. Le rapport doit être le plus grand possible pour que le transistor soit utilisable au sein d'un dispositif électronique type CMOS. Le rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$se calcule ainsi :

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = \frac{\mu}{\sigma}\frac{C_i^2 V_D^2}{qN_a d^2} \tag{1.6}$$

Le courant I_{OFF} [41] est dépendant de la conductivité du film lorsqu'aucun champ électrique n'est appliqué. Cette conductivité s'exprime ainsi :

$$\sigma = \frac{L}{dW}\frac{I_{dbulk}}{V_D}\bigg|_{V_G=0V} \tag{1.7}$$

Le courant I_{ON} [42] quant à lui dépend de la morphologie de la couche active. Il dépendra donc fortement de la dimension des joints de grains, et de la structures des premières couches où se déroule le transport.

41. D. M. Russel, T. Kugler, C. J. Newsome, S. P. Li, M. Ishida, T. Shimoda, *Synth. Met.*, 156, **2006**, 769

42. A.R. Brown, C.P. Jarret, D.M. de Leeuw, M. Matters, *Synth. Met.*, 88, **1997**, 37

L'extraction de I_{ON} et I_{OFF} se fait sur la courbe de transfert en échelle logarithmique (figure 1.8). Il s'agit respectivement du courant le plus fort et le plus faible mesurés.

1.2.7 La pente sous seuil (S)

S est la pente sous seuil (figure 1.8). Ce paramètre est extrait en mesurant la pente de la zone linéaire de la courbe de transfert en se plaçant en échelle logarithmique (S est exprimé en V.décade^{-1}). Cela représente la variation de tension de grille nécessaire pour augmenter le courant de drain d'une décade.

La pente sous seuil s'exprime de la manière suivante :

$$S = \frac{dV_G}{dlog_{10}(I_D)} = \frac{kT}{q} ln(10) \left(1 + \frac{C_d + C_{it}}{C_i}\right) \tag{1.8}$$

Dans ce cas, tous les défauts sont pris en compte, qu'ils soient à l'interface isolant/semi-conducteur ou dans la couche. Dans la majorité des cas, les défaut dans la couche sont négligeables devant les défauts d'interface, et dans ce cas, l'équation utilisée devient :

$$S = \frac{kT}{q} ln(10) \left(1 + \frac{qN_{SS}}{C_i}\right) \tag{1.9}$$

Avec N_{SS} étant la densité d'états d'interface, et k la constante de Boltzmann. S est représentatif de la qualité de l'interface isolant/semi-conducteur, et de la quantité de pièges s'y trouvant.

1.3 Transport ambipolaire

1.3.1 Le premier transistor ambipolaire

Contrairement à de nombreuses autres, la découverte du transport ambipolaire dans les semi-conducteurs organiques n'est pas le fruit du hasard. Un des grands problèmes

posés par les transistors organiques est l'absence de régime d'inversion. Ce régime permet aux transistors inorganiques de type-p (type-n) de transporter des charges négatives (positives) sous certaines conditions. C'est donc en voulant observer le transport d'électrons et de trous au sein d'un même dispositif que le premier transistor ambipolaire a vu le jour grâce aux travaux de Dodabalapur et al. [43].

Sur un substrat Si/SiO_2 des électrodes en bottom contact ont été déposées, puis successivement les deux semi-conducteurs (figure 1.9), et enfin une couche inerte d'encapsulation.

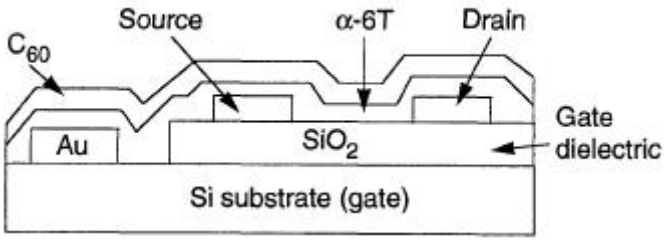


FIGURE 1.9 – Dispositif expérimental de Dodabalapur et al. : transistor bicouche en bottom contact

Du transport de trous a été observé en imposant des tensions de grille et de drain négatives, et lorsque les tensions sont positives, du transport d'électrons. Le changement de tension de grille permet d'aligner le niveau de Fermi de l'or sur le niveau LUMO du semi-conducteur de type-n afin d'injecter des électrons, ou sur le niveau HOMO du semi-conducteur de type-p afin d'injecter des trous (figure 1.10).

Ainsi, il devient possible d'observer un régime d'accumulation quelque soit la tension de grille, ce qui est très prometteur pour l'électronique logique (type CMOS) [44].

1.3.2 Architecture des transistors

La grande majorité des transistors ambipolaires rapportés dans la littérature sont fabriqués à partir de deux semi-conducteurs de type opposé. Ces semi-conducteurs sont

43. A. Dodabalapur, H.E. Katz, L. Torsi, R.C. Haddon, *Science*, 269, **1995**, 1560
44. B. Crone, A. Dodabalapur, Y.Y. Lin, R.W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpashkar, H.E. Katz, W. Li, *Nature*, 403, **2000**, 521

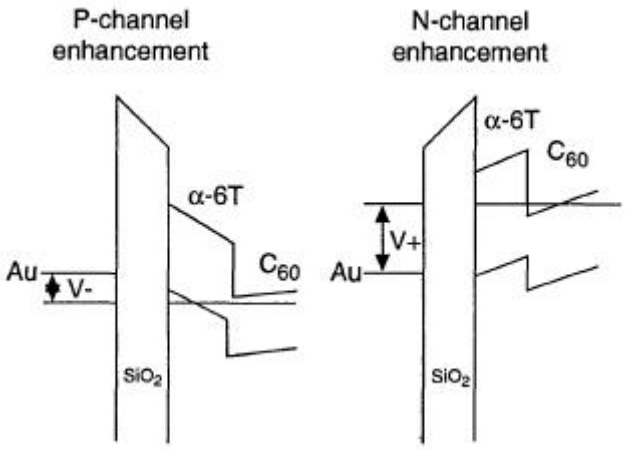


FIGURE 1.10 – Diagramme de bandes du système α-6T/C_{60}

généralement sélectionnés parmi les plus performants en couche mince (C_{60}, pentacène, phtalocyanines), et combinés afin d'observer du transport ambipolaire.

Il existe néanmoins des semi-conducteurs ambipolaires dits "ambipolaires intrinsèques". Ces molécules ou polymères sont synthétisés en combinant des fragments p et n. Le BBTDPP1 par exemple [45] (figure 1.11),présente des mobilités balancées de 0,1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les électrons et les trous.

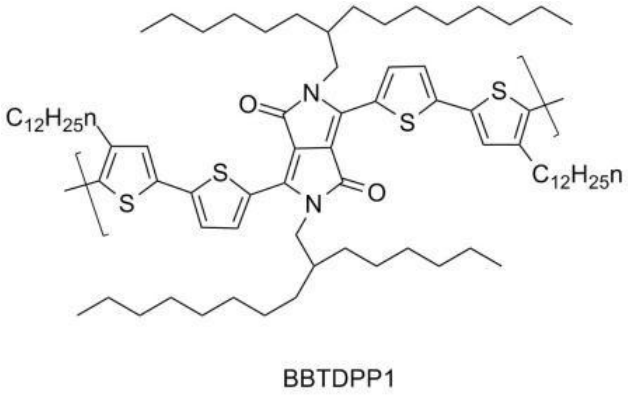


FIGURE 1.11 – Un exemple de copolymère ambipolaire

Des molécules issues de la combinaison de thiophènes et fullerènes présentent aussi des caractéristiques ambipolaires (figure 1.12 2), suivant le substituants utilisés [46].

45. L. Bürgi, M. Turbiez, R. Pfeiffer, F. Bienewald, H.J. Kirner, C. Winnewisser, *Adv. Mater.*, 20, **2008**, 2217

46. Y. Kunugi, K. Takimiya, N. Negishi, T. Otsubob, Y. Aso, *J. Mater. Chem.*, 14, **2004**, 2840

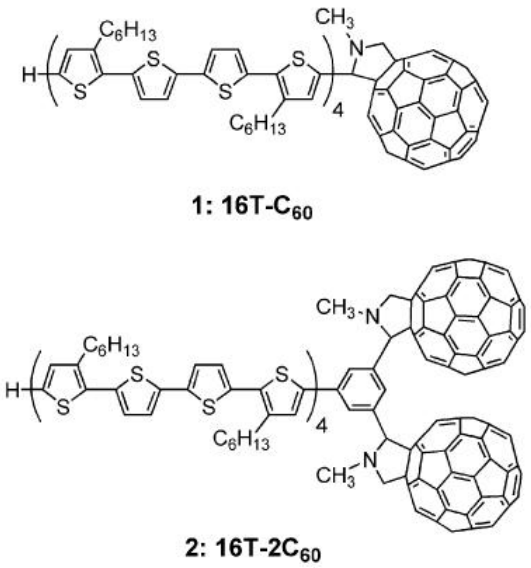


FIGURE 1.12 – Modification d'une molécule de type-p (1) pour obtenir une molécule ambipolaire (2)

Les transistors ambipolaires élaborés à partir d'un semi-conducteur de type-p et un de type-n peuvent présenter deux architectures différentes : soit une bicouche, soit un mélange des deux composés.

Le premier cas est le plus courant. Dans ce cas, les films semi-conducteurs sont empilés, comme dans le transistor de Dodabalapur et al. présenté précédemment. Ces systèmes bicouches ont été élaborés à partir de matériaux variés. Des transistors ambipolaires bicouches ont été obtenus à partir de petites molécules comme le pentacène combiné avec des dérivés du perylène (P13) [47] (figure 1.13) avec des électrodes asymétriques (Mg, Au), ou encore le même pérylène combiné avec du DH4T [48] (figure 1.13) qui présente des mobilités balancées de l'ordre de 3.10^{-2} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Ce dernier émet de la lumière lors du transport, du fait de la recombinaison des charges à l'interface entre les deux semi-conducteurs. C'est un OLET (Organic Light Emmiting Transistor), qui combine les propriétés d'une OLED et d'un transistor. Le meilleur transistor ambipolaire à l'heure actuelle est une bicouche pentacène/C_{60} qui présente des mobilités presque balancées de 0,23 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les électrons et de 0,14 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les trous [49]. Aucun transistor ambipolaire en bicouche élaboré par voie liquide avec de petites molécules

47. C. Rost, D. J. Gundlach, S. Karg, W. Riess, *J. Appl. Phys.*, 95, **2004**, 5782
48. F. Dinelli, R. Capelli, M. A. Loi, M. Murgia, M. Muccini, A. Facchetti, T. J. Marks, *Adv. Mater.*, 18, 2006, 1416
49. S.D Wang, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, *Org. Elec.*, 7, **2006**, 457

n'a été rapporté à ce jour dans la littérature, dû à la difficulté de trouver des solvants orthogonaux pour chaque semi-conducteur.

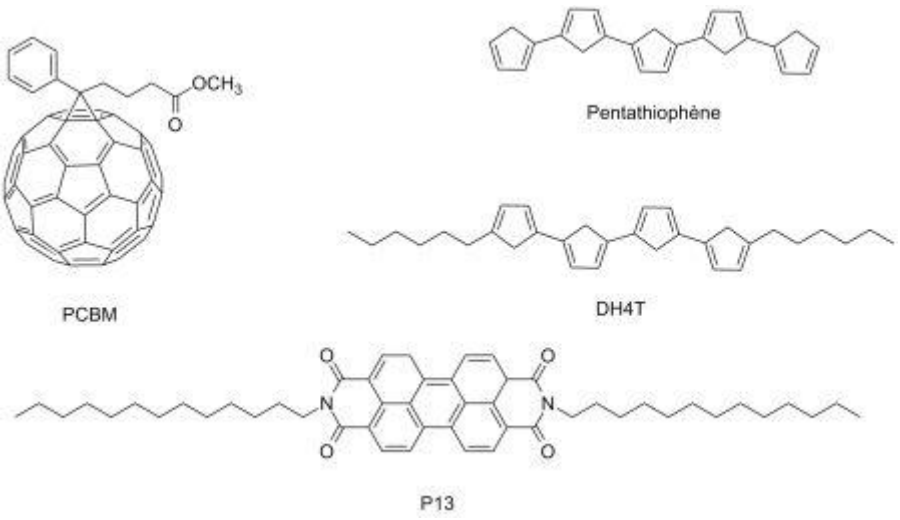


Figure 1.13 – Molécules utilisées pour les transistors ambipolaires

Dans le second cas, le mélange des deux semi-conducteurs est fait soit par coévaporation, soit par dépôt liquide d'un mélange des deux composés en solution. La coévaporation de pentathiophène et de pérylène P13 [50] (figure 1.13) a par exemple permis d'obtenir des mobilités balancées de l'ordre de 10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Le dépôt par voie liquide est principalement utilisé avec des polymères, qui peuvent être combinés avec de petites molécules. Le premier exemple de la littérature a été obtenu à partir d'un solution de poly(3-alkylthiophene) et d'un dérivé du pérylène [51]. Ce transistor ambipolaire présente des performances faibles (10^{-7} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les trous et 10^{-9} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les électrons). Un des semi-conducteurs les plus utilisés en combinaison avec un polymère est le PCBM (figure 1.13), un dérivé du fullerène. Lorsqu'il est combiné avec un polymère de thieno[2,3-b]thiophene et de terthiophene, des mobilités balancées de l'ordre de 10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ sont obtenues [52].

Actuellement, les transistors ambipolaires par voie liquide sont des mélanges de polymères, et des mobilités balancées de l'ordre de 10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ont été atteintes [53].

50. M. A. Loi, C. Rost-Bietsch, M. Murgia, S. Karg, W. Riess, M. Muccini, *Adv. Funct. Mater.*, 16, **2006**, 41
51. K. Tada, H. Harada, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, **1996**, 944
52. M. Shkunov, R. Simms, R. Heeney, S. Tierney, I. McCulloch, *Adv. Mater.*, 17, **2005**, 2608
53. K. Szendrei, D. Jarzab, Z. Chen, A. Facchetti, M.A. Loi, *J. Mat. Chem.*, 20, **2010**, 1317

1.3.3 Injection et transport de charges

De manière traditionnelle, le métal utilisé pour les électrodes source et drain est l'or (Φ = 5,1 eV). En utilisant ce métal, il est possible d'injecter des charges sur le niveau HOMO (trous) ou LUMO (électrons) d'une molécule si ce niveau est proche de 5,1 eV. Les semi-conducteurs sont donc classés en deux catégories : les types-p et les types-n en fonction du niveau le plus proche de celui de l'or. Il a été montré il y a quelques années que le pentacène (type-p) était capable de transporter des électrons en utilisant des électrodes de calcium, dont le faible travail de sortie permet d'injecter des charges sur le niveau LUMO de ce matériau [54]. Il est donc possible d'observer du transport ambipolaire dans tous les semi-conducteurs à condition d'adapter le travail de sortie des électrodes. Cependant, deux problèmes se posent. Tout d'abord, déposer des électrodes asymétriques (Ca/Au p.ex.) rend le processus de fabrication plus complexe. Ensuite, les métaux à faible travail de sortie (Ca, Al) s'oxydent facilement à l'air, rendant la commercialisation de ces dispositifs impossible. Il est donc préférable de travailler avec un seul type d'électrodes. Cependant, des travaux récents ont montré qu'un traitement à base de LiF permet d'injecter les deux types de charges dans une couche de pentacène [55].

Par ingénierie moléculaire, il est possible de synthétiser des molécules présentant un gap faible (<1 eV) afin de pouvoir injecter des charges à partir d'électrodes symétriques sur les niveaux HOMO et LUMO du matériau. C'est le cas du dithiolène de nickel [56] qui présente des mobilités balancées de 10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à l'air avec des électrodes en or.

Parmi les semi-conducteurs utilisés pour observer du transport ambipolaire, les phtalocyanines de cuivre ont été les plus étudiées. Leur étude a permis de comprendre beaucoup mieux le transport ambipolaire.

54. T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.*, 85, **2004**, 2098 et R. Schmechel, M. Ahles, H. von Seggern, *Appl. Phys. Lett.*, 98, **2005**, 084511

55. C.-Y. Yang, Dhananjay, S.-S. Cheng, C.-W. Ou, Y.-C. Chuang, M.-C. Wu, C.-W. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, 92, **2008**, 253307

56. T.D. Anthopoulos, S. Setayash, E. Smits, M. Cölle, E. Cantatore, B. de Boer, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, *Adv. Mater.*, 18, **2006**, 1900

1.3.4 Les phtalocyanines de cuivre

Connues depuis les années 30, les phtalocyanines de cuivre sont des semi-conducteurs très étudiés. Ce sont des molécules qui présentent un système π-conjugué important, centré sur un atome de cuivre (II). Le squelette carboné est plan, donnant lieu à un empilement π efficace grâce à un bon recouvrement des orbitales π entre deux molécules voisines.

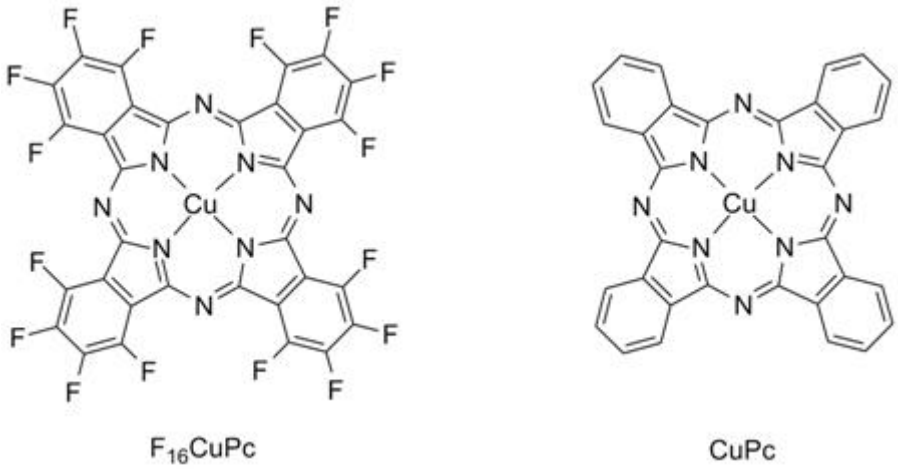


Figure 1.14 – Phtalocyanines de cuivre

Ce sont des pigments bleus ou verts (hydrogénée ou fluorée), non toxiques, et donc fortement utilisés dans l'industrie textile. Leur faible solubilité dans les solvants organiques usuels ne permet pas d'envisager le dépôt liquide, mais le dépôt par évaporation sous vide permet d'obtenir des couches minces actives sous un effet de champ.

La phtalocyanine de cuivre, synthétisée pour la première fois dans les années 30 [57] est un pigment bleu, semi-conducteur qui a été très largement étudié depuis sa synthèse. La hexadecafluorophtalocyanine [58] est l'homologue de la précédente, mais les hydrogènes périphériques ont été remplacés par des atomes de fluor. Comme nous l'avons vu précédemment, l'ajout de groupements attracteurs en périphérie d'un système π-conjugué est connu pour modifier les niveaux HOMO et LUMO d'une molécule de sorte à observer du transport de type-n [59].

Ces molécules étant connues et étudiées depuis de nombreuses années, elles repré-

57. R.P. Linstead, A.R. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 7, **1934**, 1022
58. J.M. Birchall, R.N. Haszeldine, J.0. Morley, *J. Chem. Soc C*, **1970**, 2667
59. Z.A. Bao, A.J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 207

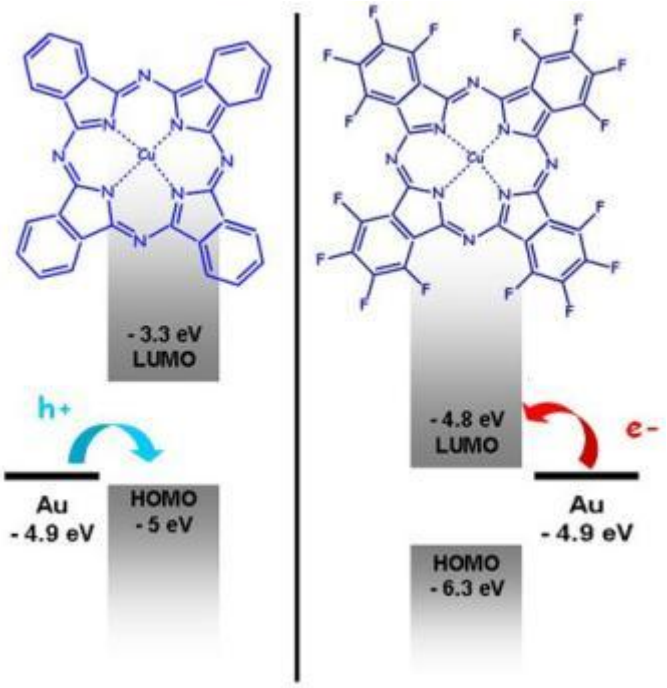


FIGURE 1.15 – Niveaux HOMO et LUMO des phtalocyanines et niveau de Fermi de l'or.

sentent un couple modèle idéal pour étudier le transport ambipolaire. De plus, la proximité de leurs paramètres de maille cristalline et de leur géométrie permet d'envisager la croissance d'un semi-conducteur sur l'autre (système bicouche).

Ces deux molécules sont présentées comme stables à l'air, bien qu'aucune étude dans le temps n'ait été faite avant celle que nous présentons dans le chapitre 3.

Mori et al, ont étudié les performances de bicouches F_{16}CuPc/CuPc en faisant varier l'épaisseur de la couche inférieure (F_{16}CuPc) [60]. Entre 4 nm et de 12 nm d'épaisseur le transport ambipolaire a été observé, avec des mobilités pour les électrons et les trous situées entre 10^{-3} et 10^{-2} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Cette équipe a par la suite étudié la morphologie des bicouches de phtalocyanines (F_{16}CuPc/CuPc et CuPc/F_{16}CuPc), mettant ainsi en avant pour la première fois la présence d'une couche intermédiaire entre les deux semi-conducteurs [61]. Cette couche intermédiaire dépend de la rugosité du film semi-conducteur déposé en premier. En effet, lorsque la CuPc, plus rugueuse, est déposée en premier, la couche intermédiaire est plus épaisse et dégrade le transport [62]. L'existence d'une couche

60. R. Ye, M. Baba, K. Suzuki, K. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, **2007**, 2878
61. R. Ye, M. Baba, Y. Oishi, K. Mori, K. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, 86, **2005**, 253505
62. R. Ye, M. Baba, K. Suzuki, K. Mori, *Thin Solid Films*, 517, **2009**, 3001

intermédiaire a aussi été observée par Opitz et al. [63] dans des couches de CuPc et F_{16}CuPc coévaporées.

Yan et al. ont étudié les même systèmes en configuration sandwich (électrodes source et drain entre les couches de semi-conducteurs [64]. Ils ont mis en évidence la présence d'un transfert de charge entre les deux molécules créant un important dipôle d'interface. Ce dipôle dégrade les performances en augmentant la conductivité de la bicouche sous polarisation nulle. Une étude UPS a par la suite précisé l'effet de ce dipôle [65], en montrant la présence d'une zone de charge d'espace de 15 nm, avec l'accumulation des porteurs libres proche de l'interface, les électrons dans le couche de F_{16}CuPc et les trous dans la couche de CuPc.

Ce couple de molécules commerciales représente donc un système modèle idéal pour étudier le transport ambipolaire. C'est pourquoi nous proposons une étude plus poussée sur ce système, afin de mieux comprendre la formation et l'effet de la couche intermédiaire sur le transport en fonction de différents paramètres tels que l'épaisseur et l'ordre des couches dans les systèmes bicouches, la température du substrat durant le dépôt ou encore les ratios dans des mélanges volumiques.

63. A. Opitz, B. Ecker, J. Wagner, A. Hinderhofer, F. Schreiber, J. Manara, J. Pflaum, W. Brütting, *Organic Electronics*, 10, **2009**, 1259

64. J. Wang, H. Wang, X. Yan, H. Huang, D. Yan, **Appl. Phys. Lett.**, 87, **2005**, 093507

65. K.M. Lau, J.X. Tang, H.Y. Sun, C.S. Lee, S.T. Lee, D. Yan, *Appl. Phys. Lett.*, 88, **2006**, 173513

Chapitre 2

Procédure expérimentale

Dans ce chapitre nous passons en revue les méthodes expérimentales de fabrication et de caractérisation des transistors. Dans un premier temps nous verrons la fabrication des composants, tant par évaporation que par dépôt liquide, ainsi que le traitement de surface utilisé. Nous présenterons par la suite les méthodes de caractérisation électrique permettant d'extraire les paramètres des transistors, puis les techniques de caractérisation optique et morphologique des couches minces.

2.1 Fabrication des transistors

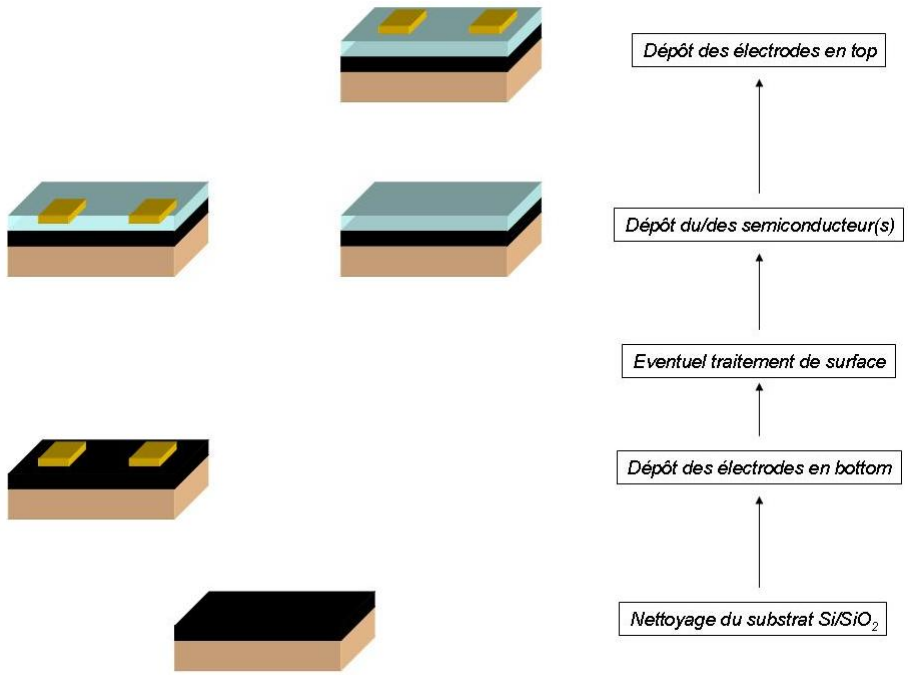


Figure 2.1 – Étapes de fabrication d'un transistor organique

2.1.1 Substrat et traitement de surface

Le substrat utilisé est une couche de Silicium (Si) fortement dopé (Si de type P, dopant Bore, résistivité 1-10 Ω/cm) servant à la fois de substrat et d'électrode de grille lors des mesures. Sur ce substrat une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) de 300 nm est formée par croissance thermique. Ces substrats sont fournis par Vegatec, France. La capacitance de l'isolant est de 12 nF.

Le nettoyage de ces substrats se fait les plongeant dans une solution d'acétone ou du tetrahydrofurane et en les passant dans un bain à ultrason quelques minutes, puis en faisant un rinçage à l'éthanol. Un soufflage à l'argon élimine les dernières traces d'éthanol, ainsi que des poussières éventuelles.

Le SiO_2 présente des groupements hydroxyles (-OH) en surface. Ceci a pour conséquence de rendre la surface très hydrophile, et donc de piéger des charges négatives à l'interface isolant/semi-conducteur. Ce phénomène peut devenir gênant lorsque l'on souhaite observer des semi-conducteurs de type-n. En effet, dans ce cas la grille est polarisée positivement, attirant les électrons vers la surface de SiO_2, et favorisant le piégeage de ces derniers.

Dans ce cas, on peut avoir recours à des traitements de surface, qui vont rendre la surface hydrophobe (figure 2.3). Nous avons utilisé du HMDS (hexamethyldisilazane), qui forme des liaisons covalentes entre le silicium des groupements silazanes et l'oxygène des groupements hydroxyles de surface comme montré dans la figure 2.2.

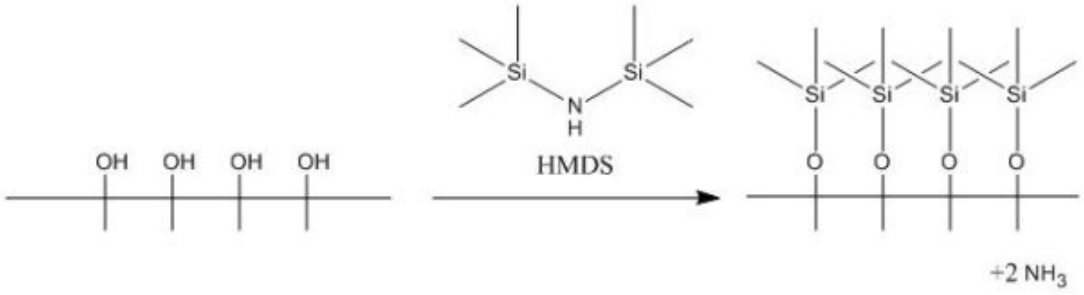


Figure 2.2 – Réaction entre la silice et le HMDS

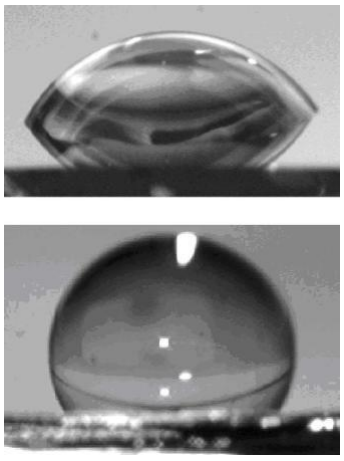


Figure 2.3 – Goutte d'eau sur SiO_2non traité (haut) et traité par HMDS (bas)

Ce greffage se fait en plongeant le substrat de Si/SiO_2 une nuit dans une solution de HMDS pur. L'échantillon est ensuite passé quelques secondes dans un bain à ultrason dans du dichloromethane afin d'éliminer le HMDS résiduel, puis rincé avec ce même solvant. Il est ensuite séché sous un flux d'argon.

2.1.2 Dépôt du semi-conducteur

Le dépôt du semi-conducteur se fait généralement en premier, sauf si l'on souhaite étudier des échantillons en bottom-contact, mais la technique ne change pas, quelque soit l'ordre de réalisation.

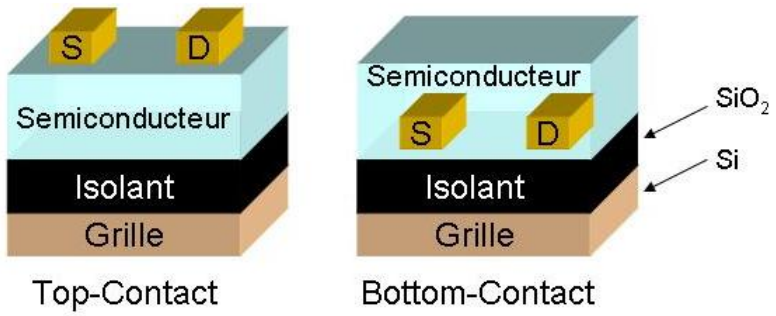


FIGURE 2.4 – Géométries des transistors en top-contact et bottom-contact

Deux types d'architectures ont été utilisées au cours de ce travail. Il s'agit des géométries top-contact (TC) et bottom-contact (BC). Dans le premier cas le semi-conducteur est déposé avant les électrodes métalliques sur les substrats Si/SiO_2traités ou non-traités, dans le second cas le électrodes sont déposées en premier (figure 2.4).

Dépôt par évaporation sous vide

Le dépôt se fait grâce à un bâti d'évaporation sous vide Edwards Auto 306. Originalement équipé de quatre nacelles tournante indépendantes (pour l'évaporation successive de quatre composés), cet appareil a été modifié au début de la thèse afin de réaliser des coévaporations (évaporations simultanées de deux composés). Ceci a été rendu possible en mettant en place deux dispositifs d'évaporation contrôlés indépendamment l'un de l'autre.

Figure 2.5 – Photographies du dispositif d'évaporation organique

Le vide est assuré par une pompe à palettes (pompe primaire) puis par une pompe à diffusion d'huile (pompe secondaire) pour atteindre un vide de 10^{-7}-10^{-6} mbar.

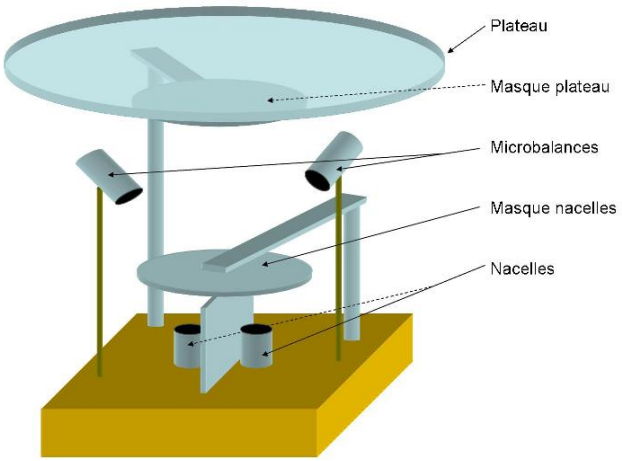


Figure 2.6 – Schéma de la chambre d'évaporation

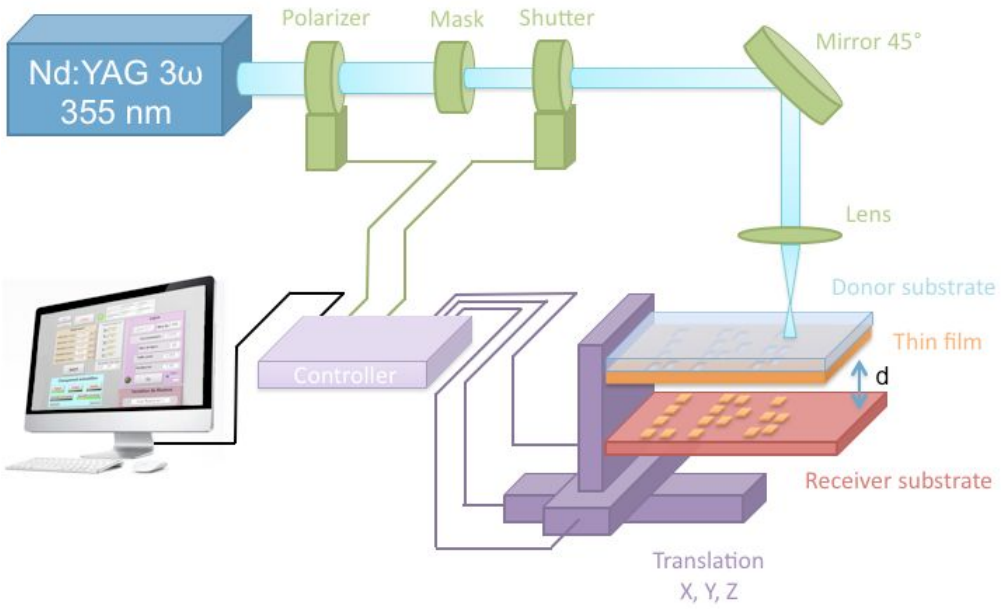
A l'intérieur de l'enceinte à vide se trouvent deux nacelles en céramique parcourues par un fil de tungstène chauffé par effet Joule grâce à des alimentations externes (Thandar TS3021S, 30V/2A). Dans ces nacelles s'insèrent des creusets en quartz dans lesquels on dispose les composés à évaporer sous forme de poudre. Un masque permet de protéger les substrats au début du chauffage de la nacelle et donc d'éviter le dépôt de fractions légères éventuellement présentes dans la poudre organique. Deux microbalances à quartz reliées à un afficheur Edwards FTM6 permettent de mesurer l'épaisseur déposée après ouverture du masque.

Les substrats sur lesquels l'évaporation va se faire sont fixés avec du scotch Kapton sur

une plaque céramique chauffante (le plateau) située en haut de l'enceinte (20 cm au-dessus des nacelles). Un deuxième masque est présent sous le plateau, permettant de protéger les échantillons au début de l'évaporation, laissant le temps à l'expérimentateur de régler et optimiser la vitesse de dépôt. Trois thermocouples type K sont présents (un pour chaque nacelle et un pour le plateau) afin de contrôler la température de chaque évaporation (température des nacelles) et la température des dépôts organiques (température du plateau). La température du plateau (T_{SUB}) a été fixée à 120 °C, 80 °C ou laissée à température ambiante (RT, 30 °C) suivant les composés évaporés.

La deuxième partie de l'appareil est le panneau de contrôle, duquel il est possible de contrôler les alimentations électriques afin de chauffer les nacelles et le plateau. Les écrans d'affichage des températures et épaisseurs déposées y ont aussi été intégrés.

Dépôt par LIFT



Le laser utilisé est un laser picoseconde (τ=50 ps, 10 Hz) Nd-YAG (Neodyme : Yttrium-Aluminium-Garnett). Sous l'action d'une seule impulsion, une petite partie d'un matériau (déposé au préalable sur un substrat suprasil transparent) est transférée du substrat donneur vers le substrat accepteur. Ce dernier est placé à une distance d du substrat donneur. Dans notre cas, sauf mention contraire, d est inférieure à 1 μm (en contact).

Seul le dépôt de Cabot se fait à une distance de 100 μm, car la couche sur le donneur est quasi-liquide. Ceci permet d'éviter des transferts par contact.

Un masque carré est utilisé afin de sélectionner la partie la plus homogène du faisceau laser incident. Celui-ci est focalisé sur le film mince au moyen d'une lentille convergente.

Un masque mécanique sélectionne une seule impulsion. L'énergie du laser (la fluence) est contrôlée par un atténuateur, permettant d'optimiser la qualité du dépôt.

Une caméra équipée d'un objectif grossissant permet de contrôler le dépôt et la structuration des transistors. Le déplacement des substrats donneur et accepteur se fait au moyen de vis micrométriques. Il peuvent être déplacés indépendamment l'un de l'autre.

Dépôt liquide

Il existe de nombreuses méthodes de dépôt liquide (comme par tournette, dépôt par goutte, ou impression par jet d'encre). Nous avons opté pour la plus simple à mettre en œuvre, le dépôt par goutte. L'avantage de cette méthode est que c'est la plus proche des procédés industriels d'impression comme le jet d'encre..

Le composé est dans un premier temps dissous dans un solvant, puis déposé à l'aide d'une pipette sur des électrodes d'or en bottom-contact. Un recuit est ensuite effectué dans un four tubulaire (figure 2.7), sous flux d'argon, afin d'éliminer le solvant, et améliorer l'organisation de la couche active. Le fait de mettre l'échantillon sous vide peut remplacer le recuit, si le solvant est très volatile.

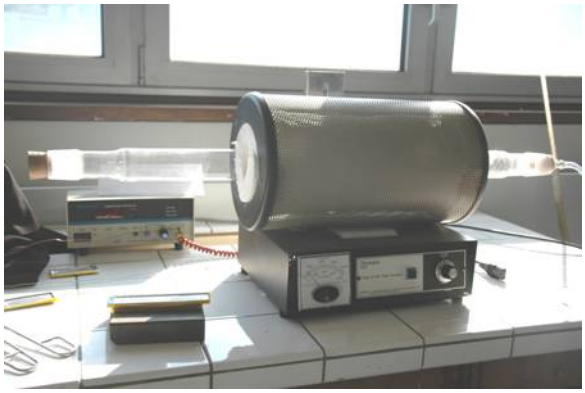


Figure 2.7 – Four tubulaire pour les recuits

2.1.3 Dépôt métallique

Figure 2.8 – Photographies du dispositif d'évaporation de métaux

Les électrodes servant de contact source et drain sont déposées par évaporation sous vide. L'appareil utilisé est un modèle Edwards Auto 306 (www.edwardsvacuum.com/). Le métal est déposé sous forme de bâtonnets dans une nacelle en tungstène chauffée par effet joule. Les échantillons sont disposés sur un plateau à une distance verticale d'environ 10 cm de la nacelle. Des masques (figure 2.9) sont disposés sur les échantillons définissant la géométrie finale des électrodes en or. Un vide de 8.10^{-7} à 10^{-6} mbar est assuré par une pompe à palette et une pompe à diffusion d'huile. Une balance à quartz, située à côté du plateau (porte échantillon), mesure l'épaisseur des films. La fréquence de vibration du quartz dépend de l'épaisseur et de la densité du métal. Pour assurer une meilleure homogénéité de l'épaisseur de la couche métallique, le plateau (porte-échantillon) peut-être mis en rotation. Dans notre travail, le dépôt est arrêté lorsque nous atteignons une épaisseur d'environ 30 nm.

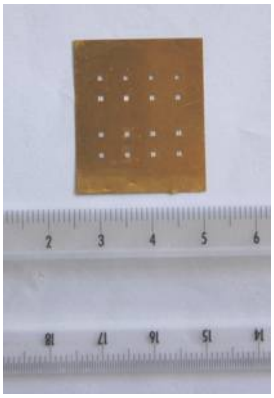


Figure 2.9 – Photographie d'un masque

La dimension caractéristique des électrodes est de 25 ou 50 μm pour la longueur de

canal (L), et 1 mm pour la largeur (W).

2.2 Caractérisation

2.2.1 Caractérisation électrique

Figure 2.10 – Banc de mesure

Toutes les mesures électriques ont été faites sur un banc de mesures SÜSS Microtech PM5 (figure 2.10), avec un pico-ampèremètre et générateur de tension HP 4140B piloté par un système LabView. Ces mesures ont été faites à l'air, à température ambiante.

Résistivité

La résistivité se calcule ainsi :

$$\rho = \frac{R.S}{L} \tag{2.1}$$

avec ρ = Résistivité en Ω.m ou $\mu\Omega$.cm ($1\mu\Omega.\text{cm} = 10^{-8}\Omega.\text{m}$), R= Résistance mesurée en Ω, S= section droite (épaisseur × largeur) en m^2, L= longueur de l'échantillon en m.

L'extraction de la résistivité se fait en mesurant le courant de -10V à 10V après avoir placé les pointes de mesure aux extrémités de l'échantillon. Cette mesure est utile pour déterminer la conductivité et donc, la qualité, d'une électrode métallique, qu'elle

soit évaporée (or, argent, aluminium) ou déposées par LIFT (nanoparticules d'argent CABOT).

Transmission Line Method (TLM)

L'extraction de la résistance de contact se fait par TLM [1] . Cette technique consiste à déposer des électrodes linéaires et parallèles par évaporation. On mesure ensuite le courant circulant entre deux électrodes (de 10 à -10 V) en augmentant la distance pour chaque mesure.

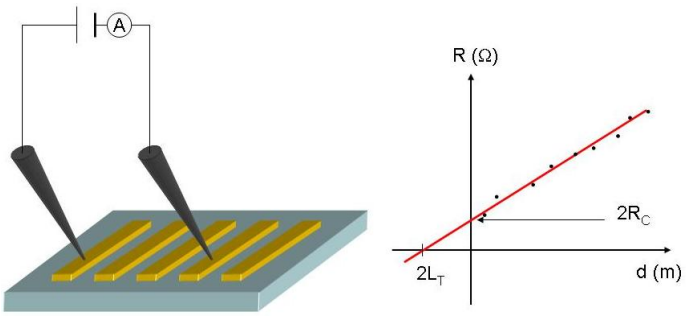


FIGURE 2.11 – Mesure de la résistance de contact par TLM

L'équation reliant la résistance mesurée (R_T) et la résistance de contact (R_C) est la suivante :

$$R_T = \frac{\rho_S.d}{Z} + 2R_C \tag{2.2}$$

Avec ρ_S la "résistivité par carré" (en Ω/square), d la distance entre les deux électrodes et Z la longueur des électrodes.

Transistor

Pour prendre le contact de grille, nous utilisons une pointe en graphite afin d'éliminer la couche de SiO_2 et de semi-conducteur sur un zone réduite. Afin d'éviter les courants de fuite, nous isolons les transistors les uns des autres en éliminant la couche organique autour des électrodes source et drain. Il est en effet possible, si la découpe n'est pas

1. Shokley, W., Resarch and investigations on inverse UHF power transistors, *Air force avionic laboratory technical documentary report*, **1964**,AL-TDR-64-207, 145

parfaite, qu'un contact s'établisse entre le semi-conducteur et la grille en silicium, ce qui perturbe fortement les mesures.

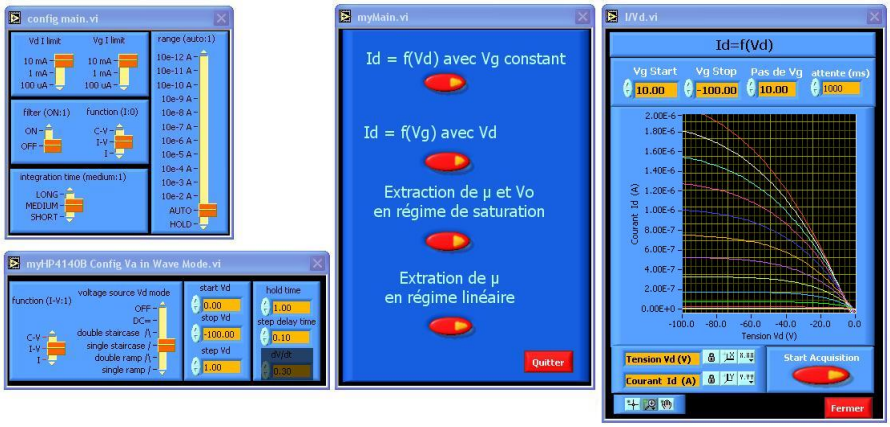


FIGURE 2.12 – Acquisition d'une courbe de sortie sous LabView

Courbe de sortie L'acquisition d'une courbe de sortie se fait typiquement avec les paramètres suivants : Type-p(figure 2.12) :

- Tension de grille (V_G) : de 10 à -100 V (pas de 10 V),
- Tension de drain (V_D) : de 0 à -100 V (pas de 1 V).

Type-n :

- Tension de grille (V_G) : de -10 à 100 V (pas de 10 V),
- Tension de drain (V_D) : de 0 à 100 V (pas de 1 V).

Le logiciel LabView que nous utilisons nous permet ensuite d'extraire directement le V_T et la mobilité à partir de la courbe de transfert $\sqrt{(I_D)} = f(V_G)$ générée, en sélectionnant le V_D d'extraction ($|V_D| \simeq 100V$) et l'ajustement linéaire.

Courbe de transfert La courbe de transfert est acquise comme suit : Type-p :

- Tension de grille (V_G) : de 100 à -100 V (pas de 1 V),
- Tension de drain (V_D) : -30 V.

Type-n :

- Tension de grille (V_G) : de -100 à 100 V (pas de 1 V),
- Tension de drain (V_D) : 30 V.

La mesure se fait en aller retour afin de mesurer l'hystérésis. Les V_{ON}, I_{ON}, I_{OFF}et S sont ensuite extraits dans un logiciel de traitement de données (Origin).

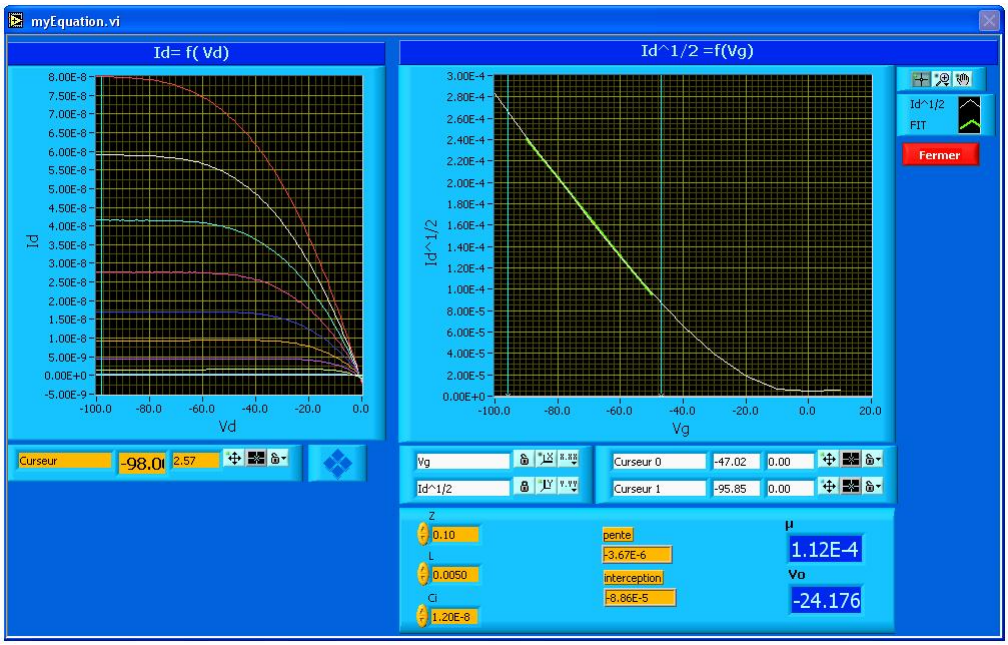


FIGURE 2.13 – Extraction de la mobilité et de V_T

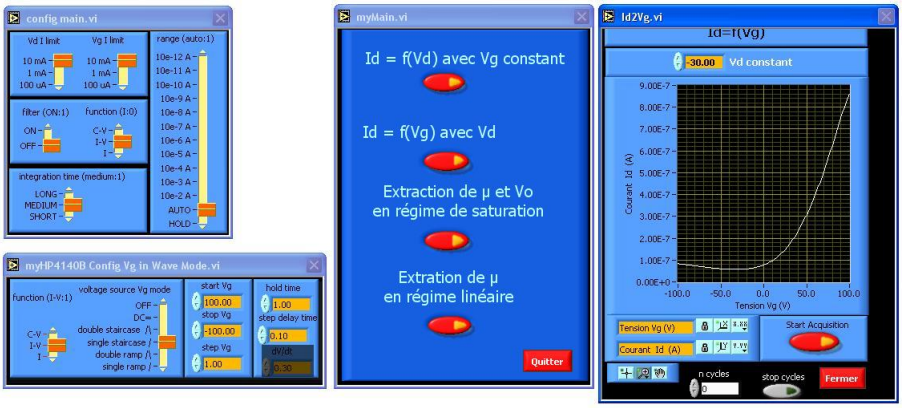


FIGURE 2.14 – Acquisition d'une courbe de transfert

2.2.2 Caractérisation optique et morphologique

Les mesures DRX et AFM ont été faites par le Dr Noriyuki Yoshimoto, université d'Iwate a Morioka (Japon). L'AFM-C a été fait à Mons (UMH, Belgique), en collaboration avec le Dr Mathieu Surin. Tous les échantillons ont été caractérisés sur des substrats Si/SiO_2, sauf dans le cas de la spectroscopie UV-Visible, cette dernière nécessitant des substrats transparents.

Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visibles ont été faits à l'aide d'un spectromètre Varian Cary 1^E. Les couches minces déposées sur une lame de quartz ont été analysées entre 200 et 900 nm, à une vitesse de 600 nm.min^{-1}. La ligne de base est faite à l'air avec une lame de quartz vierge.

En faisant varier l'angle entre l'échantillon et le faisceau incident entre 0 et 60°, l'absorption de la couche mince varie. Cette variation nous renseigne sur l'orientation moyenne des molécules sur la surface. En effet, l'absorption est maximale lorsque le faisceau est dans la même direction que le moment dipolaire de la molécule.

Microscope électronique à balayage (MEB)

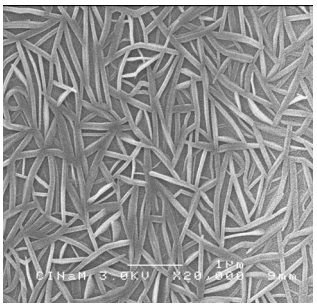


Figure 2.15 – Image MEB d'une surface de CuPc déposée à T_{SUB}=180 °C sur Si/SiO_2

Le MEB permet de faire des images de surfaces, afin d'observer des structurations macroscopiques des films minces. Un faisceau d'électrons parcourt la surface du matériau, et des détecteurs placés à différents endroits dans l'enceinte récupèrent les électrons diffusés ou réfléchis par la surface. Un logiciel permet de reconstruire une image de la surface en contraste topographique ou chimique suivant l'analyse effectuée.

Les images MEB ont été faites avec un appareil à émission de champ FEG-SEM (Field Electron Gun-Scanning Electron Microscopy) JEOL JSM 6320F.

Nous avons utilisés deux techniques d'analyse :

1. Détection d'électrons secondaires pour les images de surfaces (figure 2.15),
2. Détection d'électrons rétrodiffusés pour imager le profil d'un échantillon, avec deux modes de fonctionnement : contraste chimique et contraste topographique.

Cette dernière méthode nous a permis d'effectuer des mesures d'épaisseur des couches organiques.

Les semi-conducteurs organiques étant très peu conducteurs, une couche d'or de 100Å est déposée afin de rendre la surface conductrice. Les échantillons sont collés sur un support en laiton avec un adhésif double face, puis de la laque d'argent permet d'établir le contact entre la surface et le support afin de bien évacuer les charges.

Nous avons travaillé avec une ouverture de diaphragme de 70 μm, et une distance de travail de 8 mm (ou 6 mm pour les images en électrons secondaires en haute résolution). La tension d'accélération est fixée à 3 kV. Les images acquises ont été traitées avec le logiciel Axone afin d'incruster dans l'image les échelles et mesures faites.

Microscopie à force atomique (AFM)

Lors d'une mesure AFM, une pointe (le cantilever) parcourt la surface du film mince. Un faisceau laser est réfléchi par le bras du cantilever vers une photodiode, permettant d'enregistrer ses oscillations. Cette méthode d'analyse très fine permet d'enregistrer la topographie de surfaces avec une très grande résolution.

Un AFM peut fonctionner dans deux modes. Lorsque la pointe est en contact avec la surface, on parle de mode "contact". Dans ce cas, la topographie réelle de la surface est enregistrée, mais il faut que le film soit assez rigide pour ne pas être gravé par la pointe. Dans le cas de films organiques, il est donc préférable d'utiliser le mode "tapping". Dans ce mode, la pointe est en oscillation permanente venant taper la surface. L'oscillation est maintenue constante. Si l'oscillation varie, c'est que la pointe entre en contact avec la surface. Un piezzoélectrique agit alors pour éloigner le cantilever de la surface, et revenir à l'amplitude d'oscillation prédéfinie. Les mouvements du piezzo sont enregistrés pour reconstruire l'image de la surface.

En plus de la mesure de topographie, une mesure de phase est enregistrée. La phase correspond au décalage entre l'onde d'oscillation imposée au cantilever, et l'oscillation réelle de ce dernier. Cette phase change lorsque la pointe intéragit différemment avec la surface. En d'autre termes, la phase renseigne de manière qualitative sur les propriétés mécaniques ou électriques d'une surface.

Les mesures AFM sont faites à l'air, avec un appareil Nanotechnology inc. S-image en mode "tapping". Le cantilever utilisé est en Silicium et possède une fréquence de résonance de 100kHz.

Nous avons aussi utilisé un AFM Icon Dimension en mode tapping.

Microscopie conductive à force atomique (AFM-C)

Le principe de l'AFM-C ou C-AFM est le même que l'AFM classique. La différence est que le cantilever et le substrat sont polarisés. Cela permet d'enregistrer les variations de conductivité dans la couche, et donc de distinguer des composés différents (si une ségrégation de phase importante est observable).

Ces mesures sont faites avec l'AFM Icon Dimension cité précédemment, mais avec un module AFM-C Tuna2. Ce module comporte une tête et un porte-échantillons polarisés. Les mesures sont obligatoirement faites en mode contact. Les images obtenues sont reconstruites à partir des variations du champ électrique de surface, et ne dépendent pas de la topographie..

Diffraction des rayons X (XRD)

La DRX permet une analyse en profondeur des films minces. Les électrons émis pénètrent à travers plusieurs couche moléculaires, donnant des informations sur la structure cristallographiques des couches minces.

Un diffractomètre RX Regaku Co. ATX-G spécialement adapté pour l'analyse de films minces a été utilisé. La longueur d'onde des rayons X est de 0.1542 nm.

Les échantillons ont été analysés dans le plan et hors plan (figure 2.16).

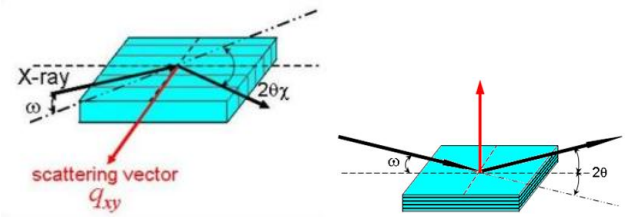


Figure 2.16 – Analyse DRX dans le plan (GXID, à gauche), et hors plan ($\theta - 2\theta$, à droite)

Chapitre 3

Étude du transport ambipolaire pour le couple CuPc/F_{16}CuPc

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, le système CuPc/F_{16}CuPc a beaucoup été étudié. Ce système est connu pour donner lieu à du transport ambipolaire dans certaines conditions, et pour former une couche intermédiaire à l'interface entre les deux semi-conducteurs. Cette couche intermédiaire n'a que très peu été étudiée. C'est ce que nous proposons de faire à travers cette étude, en observant les conséquences de la formation de cette couche intermédiaire sur le transport et les différents paramètres du transistor. La stabilité des dispositifs sera aussi étudiée.

Ce chapitre se découpe en plusieurs parties. Tout d'abord, une étude des composés seuls et de leur stabilité en fonction des paramètres de fabrication, puis une étude des bicouches et systèmes coévaporés afin de comprendre l'effet de l'interface sur le transport, et enfin une étude morphologique de l'interface se terminant sur des propositions de microstructures.

3.1 Étude préliminaire

La première étape de cette étude a été de voir les propriétés des composés seuls [1]. Nous avons étudié leur morphologie et leurs performances en fonction de différents paramètres tels que l'épaisseur ou la température de dépôt afin de déterminer des conditions idéales que nous utiliserons par la suite.

Comme nous l'avons vu précédemment, les phtalocyanines de cuivre sont des semi-conducteurs connus pour leurs bonnes performances, et leur stabilité à l'air, bien que celle-ci n'ait jamais réellement été étudiée de manière systématique.

Les courbes de sortie des deux phtalocyanines (figure 3.1) présentent un régime d'accumulation, et une bonne saturation. Les courants de fuite sont très faibles. Les mobilités en régime de saturation sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

La phtalocyanine de cuivre (CuPc) est un semi-conducteur de type-*p*. Le régime d'accumulation peut donc être observé lorsque les tensions de grille et de drain sont négatives. Le semi-conducteur de type-*n* est la phtalocyanine fluorée (F_{16}CuPc). Le régime d'accumulation est donc observable dans ce cas en appliquant des tensions positives.

1. S. Nénon, D. Kanehira, N. Yoshimoto, F. Fages, C. Videlot-Ackermann, *Thin Solid Films*, 518, **2010**, 5593

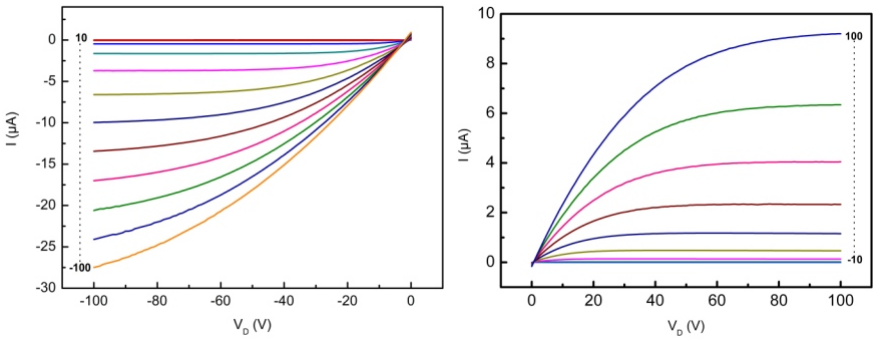


FIGURE 3.1 – Courbes de sortie de transistors à base de CuPc (gauche) et F_{16}CuPc(droite)

Les courbes de transfert (fig. 3.2) montrent que ces molécules ont un bon rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$. Nous détaillerons plus tard les performances des transistors en fonction de l'épaisseur et la température du substrat (T_{SUB}) durant le dépôt.

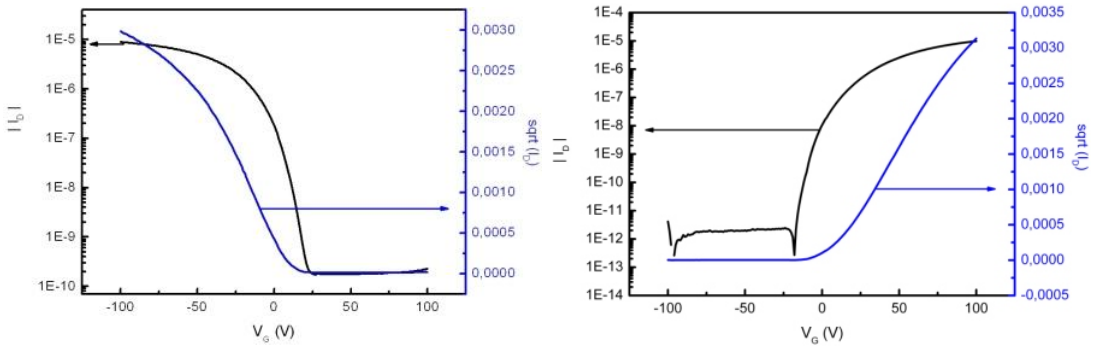


FIGURE 3.2 – Courbes de transfert de transistors à base de CuPc (gauche) et F_{16}CuPc (droite)

Dans un premier temps, nous allons observer la croissance et la morphologie des couches, afin de voir l'impact des différents paramètres d'élaboration sur la structure des couches minces.

3.1.1 Morphologie

La structure et la morphologie des films minces à base de phtalocyanines ont été étudiées par deux méthodes : la diffraction des rayons X et la microscopie à force atomique (AFM). La première méthode permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline d'un matériau, tandis que la seconde permet d'observer la topographie de surface. Ces informations sont capitales pour comprendre la formation de la couche, la dimension des grains, et l'orientation des molécules sur la surface et dans le film. Ces paramètres sont très influents sur les performances des dispositifs.

Les graphiques DRX ont été obtenus à partir d'échantillons de différentes épaisseurs. Ces échantillons ont été préparés par évaporation sous vide, à T_{SUB} = 30 °C et T_{SUB} = 120 °C.

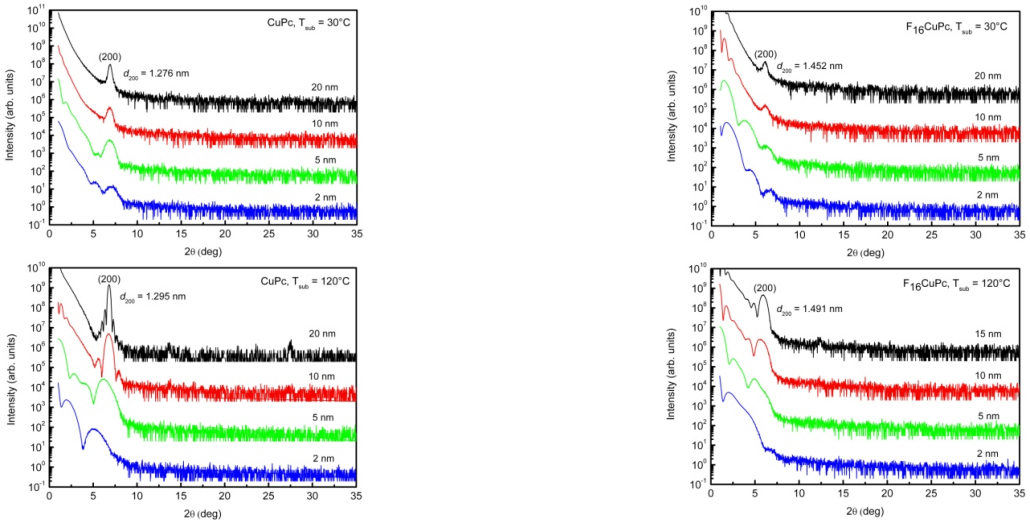


FIGURE 3.3 – Spectres DRX de CuPc (gauche) et F_{16}CuPc (droite) à T_{SUB} = 120 °C et T_{SUB} = 30 °C

Les spectres DRX de la figure 3.3 montrent que les couches minces sont très organisées à T_{SUB} = 120 °C. En effet, lorsque l'épaisseur augmente, on voit croître un pic de diffraction unique et bien défini, à 2θ valant respectivement 6,8 ° et 5,94 ° pour CuPc et F_{16}CuPc, ce qui correspond à la diffraction des plan *(200)* séparés par une distance correspondant à un empilement π.[2] Les phtalocyanines sont donc organisées en une structure herringbone dans la direction (200), correspondant à un recouvrement π.[3,4] A T_{SUB} =

2. Z. Bao, A. Lovinger, A. Dodabalapur, *Adv. Mater.*, 9, **1997**, 42
3. Z. Bao, A.J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 207
4. J. Puigdollers, C. Voz, M. Fonrodona, S. Cheylan, M. Stella, J. Andreu, M. Vetter, R. Alcubilla,

30 °C, les pics de diffraction sont plus larges. Les films sont donc cristallins, mais moins organisés qu'à T_{SUB} = 120 °C.

Ces observations montrent que la structure herringbone est parallèle au substrat, les molécules étant presque perpendiculaires à la surface comme dans le schéma figure 3.4.

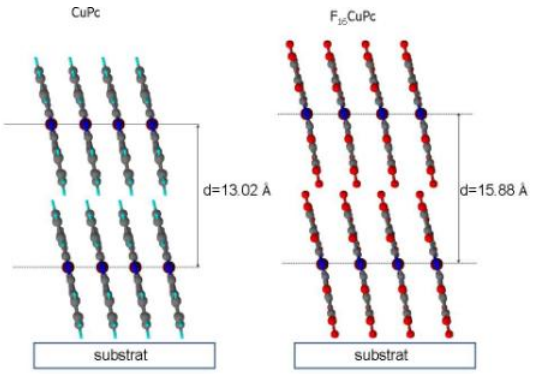


FIGURE 3.4 – Schéma de l'organisation des molécules sur SiO_2

Cette orientation est idéale pour le transport de charges, car le canal conducteur se trouve dans la direction de l'empilement π, et donc dans ce cas, parallèle à la surface (fig 3.4). Une autre information importante est la proximité des paramètres de maille des deux phtalocyanines. Cela devait permettre de limiter les contraintes mécaniques à l'interface entre les deux semi-conducteurs lorsque nous envisagerons les systèmes bicouche.

Les distances interplan mesurées pour les couches à T_{SUB} = 120 °C (1,295 nm et 1,491 nm pour CuPc et F_{16}CuPc respectivement) correspondent à celles de la littérature pour les phtalocyanines de cuivre fluorées ou non en phase α(1,3 nm et 1,56 nm pour CuPc et F_{16}CuPc respectivement) [5].

J. Non-Cryst. Solids, 352, **2006**, 1778

5. R. Ye, M. Baba, K. Suzuki, K. Mori, *Appl. Surf. Sci.*, 254,**2008**,7885

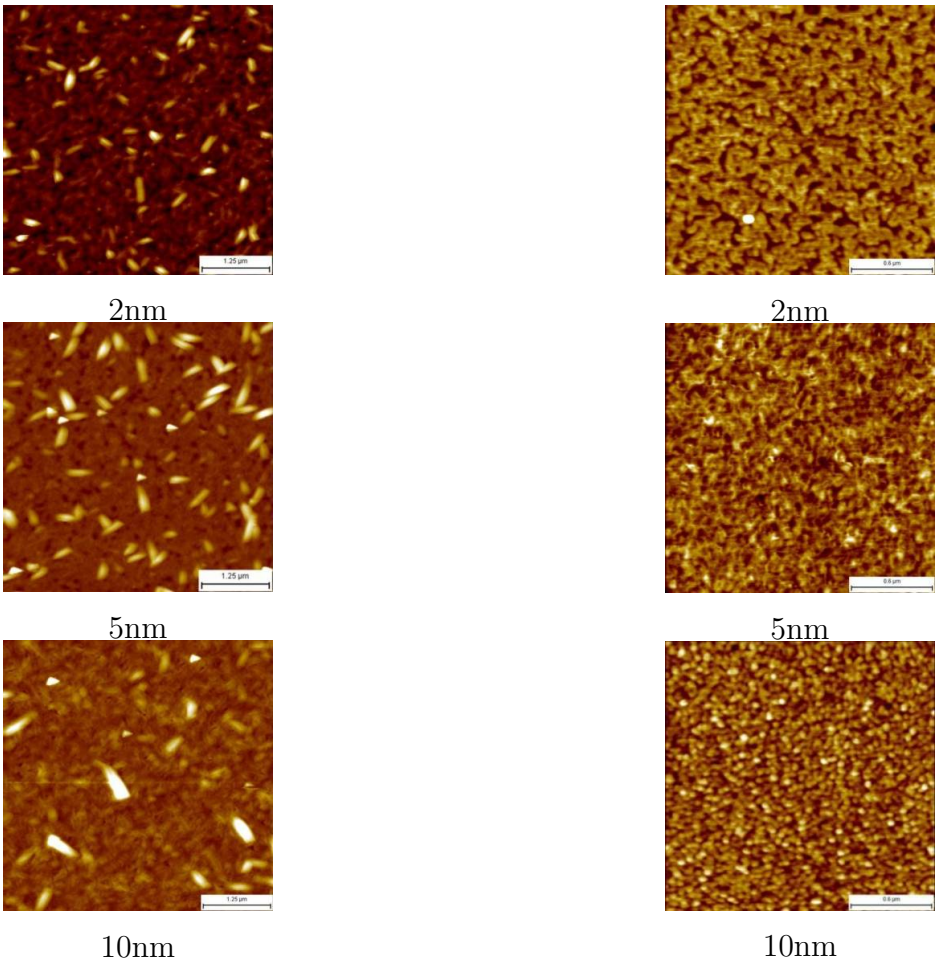


FIGURE 3.5 – Clichés AFM de CuPc (gauche) et F_{16}CuPc (droite) à T_{SUB}= 30 °C pour différentes épaisseurs

Comme le montrent les images AFM de films de F_{16}CuPc (figure 3.5), les grains sont petits, sphériques, et recouvrent l'ensemble de la surface même à des épaisseurs faibles.

CuPc (figure 3.5) présente des grains plus larges, et de forme allongée (comme des grains de riz). La surface est moins bien recouverte, car les grains sont tridimensionnels. On peut donc attendre forte influence de la morphologie sur la mobilité. Lorsque le film de CuPc fait 2 nm, on peut voir des lacunes dans la couches, laissant apparaître la silice.

Lorsque l'on augmente la température de dépôt (figure 3.6), les grains de CuPc s'allongent, parallèles à la surface. F_{16}CuPc ne montre pas de modification de morphologie en fonction de la température et de l'épaisseur. Les graphiques de rugosité (RMS) et Peak-to-Valley (PV) confirment ces observations (fig 3.7), et mettent en avant l'importante rugosité des films de CuPc.

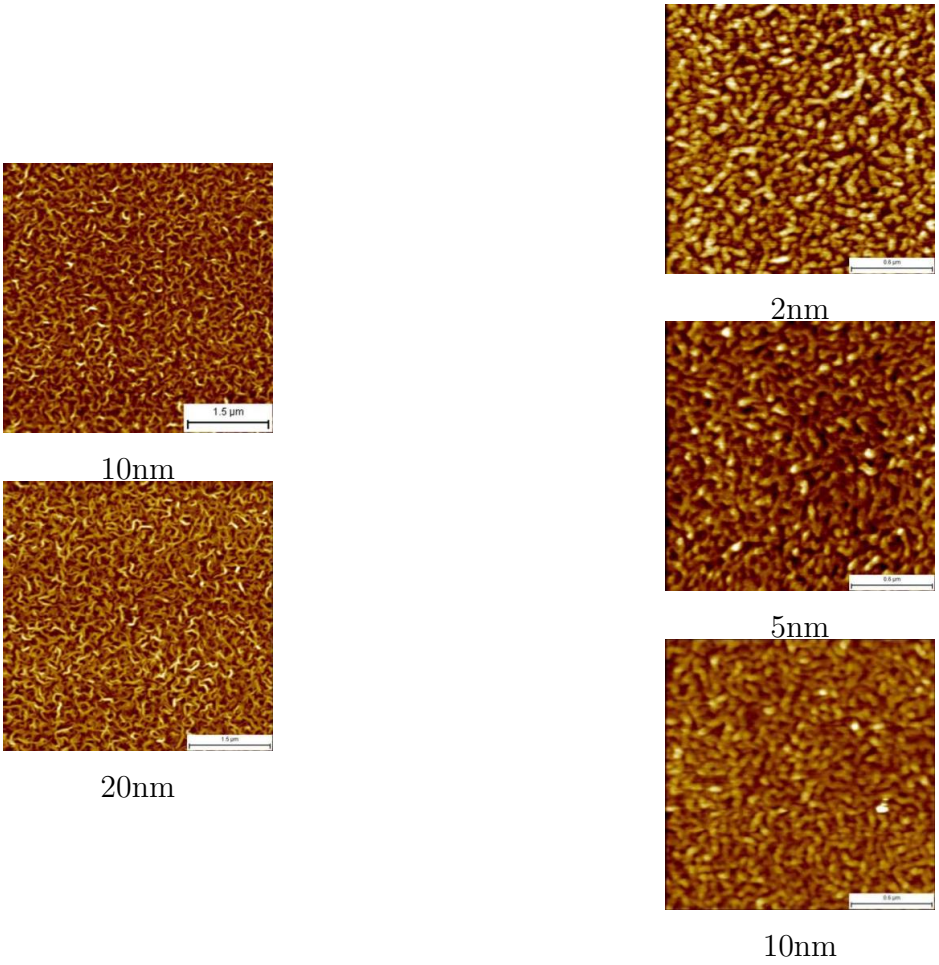


Figure 3.6 – Clichés AFM de CuPc (gauche) et F_{16}CuPc (droite) à T_{SUB}= 120 °C pour différentes épaisseurs

Cette étude de morphologie nous apporte plusieurs informations. Tout d'abord, les deux phtalocyanines présentent des joints de grains larges et très nombreux dans le cas de F_{16}CuPc, dans lesquels pourront venir s'intercaler des molécules d'oxygène ou d'eau, qui joueront le rôle de pièges au moment du transport. Les grains de F_{16}CuPc étant plus petits, et oblongs, ils présentent une plus grande surface de contact avec l'environnement, ce qui peut amener une moins bonne stabilité à l'air.

De plus, les grains de CuPc étant beaucoup plus longs, on peut s'attendre à une meilleure mobilité, moins limitée par les sauts entre joints de grains. C'est ce que nous allons voir avec les mesures électriques.

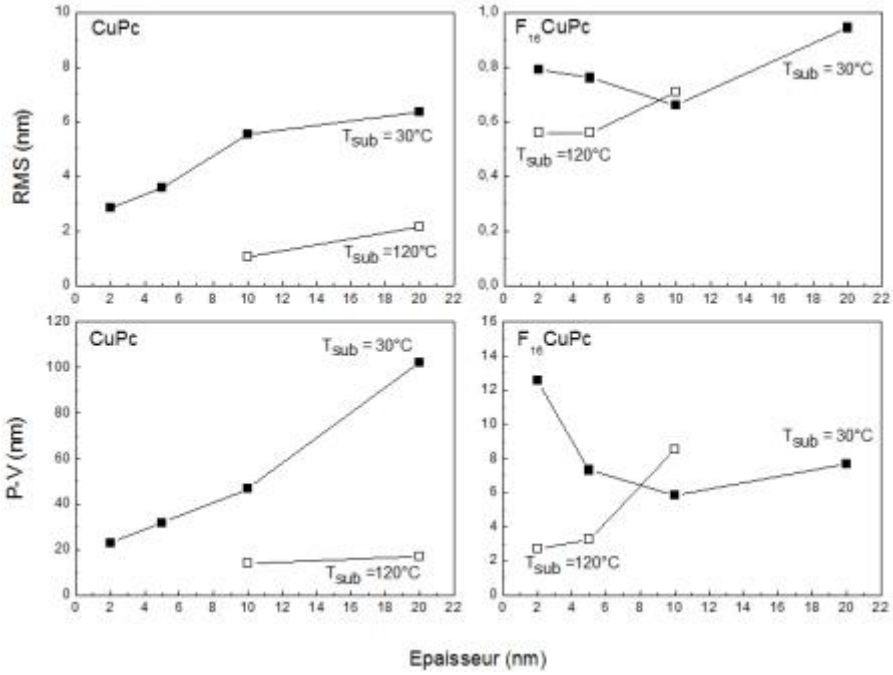


FIGURE 3.7 – Graphiques de Rugosité et Peak-to-Valley de CuPc et F_{16}CuPc à T_{SUB}= 30 °C et 120 °C

3.1.2 Mesures électriques

La première étape a été de déterminer l'influence de l'épaisseur de la couche. Sachant que le transport se déroule dans les premières monocouches, il est important que la couche active recouvre la surface du substrat dans le canal. Le transport est limité par la taille des grains, mais aussi des joints de grains. Si la couche active est sous forme de petits grains disséminés sur la surface, la mobilité sera faible du fait des barrières importantes que représentent les joints de grains. Si, au contraire, la couche est formée de grands grains, le transport sera efficace.

La figure 3.8 montre l'évolution de la mobilité pour des films à base de CuPc et F_{16}CuPc en fonction de l'épaisseur du semi-conducteur déposé. La mobilité montre une faible dépendance à l'épaisseur dans la gamme d'épaisseur de films étudiés. Dans le cas d'une couche de CuPc de 2 nm, la mobilité est faible car le film est constitué de grains plus ou moins isolés. Les joints de grains sont larges, et représentent des barrières pour les porteurs de charges. Lorsque l'on augmente l'épaisseur, les barrières entre grains diminuent, permettant une meilleure percolation des charges dans le film. Au-delà de 5 nm, la mobilité de CuPc varie très peu, restant proche de 10^{-2} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. On peut donc

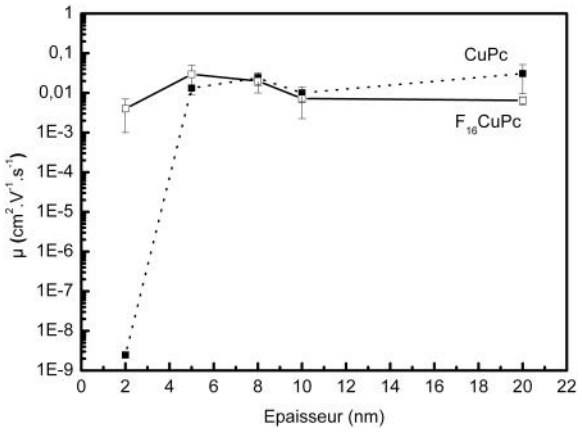


FIGURE 3.8 – Évolution de la mobilité en fonction de l'épaisseur de films CuPc et F_{16}CuPc avec des électrodes en top-contact

déduire qu'à 5 nm, il y a suffisamment de matière pour permettre la formation du canal, la couche est donc active.

Épaisseur (nm)	Mobilité	V_T	V_{ON}	I_{ON}	I_{OFF}	I_{ON}/I_{OFF}	S
2	$2{,}47.10^{-9}$	75,908	99	$3{,}55.10^{-11}$	$3{,}58.10^{-12}$	10	128
5	0,012	25,831	74	$1{,}014.10^{-5}$	$4{,}11.10^{-9}$	2.10^3	14
8	0,0136	-0,567	27	$8{,}92.10^{-6}$	$1{,}7.10^{-10}$	5.10^4	5
10	0,0128	12,141	48	$7{,}23.10^{-6}$	$4{,}25.10^{-11}$	2.10^5	4
20	0,0145	6,271	87	$9{,}68.10^{-6}$	$3{,}23.10^{-11}$	3.10^5	4

TABLEAU 3.1 – Performances de transistors à base de couches minces de CuPc en fonction de l'épaisseur.

Dans le cas de F_{16}CuPc, lorsque le film fait 2 nm ou plus, les images AFM montrent des petits grains formant une couche continue. Les charges peuvent donc percoler dans le film, sans rencontrer de joints de grains aussi nombreux que dans le cas de CuPc. La valeur du I_{ON} en est une preuve supplémentaire.

Dans les tableaux 3.1 et 3.2, la ligne en jaune correspond aux couches de 10 nm. A cette épaisseur, la combinaison des valeurs obtenues est la plus intéressante. Nous avons donc choisi de travailler avec des couches de 10 nm pour la suite de l'étude.

Épaisseur (nm)	Mobilité	V_T	V_{ON}	I_{ON}	I_{OFF}	I_{ON}/I_{OFF}	S
2	0,0035	46,754	26	$4{,}49.10^{-6}$	$2{,}71.10^{-12}$	1.10^{6}	1
6	0,0113	15,565	-8	$6{,}35.10^{-6}$	$8{,}4.10^{-13}$	7.10^{6}	1
7	0,0204	15,709	-17	$1{,}144.10^{-5}$	$1{,}51.10^{-12}$	7.10^{6}	2
10	0,0102	29,135	-18	$9{,}82.10^{-6}$	$2{,}7.10^{-13}$	3.10^{7}	1
20	0,00624	26,542	-13	$3{,}25.10^{-6}$	$3{,}8.10^{-12}$	8.10^{5}	3

TABLEAU 3.2 – Performances de transistors à base de couches minces de F_{16}CuPc en fonction de l'épaisseur.

3.1.3 Stabilité

La stabilité des phtalocyanines a peu été étudiée dans la littérature. Tada et al. [6] ont montré que des transistors à base de F_{16}CuPc, après avoir été exposés à l'air, recouvraient rapidement leurs caractéristiques en éliminant les gaz présents dans la couche par un passage sous vide. Par la suite, une étude menée par Bao et al. [7] a montré que la phtalocyanine fluorée est stable 30 jours à l'air. Pour CuPc, une étude a été menée sur une longue période non quantifiée [8], et aucune diminution des performances n'a été observée.

Afin d'étudier de manière systématique la stabilité des phtalocyanines, nous avons conservé des échantillons en configuration top-contact et bottom-contact, exposés aux conditions ambiantes, mais conservés à l'abris de la lumière et avons mesuré périodiquement les performances.

La mobilité des dispositifs en bottom-contact reste plus faible que celle des dispositifs en top-contact au cours du temps.

Quelle que soit la température du substrat, la mobilité des couches de CuPc chute rapidement les premiers jours, avant de diminuer plus lentement jusqu'à la fin de l'expérience. Pour les dispositifs en top-contact, la mobilité chute de plus de 80 % (table 3.3), tandis qu'en bottom-contact la chute n'est que de 30 %. Lors de l'exposition à l'air, des pièges superficiels sont formés, réduisant la mobilité. Lorsque le dispositif est en bottom-contact, l'injection et le transport de charges se déroulent près de l'interface

6. H. Tada, H. Touda, M. Takada, K. Matsuhige, *J. Porph. Phthall.*, 3, **1999**, 667
7. M.-M. Ling, Z. Bao, *Electron*, 7, **2006**, 568
8. Z. Bao, A.J. Lovinger, . Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, 69, **1996**, 3066

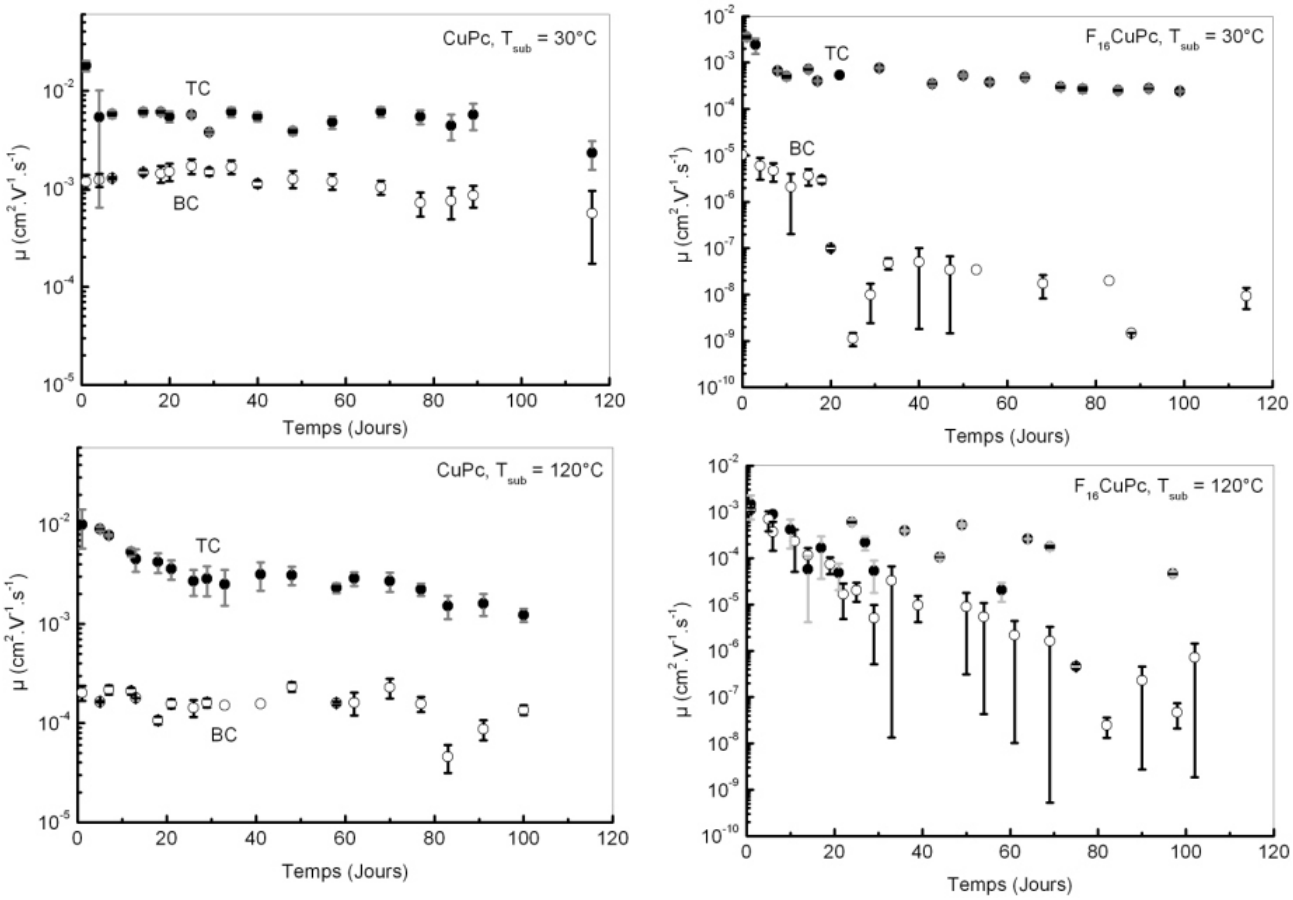


FIGURE 3.9 – Evolution de la mobilité de transistors à base de CuPc et F_{16}CuPc en fonction du temps, de la géométrie et de la température du substrat

diélectrique/semi-conducteur, sans être directement exposés à l'air. Ceci explique la plus grande sensibilité à l'air des dispositifs en bottom-contact.

Dans le cas de F_{16}CuPc, les dispositifs en bottom-contact montrent une plus grande sensibilité à l'air, car la mobilité disparaît presque totalement (90 %) à la fin des 100 jours quelle que soit la géométrie. La sensibilité à l'air est la même, indépendamment de la configuration des électrodes source/drain.

Les deux phtalocyanines forment un film polycristallin avec une rugosité de 1-6 nm et 0,6-0,8 nm, respectivement pour CuPc et F_{16}CuPc. Malgré une pureté supérieure à 99 % pour CuPc permettant d'obtenir une couche sans contaminants chimique, la rugosité importante de ce film permet la diffusion d'un grand volume de contaminants environnementaux dans la couche, qui peuvent agir comme pièges en s'insérant dans les joints de grains. La rugosité plus faible de F_{16}CuPc ne génère pas un volume de

Couche	Tsub (°C)	Contact	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Vt (V)	Chute de μ après 100 jours (%)
CuPC	30	TC	0,7-1,8.10^{-2}	(-3) - (-6)	83
		BC	1-1,4.10^{-3}	(-4) -3	31
	120	TC	1,1-1,9.10^{-2}	(-7) -30	88
		BC	1,7-4,6.10^{-4}	21-35	28
F_{16}CuPc	30	TC	1,6-9.10^{-3}	10-27	92
		BC	0,48-6,6.10^{-5}	(-34) - (-58)	99
	120	TC	0,2-1,1.10^{-2}	29-37	97
		BC	0,9-1,1.10^{-3}	4-14	99

Tableau 3.3 – Evoluion des mobilités de CuPc et F_{16}CuPc pendant 100 jours, en fonction de la température du substrat et de la configuration du dispositif

contaminants plus faible. En effet, le film est composé de petits grains offrant une grande surface de contact avec l'air et les contaminants qui peuvent agir comme pièges pour les électrons.

Nous avons donc pu observer le comportement des phtalocyanines seules, ainsi que leur stabilité. Nous pouvons maintenant nous intéresser à des systèmes plus complexes (en bicouche) afin d'observer le transport ambipolaire avec ce système de molécules. Les systèmes en couche simple étudiés précédemment serviront de référence afin de comprendre les phénomènes qui apparaitront au cours de ce travail.

3.2 Caractérisation de dispositifs en bicouche

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, pour fabriquer un transistor ambipolaire, il y a plusieurs possibilités. Tout d'abord, il est possible de travailler avec des molécules ambipolaires (capables de transporter des électrons et des trous) et des électrodes dont le niveau de Fermi est situé entre les niveaux HOMO et LUMO de la molécule afin de faciliter l'injection d'électrons et/ou de trous. C'est le cas le plus simple en terme de fabrication, mais très compliqué en terme de synthèse. La deuxième possibilité est de travailler avec un semi-conducteur de type-p et un de type-n, et de les organiser de manière à observer les deux types de transport.

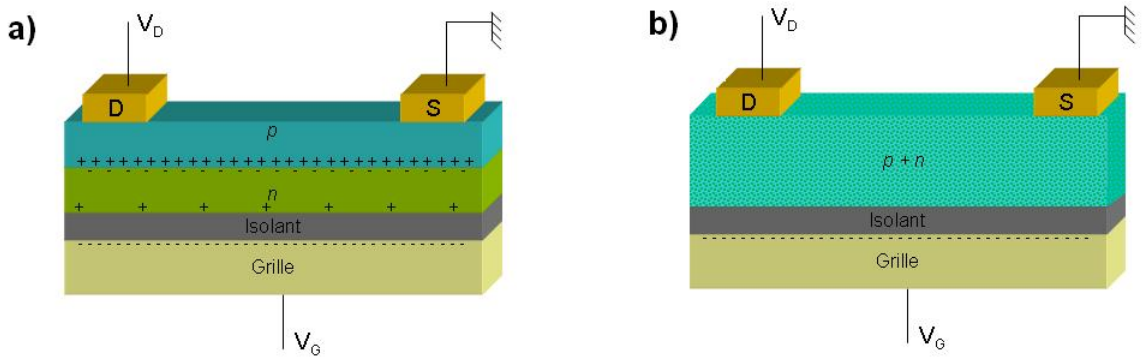


FIGURE 3.10 – Structure d'un transistor ambipolaire en bicouche (a) et coévaporé (b)

Cette méthode est celle que nous avons choisie. Les phtalocyanines ont des structures cristallines proches et des niveaux énergétiques (HOMO pour CuPc et LUMO pour F_{16}CuPc) proches du travail de sortie de l'or (5 eV), ce qui en fait des candidats idéaux pour un système ambipolaire (figure 3.11). L'étude qui suit se décompose donc en deux parties. La première présente des dispositifs en bicouche (figure 3.10 (a)), et la deuxième des dispositifs réalisés par coévaporation (figure 3.10 (b)), résultant en un mélange en volume. Ceci nous permet d'observer l'évolution du transport ambipolaire, en changeant la structure du système.

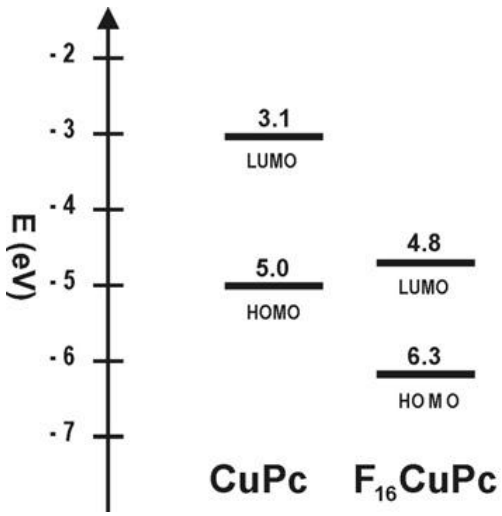


FIGURE 3.11 – Diagramme d'énergie du couple CuPc/F_{16}CuPc

Les dispositifs bicouches sont élaborés en évaporant successivement deux semi-conducteurs, un de type-*p* et un de type-*n*. L'intérêt de ce dispositif est que l'on peut connaître la dimension de l'interface p/n contrairement aux systèmes élaborés par coévaporation, comme nous le verrons plus tard. Une étude comparative entre les dispositifs en bicouche et les couches isolées permet de mieux comprendre le transport ambipolaire.

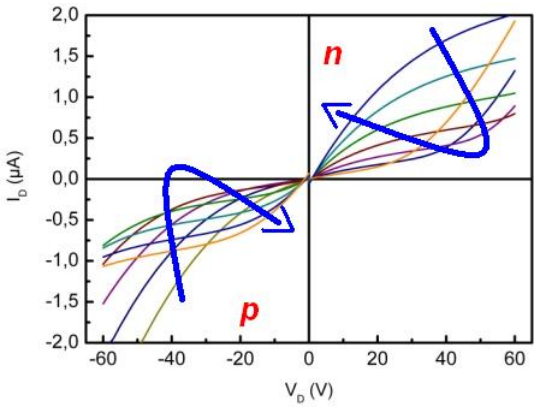


FIGURE 3.12 – Courbe de sortie d'un transistor ambipolaire

Une courbe de sortie de transistor ambipolaire a une forme caractéristique (fig 3.12). Dans le cas d'un transistor unipolaire de type-p, si V_D et V_G sont négatifs, l'accumulation des trous dans le canal va entraîner une augmentation du courant de drain quand V_G est de plus en plus négatif. Si V_D et V_G sont positifs, le courant de drain va diminuer lorsque V_G est de plus en plus positif, c'est le régime de déplétion, où les électrons résiduels seront éliminés de la couche active. Pour un transistor ambipolaire, si V_D et V_G sont négatifs, il va d'abord y avoir déplétion des électrons, puis accumulation des trous. Cette transformation du mode de déplétion en accumulation est la signature du transport ambipolaire, et est représentée par les deux flèches sur la figure 3.12. Lorsque l'on inverse les tensions, la même transformation a lieu.

Lorsque les mobilités des électrons et des trous sont équivalentes, le transport est dit *balancé*. Cela signifie que la même quantité d'électrons et de trous peuvent être transportés par le dispositif. La modulation des paramètres expérimentaux permet de se rapprocher de ce cas idéal.

Un transistor ambipolaire idéal présenterait simplement une accumulation d'électrons et de trous suivant les tensions appliquées (sans mode de déplétion), et les courbes de transfert montreraient un courant proche de zéro quand V_G est positif et V_D négatif dans le cas de trous (inversement pour les électrons). Expérimentalement ce n'est pas le cas. Lors de l'acquisition d'une courbe de transfert (figure 3.13), le courant présente un minimum (I_{OFF}) pour un V_G proche de 0, et augmente lorsque V_G augmente ou diminue. Cette forme caractéristique en "V" est le signe d'un transport d'électrons et de trous, quelle que soit la tension de drain appliquée.

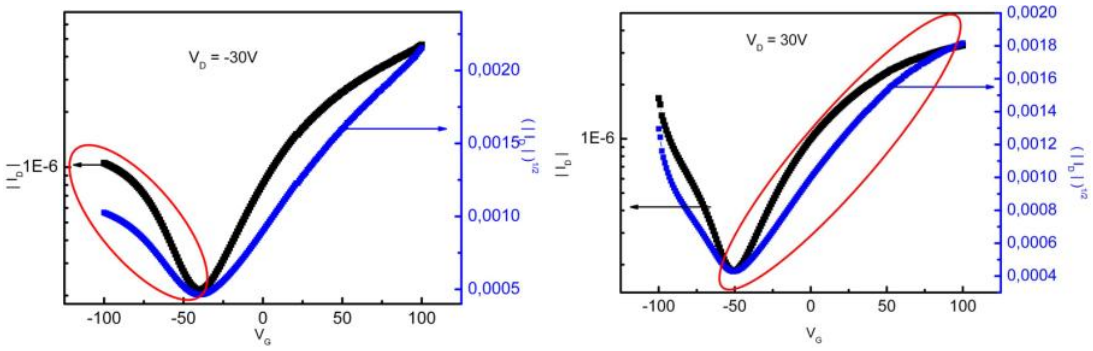


FIGURE 3.13 – Courbes de transfert à V_D <0 (gauche) et V_D >0 (droite)

Ce phénomène particulier est un des problèmes actuels dans le domaine des transistors ambipolaires. Le transistor n'est jamais réellement à l'état off, du fait de la présence simultanée d'électrons et de trous dans la couche active. C'est actuellement la limite de l'électronique organique, d'où la nécessité d'approfondir les recherches dans ce domaine.

Ce qui va changer entre un transistor unipolaire, et un système bicouche est la présence d'une couche de semi-conducteur sur ou sous la couche active. Nous allons donc faire varier les épaisseurs de ces couches afin de voir les conséquences sur le transport.

3.2.1 Effet de la couche inférieure : cas de F_{16}CuPc

La couche inférieure est importante, car c'est à l'interface avec le diélectrique que le transport va se dérouler. Nous avons donc choisi de travailler avec un dispositif de type $Si/SiO_2/F_{16}CuPc/CuPc$, et de faire varier l'épaisseur de la couche inférieure de 0 à 10 nm, tandis que la couche de CuPc a une épaisseur constante de 10 nm.

La figure 3.14 montre l'évolution de la mobilité, I_{ON} et I_{OFF} en fonction de l'épaisseur de la couche inférieure. Les valeurs à 0 nm correspondent à une couche de CuPc seule, valeur de référence pour le transport de trous. Dès de très faibles épaisseurs (6 nm), le transport de type-n apparait. Les performances de F_{16}CuPc augmentent lorsque l'on passe à une couche de 10 nm. La mobilité des électrons est alors comparable à la mobilité observée pour une couche de F_{16}CuPc seule. La valeur de I_{OFF} est quant à elle beaucoup plus importante, induisant un rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ inférieur à 100.

Lorsque CuPc est déposée sur F_{16}CuPc, la mobilité et le I_{ON} des trous diminuent

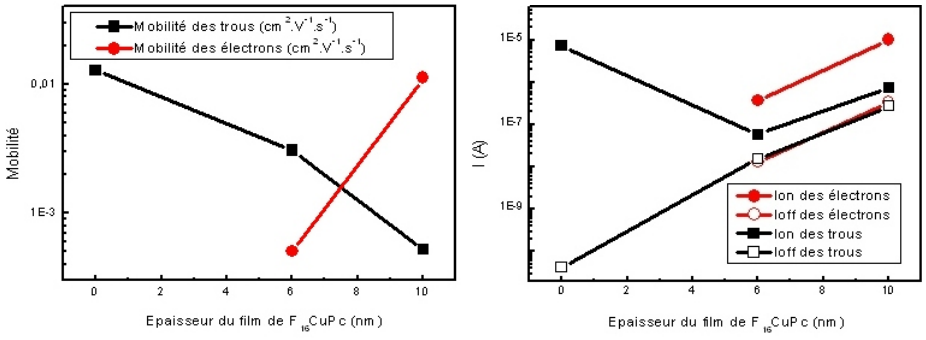


FIGURE 3.14 – Evolution de la mobilité et des courants I_{ON} et I_{OFF} en fonction de l'épaisseur de F_{16}CuPc pour des dispositifs en top-contact

fortement (tableau 3.4). Ceci est dû à plusieurs paramètres. Tout d'abord, la rugosité de la couche inférieure dégrade le transport. En effet, celui-ci se déroule dans les premières monocouches du semi-conducteur comme présenté dans la figure 3.15.

F_{16}CuPc nm	Mobilité des trous $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	V_T V	V_{ON} V	I_{ON}	I_{OFF}	S	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$
Si/SiO_2/CuPc	$1{,}28.10^{-2}$	12	48	$7{,}23.10^{-6}$	$4{,}25.10^{-11}$	4	$1{,}7.10^5$
$Si/SiO_2/F_{16}$CuPc/CuPc	$5{,}18.10^{-4}$	-12,559	-62	$7{,}46.10^{-7}$	$2{,}72.10^{-7}$	65	2,74

TABLEAU 3.4 – Comparaison des performances d'un film de 10 nm de CuPc isolé et en bicouche $Si/SiO_2/F_{16}$CuPc/CuPc

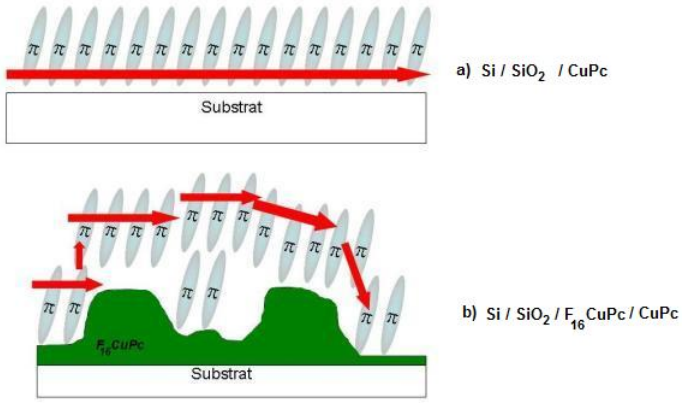


FIGURE 3.15 – Effet d'un défaut de substrat sur le transport

Le transport est optimal lorsqu'il y a un bon recouvrement des orbitales π du semi-conducteur, ce qui est le cas lorsque les molécules sont parallèles. Lorsque le substrat (dans notre cas F_{16}CuPc) présente des irrégularités, celles-ci déstructurent les premières monocouches, obligeant les porteurs de charges à franchir des barrières pour passer d'une couche à l'autre.

On a pu voir sur les images AFM de F_{16}CuPc, que cette couche constituée de petits grains ronds (RMS = 0,3-0,4 nm) est plus rugueuse que le SiO_2. L'impact de cette rugosité est directement visible sur la mobilité et le courant I_{ON} de CuPc, qui chute par rapport aux mobilité observées sur SiO_2.

Le rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ se calcule ainsi [9] :

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = \frac{\mu}{\sigma}\frac{C_i^2 V_D^2}{qN_a d^2} \tag{3.1}$$

Avec N_a la concentration en accepteurs dans la couche.

Le courant I_{ON} est mesuré alors que les pièges et autres défauts à l'interface sont remplis ($V_G \gg V_T$). Il dépend donc uniquement de phénomènes statiques (morphologie, capacitance de l'isolant). Sa diminution est donc majoritairement le signe d'une déstructuration morphologique par rapport à CuPc seule, la variation de capacitance due à la présence de F_{16}CuPc étant négligeable devant la capacitance de SiO_2.

Le courant I_{OFF} quant à lui augmente du fait de l'augmentation de la conductivité de la couche organique (σ) sous une tension de grille nulle. On sait en effet que la conductivité s'exprime ainsi [10] :

$$\sigma = \frac{L}{dW}\frac{I_{dbulk}}{V_D}\bigg|_{V_G=0V} \tag{3.2}$$

Avec L la longueur du canal, W la largeur du canal, V_D la tension de drain, et I_{dbulk} le courant mesuré dans le canal sous une tension de grille nulle ($V_G = 0$ V).

La superpostion des deux couches organiques va induire la formation d'un dipôle d'interface dû à un transfert de charge entre les deux semi-conducteurs [11]. Ce transfert de charge, illustré dans la figure 3.16 [12] est le passage d'un électron de CuPc à F_{16}CuPc. L'interface est ainsi constituée de $CuPc^+$ et $F_{16}CuPc^-$. Ces charges localisées augmentent la conductivité de la couche lorsque la grille n'est pas polarisée. Ce phénomène est observable à travers l'augmentation du courant I_{OFF}.

Lorsque l'on polarise la grille négativement ($V_G < 0$), on va former le canal semi-

9. A. R. Brown, C. P. Jarret, D. M. de Leeuw, M. Matters, *Synth. Met.*, 88, **1997**, 37
10. D. M. Russell, T. Kugler, C. J. Newsome, S. P. Li, M. Ishida, T. Shimoda, *Synth. Met.*, 156, **2006**,

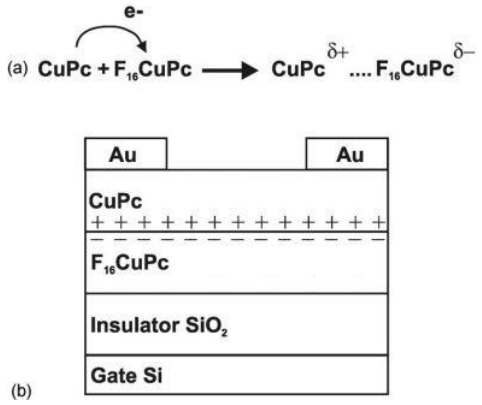


FIGURE 3.16 – Transfert de charge à l'interface entre les semi-conducteurs (a) et conséquence sur l'interface (b) lorsque $V_G = 0$ V

conducteur de type-p à l'interface avec la couche de F_{16}CuPc [13]. Nous nous trouvons dans ce type d'architecture en présence d'une jonction p/n, et plus seulement d'une interface isolant/semi-conducteur. Lorsque le transistor va opérer en type-p, on va alors avoir des phénomènes de recombinaison entre les porteurs injectés dans le canal et les charges localisées dans l'interface. De plus, la présence de ce dipôle d'interface va générer un champ électrique diffus (suivant la forme de l'interface), qui va perturber le champ de la grille. L'environnement électronique de cette interface sera très perturbé, et entraînera une diffusion anisotrope des porteurs. Tout ceci va contribuer à former des états d'interface (N_{SS}). Ceux-ci sont directement observables, car proportionnels à la pente sous seuil S comme suit [14] :

$$N_{SS} = \left(\frac{S}{\ln(10).\frac{kT}{q}} - 1 \right) \frac{C_i}{q^2} \tag{3.3}$$

La figure 3.17 présente l'évolution des autres paramètres du transistor (V_{ON}, V_T et S).

La pente sous seuil augmente très fortement lorsque apparait la couche de F_{16}CuPc. Cela témoigne d'une augmentation du rapport $\frac{N_{SS}}{C_i}$ (nombre d'états d'interface divisé

769

11. H. Ishii, K. Sugiyama, S. Ito, K. Seki, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* , 11, **1999**, 605
12. C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, F. Fagès, *Syn. Met.*, 157, **2007**, 551
13. J. Wang, H. Wang, X. Yan, H. Huang, D. Yan, *Appl. Phys. Let.*, 87, **2005**, 093507
14. S. Scheinert, G. Paasch, T. Doll, *Synth. Met.*, 139, **2003**, 233

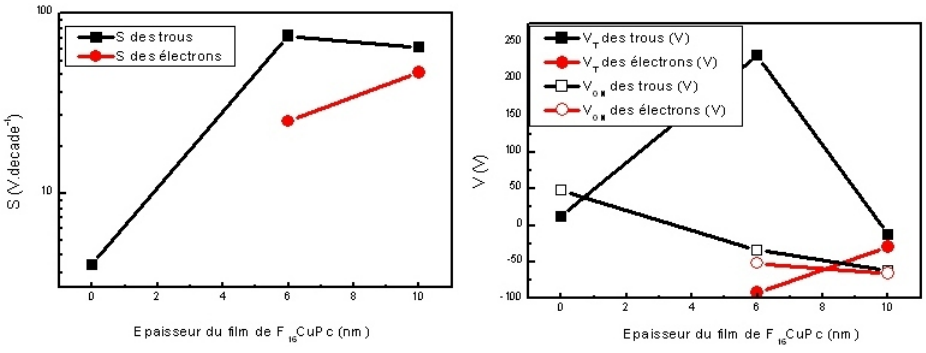


FIGURE 3.17 – Évolution de V_T, V_{ON} et S en fonction de l'épaisseur de F_{16}CuPc.

par la capacitance de l'isolant). La variation de capacitance négligeable (la capacitance de SiO_2 est très largement supérieure à celle de F_{16}CuPc) n'est pas visible à travers l'évolution de la pente sous seuil. Cela confirme que les charges induites par le transfert de charge présent à l'interface jouent le rôle de pièges en se recombinant avec les trous.

On peut voir sur la figure 3.17 l'évolution de V_T et V_{ON} en fonction de l'épaisseur de F_{16}CuPc .

Une première constatation est que V_{ON} est positif, sauf lorsque le transport ambipolaire est observé. Comme cela correspond à la tension de grille à laquelle le niveau de Fermi du métal et du semi-conducteur sont alignés, un V_{ON} négatif peut être attribué à des niveaux de piège peuplant le gap.

Dans le tableau 3.5, ΔV_T représente la différence entre V_T au retour et à l'aller sur les mesures. La tension de seuil étant plus négative lors de la mesure retour, des niveaux donneurs sont présents dans le gap [15]. Ces pièges sont dûs à le présence de $F_{16}CuPc^-$ à l'interface et correspondent à des charges négatives localisées qui peuvent se recombiner avec les trous. Lors de l'injection de charges, il faut remplir ces pièges avant de commencer à former le canal, ce qui induit la variation de V_T.

Les images AFM (figure 3.19) montrent une couche formée de petits grains, comme dans le cas de F_{16}CuPc seule. CuPc déposé en second recouvre les petits grains de F_{16}CuPc et comble les interstices de la couche. Le croissance de CuPc est différente de celle observée sur Si/SiO_2, et les grains allongés de CuPc ne peuvent pas se former. Ce changement de morphologie dû à la couche de F_{16}CuPc est en partie responsable de la diminution des performances de CuPc par rapport à une couche isolée.

15. D. K. Hwang, M. S. Oh, J. M. Hwang, J. H. Kim, S. Im, *Appl. Phys. Lett.*, 92, **2008**, 013304

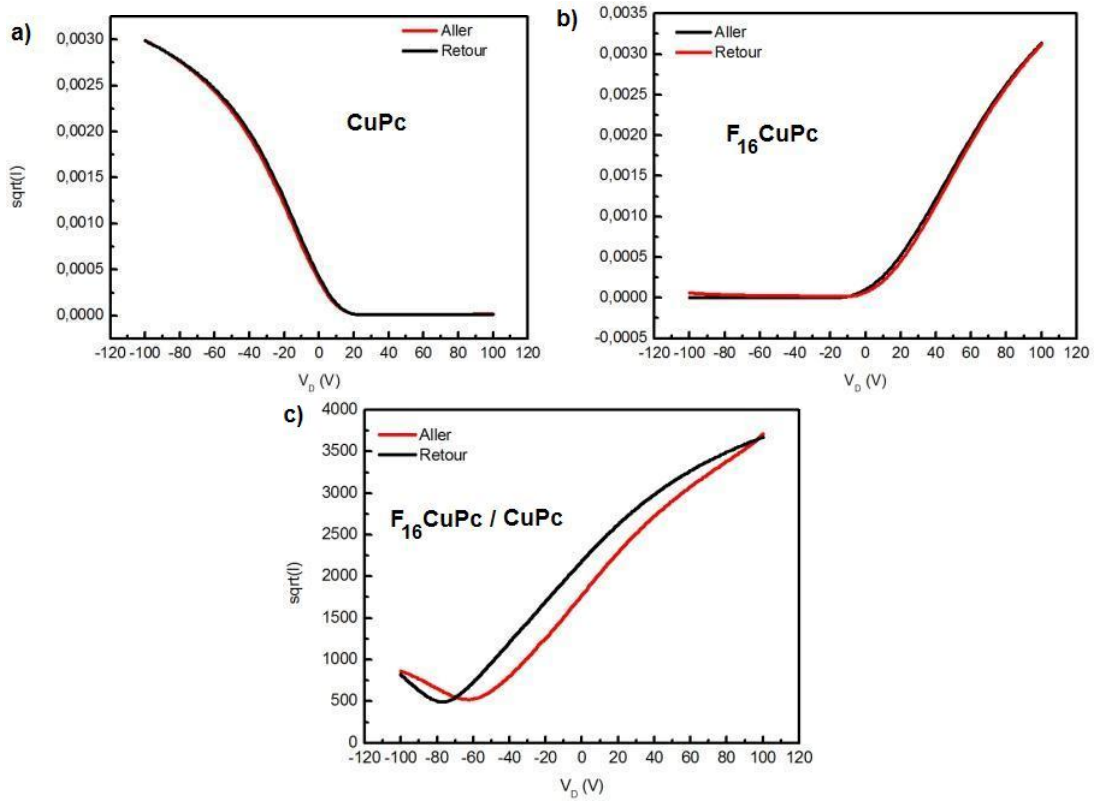


FIGURE 3.18 – Courbes de transfert en aller-retour de CuPc (a), F_{16}CuPc (b) et F_{16}CuPc(10nm)/CuPc(10nm) (c)

	CuPc	F_{16}CuPc(10nm) /CuPc	F_{16}CuPc
V_T aller	15	-25	-5
V_T retour	15	-50	0
ΔV_T	0	-25	5

TABLEAU 3.5 – Valeurs d'hystérésis sur les courbes de transfert de CuPc, F_{16}CuPc et bicouche F_{16}CuPc(10nm) /CuPc(10nm)

Pour compléter cette étude, la stabilité des dispositifs en bicouche a été étudiée. Les dispositifs ont été conservés dans l'obscurité et exposés aux conditions ambiantes, puis ils ont été mesurés périodiquement. Les résultats présentés ici sont ceux du meilleur transistor (10 nm / 10 nm).

Les mobilités chutent fortement (table 3.6), mais restent mesurables après 100 jours. La mobilité de F_{16}CuPc chute autant qu'en couche simple. La mobilité de CuPc ne chute que de 58 % en top-contact, alors qu'en couche simple la diminution était de 88 %. En bottom-contact, CuPc était plus stable en couche isolée. Dans le cas présent, la mobilité

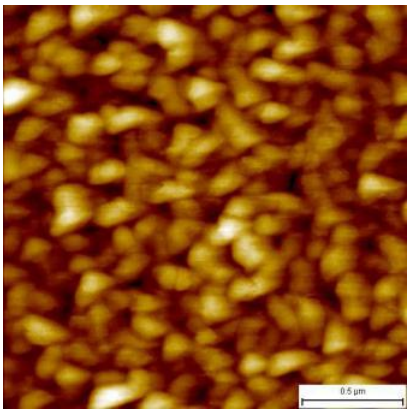


FIGURE 3.19 – Cliché AFM d'une bicouche F_{16}CuPc(10 nm)/CuPc(10 nm) à T_{SUB} = 120 °C

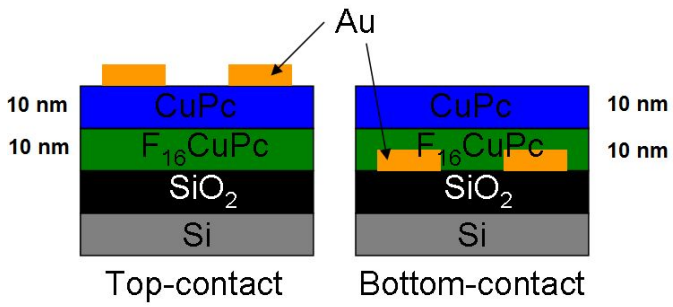


FIGURE 3.20 – Géométrie des dispositifs étudiés

chute de 87 %, ce qui est dû à la présence de F_{16}CuPc qui, en se dégradant modifie l'injection de charges dans la couche de CuPc.

Couche	Tsub (°C)	Contact	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Vt (V)	Chute de μ après 100 jours (%)
CuPC	120	TC	$5{,}18.10^{-4}$	-12	58
		BC	$2{,}44.10^{-4}$	-43	87
F_{16}CuPc	120	TC	$1{,}13.10^{-2}$	-29	95
		BC	$3{,}57.10^{-3}$	-57	96

TABLEAU 3.6 – Résumé de l'évolution des mobilités de CuPc et F_{16}CuPc dans le dispositif ambipolaire Si/SiO_2/F_{16}CuPc(10 nm)/CuPc(10 nm)

Les V_T et V_{ON} présentent des variations faibles, sauf dans le cas de CuPc en bottom-contact. Dans ce cas, l'injection des charges dans la couche de CuPc se fait à travers la couche de F_{16}CuPc et l'interface p/n (figure 3.20). Dans ces deux zones les porteurs peuvent être piégés et se recombiner avec $F_{16}CuPc^-$ ou d'autres pièges.

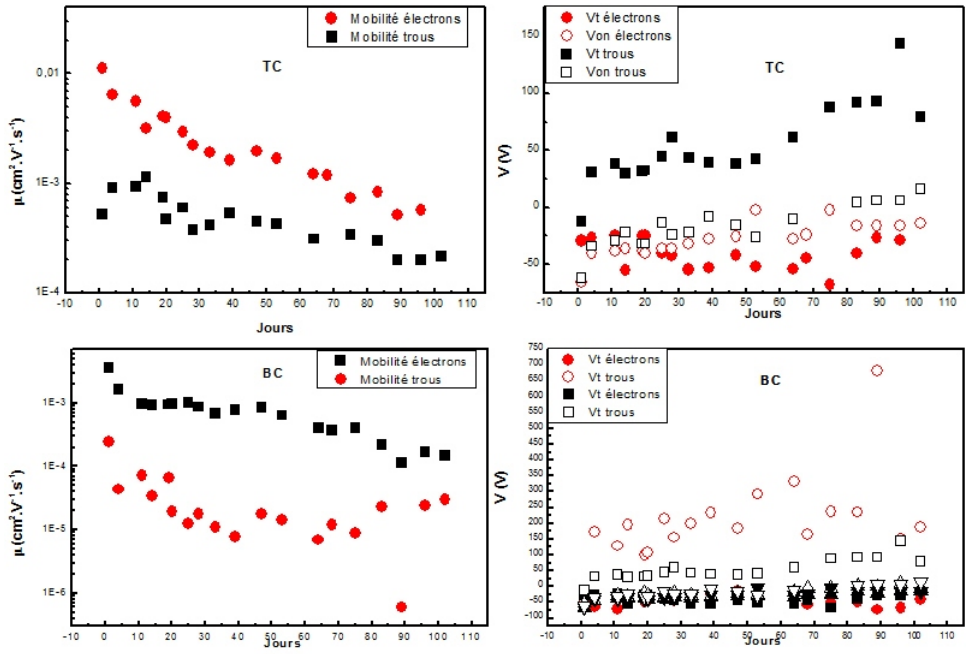


FIGURE 3.21 – Évolution en fonction du temps de la mobilité, du V_{ON} et du V_T à T_{SUB} = 120 °C (BC=bottom-contact, TC=top-contact)

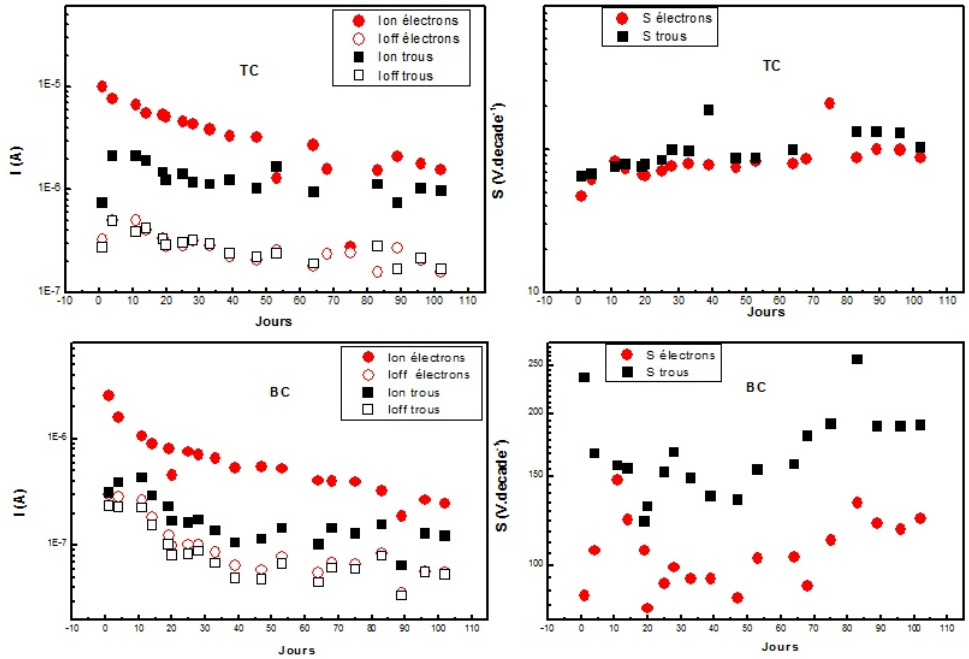


FIGURE 3.22 – Évolution en fonction du temps de I_{ON} I_{OFF} et S à T_{SUB} = 120 °C (BC=bottom-contact, TC=top-contact)

Le courants I_{ON} et I_{OFF} diminuent régulièrement avec le temps, le I_{OFF} tendant à se

stabiliser après une dizaine de jours. Les pentes sous seuil varient peu pour les dispositifs en top-contact, contrairement au dispositif en bottom-contact.

Les I_{OFF} mesurés à V_G et V_D positifs ou négatifs (nommés respectivement I_{OFF} des électrons et des trous) dans la même configuration (bottom ou top) sont équivalents. Cela montre un état de charges balancé entre les deux couches. Dans les deux cas (bottom et top), nous mesurons la conductivité des charges localisées à l'interface. La différence entre les I_{OFF} en top et bottom est dûe à la barrière à franchir pour aligner le niveau de Fermi du métal et de l'interface. En effet, deux cas sont possibles : en top-contact l'interface se présente sous la forme $F_{16}CuPc^+/CuPc^-/Au$ et en bottom-contact : $Au/F_{16}CuPc^+/CuPc^-$. Ceci est visible en regardant la différence entre les V_{ON} (figure 3.21). Pour chaque semi-conducteur, V_{ON} est constant, quelle que soit l'architecture. La différence de I_{OFF} peut donc être attribuée à la résistance de contact à l'interface de chaque électrode, et la conductivité est due aux charges localisées à l'interface.

Après avoir étudié l'effet de la couche inférieure nous allons étudier l'effet de la couche supérieure.

3.2.2 Effet de la couche supérieure : cas de F_{16}CuPc

Cette fois-ci nous travaillons avec un dispositif $Si/SiO_2/CuPc(10\ nm)$ (figure 3.23), sur laquelle nous faisons croître une couche de F_{16}CuPc à différentes épaisseurs.

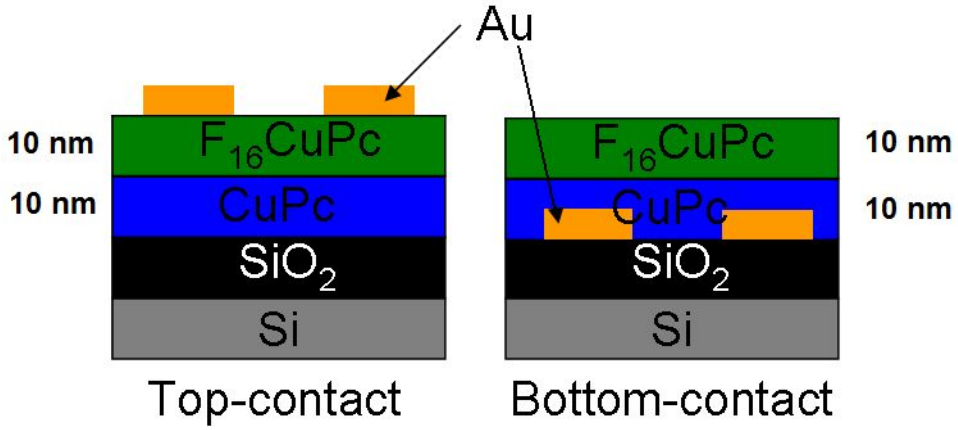


FIGURE 3.23 – Géométrie des dispositifs étudiés

Tant que la couche de F_{16}CuPc n'atteint pas les 10 nm (entre 6 et 10 nm en réalité),

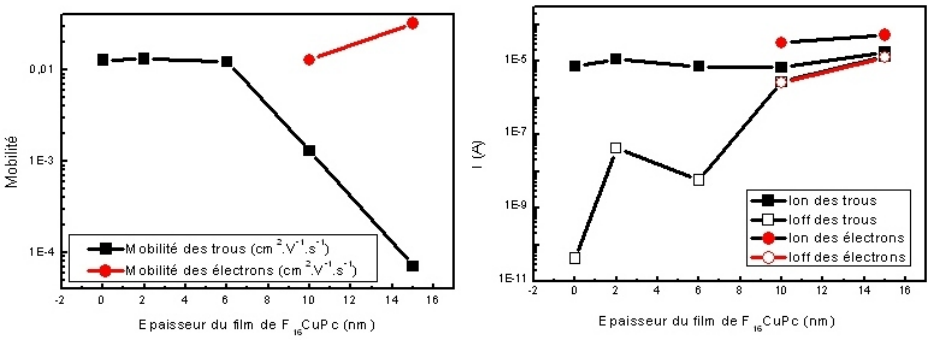


FIGURE 3.24 – Mobilité, I_{ON} et I_{OFF} en fonction de l'épaisseur de F_{16}CuPc pour des dispositifs en top-contact

la mobilité des trous ne varie pas. Dans la première partie de cette étude, les images AFM de CuPc déposée à T_{SUB} = 120 °C montraient une rugosité importante (RMS = 1 nm, P-V = 15 nm) pour une couche de 10 nm. Les premiers nanomètres de F_{16}CuPc déposés ne suffisent pas à recouvrir les grains de CuPc afin de former un film à travers lequel les électrons peuvent percoler. Cet effet est le même que celui illustré figure 3.15, mais avec une rugosité plus importante de la couche inférieure.

La présence de F_{16}CuPc est décelable en observant l'évolution du I_{OFF} des trous. Dès une épaisseur de 2 nm, le courant I_{OFF} augmente de trois ordres de grandeur, signe de l'établissement du transfert de charge à l'interface entre les deux semi-conducteurs.

F_{16}CuPc nm	Mobilité des trous $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	V_T V	V_{ON} V	I_{ON}	I_{OFF}	S	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$
Si/SiO_2/CuPc	$1{,}28.10^{-2}$	12	48	$7{,}23.10^{-6}$	$4{,}25.10^{-11}$	4	$1{,}7.10^5$
Si/SiO_2/CuPc/F_{16}CuPc	$1{,}29.10^{-3}$	44	-45	$6{,}87.10^{-6}$	$2{,}75.10^{-6}$	98	2,49

TABLEAU 3.7 – Comparaison des performances d'un film de 10 nm de CuPc isolé et en bicouche

Les mêmes phénomènes que précédemment sont présents. Lorsque le transport devient ambipolaire, la mobilité des trous chute et le I_{OFF} augmente. Pourtant dans ce cas, le I_{ON} des trous ne varie pas de manière significative. En effet, le transport des trous se déroule à l'interface avec l'isolant, et cette interface est identique à celle d'un transistor à base de CuPc seule. Les phénomènes de recombinaison possibles, ou de piégeage se déroulent donc en surface ou dans le film, au moment de l'injection des trous à travers la couche de F_{16}CuPc .

Le V_{ON} des trous devient plus négatif lorsqu'apparaît le transport ambipolaire (à 10

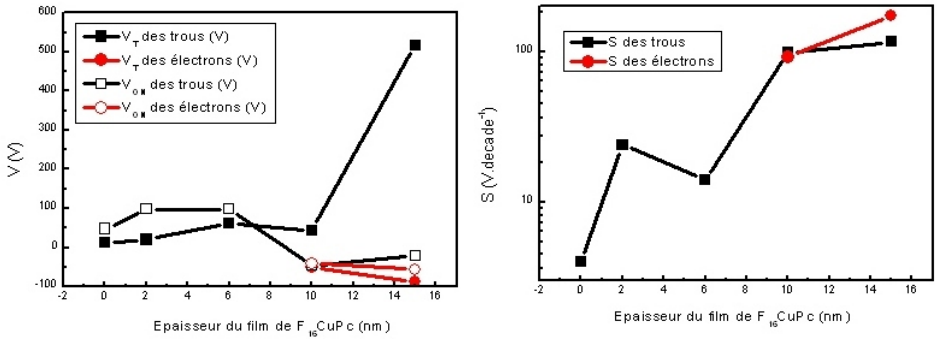


FIGURE 3.25 – V_T,V_{ON}et S en fonction de l'épaisseur de F_{16}CuPc

nm). Un V_{ON} négatif signifie que les niveaux de l'or et de CuPc ne s'alignent qu'à partir d'une tension de grille plus élevée (en valeur absolue). Cette augmentation de la tension V_{ON} est représentative de la barrière à l'injection que représente la couche de F_{16}CuPc située entre les électrodes source et drain et le film de CuPc.

La très forte augmentation de S montre la présence de niveaux de pièges présents dans la couche, comme pour le système précédent. Les clichés AFM de CuPc seule montrent que cette couche est très rugueuse, et présente de longs grains entourés de larges joints. Lors du dépôt de F_{16}CuPc sur CuPc, F_{16}CuPc s'intercale dans les joints de grains et recouvre les grains. Cela ne change pas la structure des grains de CuPc ni le contact entre eux (I_{ON} variant peu), mais créé une interface p/n sur la paroi des grains, dégradant les performances dépendantes de la structure électronique (la mobilité et le V_T diminuent, tandis que V_{ON} et S augmentent).

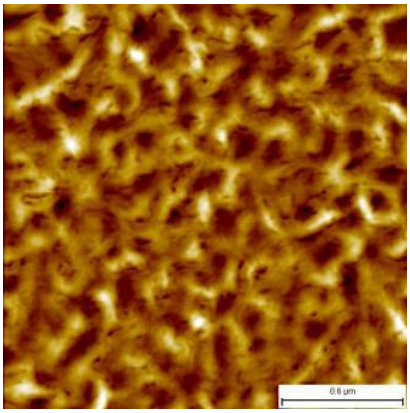


FIGURE 3.26 – Cliché AFM d'une bicouche CuPc(10 nm)/F_{16}CuPc(10 nm) à T_{SUB} = 120 °C

Les clichés AFM de ce type de bicouche (figure 3.26) montrent que la morphologie est

en effet proche de celle de CuPc (grains allongés). Yan et al. [16] avaient constaté le même phénomène. Sur la figure 3.27, une image MEB montre une couche de F_{16}CuPc déposée sur un film de CuPc. Cette équipe montre que la croissance de F_{16}CuPc se déroule sur les grains de CuPc, et que le transport d'électrons se déroule à la surface des grains, comme le montre l'insert.

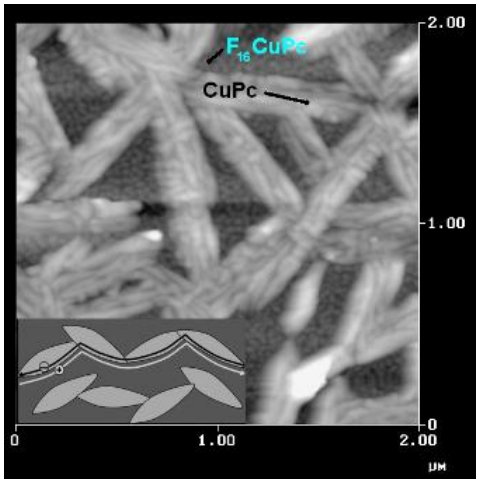


FIGURE 3.27 – Image MEB d'une bicouche CuPc (25 nm)/F_{16}CuPc(5 nm). Insert : schéma des chemins de percolation des charges (images tirée de la référence 16)

Comme pour le premier système en bicouche, nous avons étudié la stabilité des paramètres pendant 100 jours sur des dispositifs stockés dans l'obscurité et exposés aux conditions ambiantes. Les résultats présentés ici sont ceux du meilleur transistor.

La mobilité de CuPc diminue moins que dans le système précédent. En top-contact, la chute de mobilité n'est que de 20 %, et de 74 % en bottom-contact (tableau 3.8). Le film de CuPc est encapsulé par F_{16}CuPc, ce qui limite la pénétration de contaminants atmosphériques dans la couche. La mobilité de F_{16}CuPc chute de 98 % en bottom-contact et 82 % en top-contact dû au contact direct avec l'air.

Les V_T et V_{ON} varient peu, sauf dans le cas d'architectures bottom-contact, ou le V_T augmente fortement en valeur absolue, signe de la dégradation de l'interface métal/semiconducteur.

Les pentes sous seuil augmentent aussi, mais de manière plus linéaire. On peut observer le même phénomène que pour la bicouche inversée pour les I_{ON} I_{OFF} et V_{ON}, ce qui

16. J. Wang, H. Wang, X. Yan, H. Huang, D. Jin, J. Shi, Y. Tang, D. Yan, *Adv. Funct. Mater.*, 16, **2006**, 824

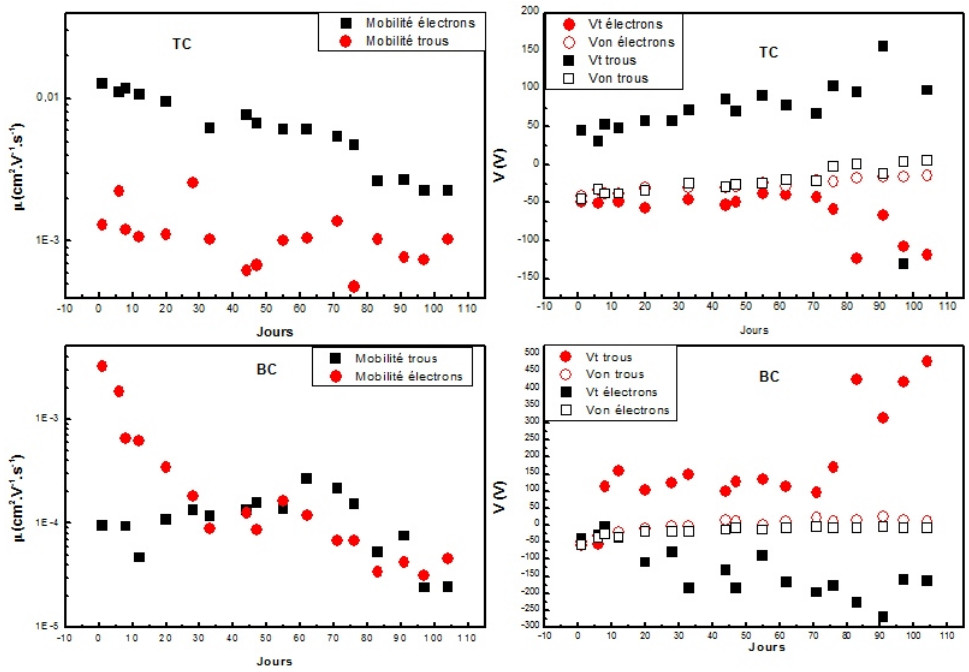


FIGURE 3.28 – Évolution en fonction du temps de la mobilité, du V_{ON} et du V_T à T_{SUB} = 120 °C (BC=bottom-contact, TC=top-contact)

Couche	Tsub (°C)	Contact	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Vt (V)	Chute de μ après 100 jours (%)
CuPC	120	TC	$1{,}29.10^{-3}$	44	20
		BC	$9{,}44.10^{-5}$	-50	74
F_{16}CuPc	120	TC	$1{,}28.10^{-2}$	-49	82
		BC	$3{,}18.10^{-3}$	-41	98

TABLEAU 3.8 – Résumé de l'évolution des mobilités de CuPc et F_{16}CuPc dans le dispositif Si/SiO_2/CuPc/F_{16}CuPc

confirme que nous mesurons la conductivité des charges localisées à l'interface.

Après avoir étudié les deux configurations possibles pour les bicouches, nous nous sommes intéressés à des systèmes coévaporés.

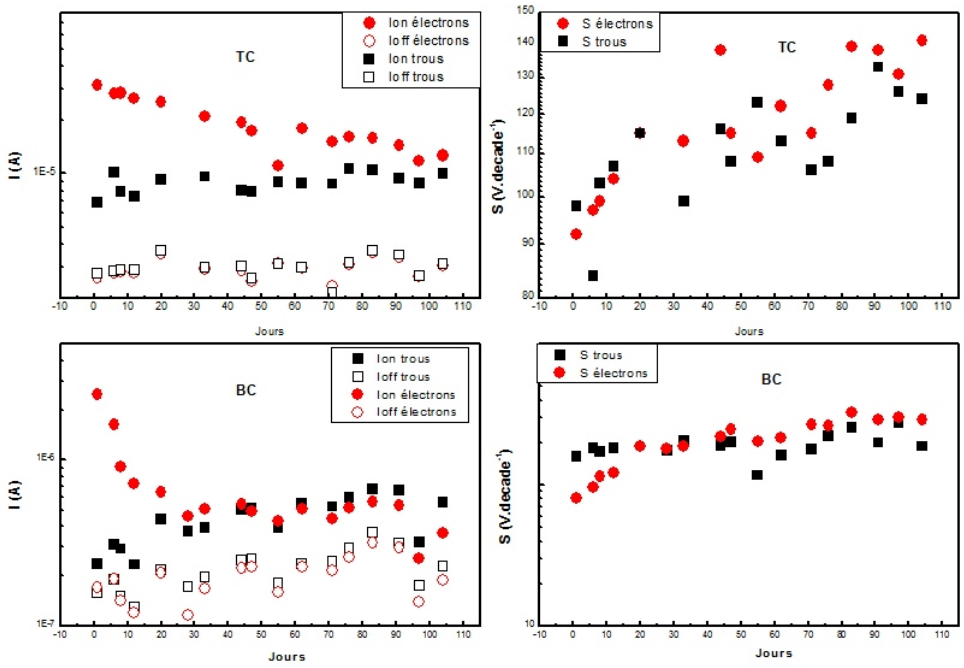


FIGURE 3.29 – Évolution en fonction du temps de la mobilité de I_{ON} I_{OFF} et S à T_{SUB} = 120 °C (bc=bottom-contact, tc=top-contact)

3.3 Coévaporation

Comme nous avons vu dans l'introduction, les systèmes "blend" (mélanges en volume) représentent une perspective intéressante en terme d'étude de systèmes modèles. Des transistors ambipolaires ont été fabriqués par coévaporation simultanée des deux phtalocyanines, en faisant varier la fraction de chaque composé. La fraction de CuPc est calculée à partir des épaisseurs mesurées in-situ par la microbalance à quartz. Les couches coévaporées ont une épaisseur de 20 nm. Ainsi, une fraction de 50 % de CuPc signifie 10 nm de CuPc mesuré à la balance.

La figure 3.30 montre des performances beaucoup plus faibles que dans le cas de bicouches. Les meilleures mobilités observées en présence de transport ambipolaire sont de 10^{-5}cm^2.V^{-1}.s^{-1} pour les trous et 10^{-6}cm^2.V^{-1}.s^{-1} pour les électrons. Le transport ambipolaire est observé de 30 % à 70 % de CuPc. Les performances observées sont peu reproductibles et présentent de grandes variations d'un transistor à l'autre. Les courbes de transfert sont la plupart du temps inexploitables. En effet, les courants mesurés sont de l'ordre du pico-ampère, et peuvent être inférieurs au bruit de mesure, ou à la limite de détection de l'appareil.

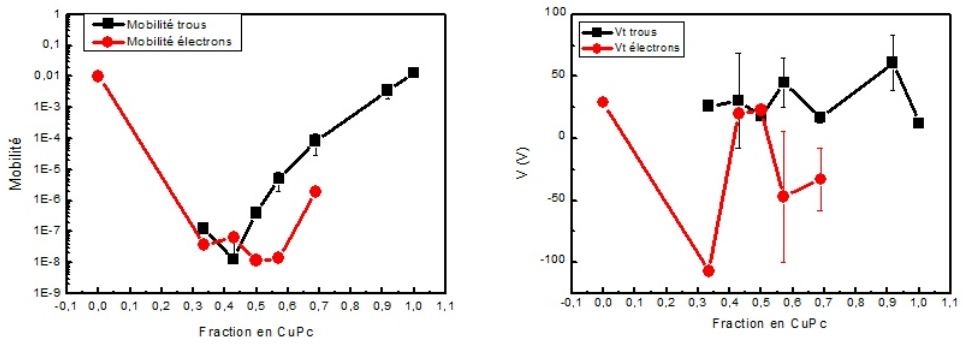


FIGURE 3.30 – Performances de coévaporations en fonction de la fraction en CuPc dans le mélange

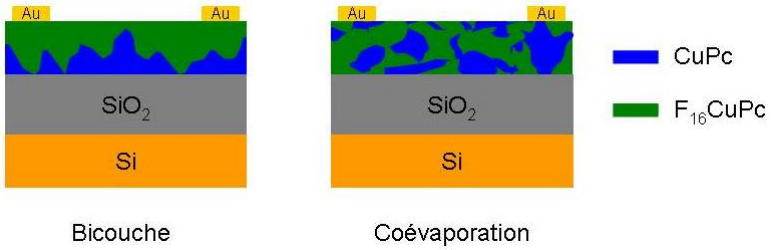


FIGURE 3.31 – Comparaison des interfaces dans une bicouche et un coévaporation

Lors d'une coévaporation, une couche unique se forme, constituée d'un mélange de CuPc et F_{16}CuPc. Dans les systèmes en bicouches étudiés précédemment, l'interaction entre les deux semi-conducteurs donne lieu à un transfert de charge qui induit des charges localisées à l'interface entre les deux couches. Dans le cas d'un système interpénétré, le mélange entre les deux composés est plus intime (figure 3.31) à l'échelle moléculaire car le mélange se produit en phase vapeur. De plus, l'interface est diffuse (dû au désordre des dipôles [17]) et les charges localisées sont présentes dans toute la couche. Les charges transportées par ce film peuvent donc se recombiner ou être piégées par ces niveaux localisés, et la mobilité est plus faible.

Nous avons voulu faire des mesures AFM-C, afin de déterminer les zones p et n dans un film coévaporé, mais la structure n'est pas la même sur SiO_2 et Au (figure 3.32), nous n'avons donc pas pu mesurer la conductivité réelle des cristaux. Nous avons en revanche fait des mesures classiques en tapping, et avons constaté deux choses.

Tout d'abord, la température de dépôt influence très peu la morphologie de la couche (figure 3.33). La deuxième chose que nous avons pu constater est que les images de

17. J. Wang, H. Wang, X. Yan, H. Huang, D. Yan, *Appl. Phys. Lett.*, 87, **2005**, 093507

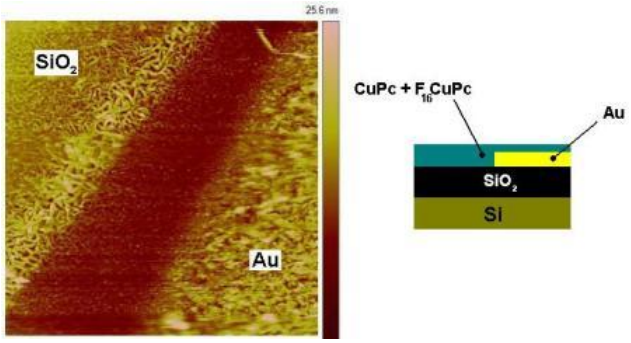


FIGURE 3.32 – Image AFM d'une coévaporation à 120 °C sur SiO_2 et Au

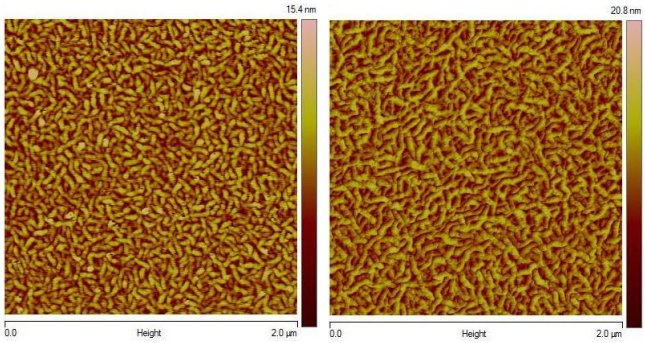


FIGURE 3.33 – Images AFM d'une coévaporation à 30 °C (à gauche) et 120 °C (à droite)

topographie et de phase ne se superposent pas.

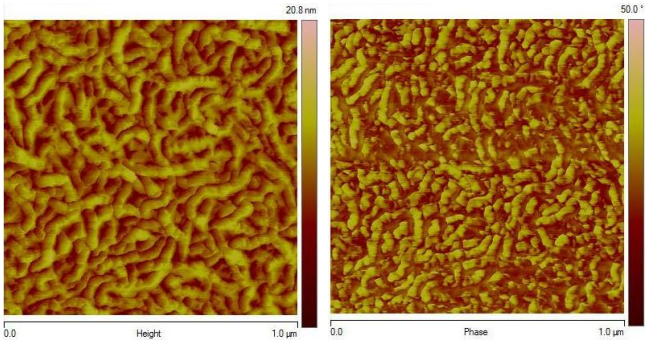


FIGURE 3.34 – Image AFM d'une coévaporation à 120 °C (gauche : topographie, droite : phase)

Une réponse en phase différente de la réponse en topographie signifie que les matériaux analysés ne présentent pas les même propriétés mécaniques. On peut en déduire que les grains observés ne sont pas des cristaux monomoléculaires, mais des cocristaux.

Si il y avait eu une ségrégation de phase entre les deux semi-conducteurs, il y aurait

eu des chemins de percolation pour les porteurs de charge d'une électrode à l'autre, et les performances auraient été proches de celles des bicouches précédentes.

Dans un système coévaporé, les phénomènes observés à l'interface entre les semi-conducteurs sont amplifiés par la miction des semi-conducteurs qui augmente la surface de contact entre les phtalocyanines. La morphologie de cette interface est un problème clé dans la compréhension du transport ambipolaire. L'étude de la microstructure dans les différents systèmes abordés précédemment est donc l'objet du prochain paragraphe.

3.4 Étude de l'interface F_{16}CuPc /CuPc par DRX

Afin de mieux comprendre l'influence de la morphologie sur les performance, des expériences de diffraction des rayons (DRX) ont été menées sur les différents systèmes étudiés jusqu'à présent. En comparant les mesures faites sur des couches seules et les mesures sur les bicouches ou coévaporations, nous avons pu extraire par déconvolution la contribution des cristaux de CuPc et F_{16}CuPc dans ces systèmes plus complexes.

Dans chaque spectre DRX acquis, le pic (020) a été extrait, puis la contribution de CuPc et F_{16}CuPc a été étudiée en fonction de la température et de l'architecture du dispositif.

La figure 3.35 montre la contribution des pics (020) de couches de 10 nm de CuPc et F_{16}CuPc (a) dans les graphiques DRX des bicouches 10 nm/10 nm (c et d) et de la coévaporation 1 :1 (b).

Les cristaux de CuPc et F_{16}CuPc (respectivement en bleu et rouge sur la figure 3.35) sont présents dans les bicouches et coévaporations, néanmoins, d'autres structures apparaissent (les structure 1, 2 et 3).

Les mesures électriques précédentes nous ont montré qu'à l'interface entre les deux phtalocyanines un complexe de transfert de charge était présent. Nous pouvons imaginer que ce complexe, du fait de sa structure électronique différente, et de la présence de dipôles présente une géométrie différente. L'interaction entre les deux semi-conducteurs génère des structures cristallines issues de mélanges à différents ratios. Ces mélanges se produisent en phase vapeur dans le cas d'une coévaporation, et à la surface des grains lors

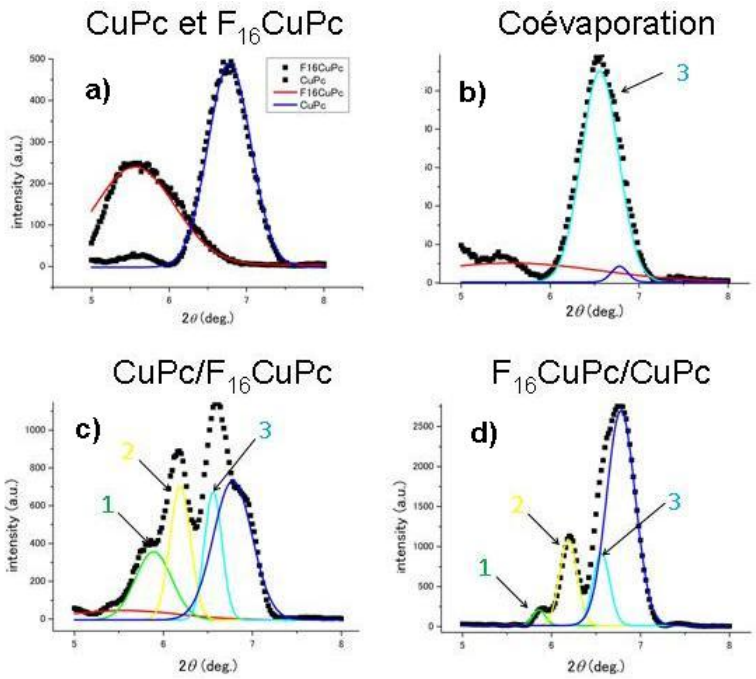


FIGURE 3.35 – Pics (020) et déconvolution obtenus par DRX dans différentes configurations à 120 °C

du dépôt du deuxième semi-conducteur dans le cas d'une bicouche. En effet, le composé déposé en second peut s'intercaler dans les mailles cristallines de la couche superficielle des grains et perturber la cristallinité des premières couches.

Les valeurs du tableau 3.9 sont présentées dans l'ordre croissant des valeurs de 2θ. On peut voir que les structures 1, 2 et 3 sont issues de l'interaction entre les deux couches, car elles n'apparaissent pas dans les couches simples. Les valeurs d'angle et de distance interplan partent des valeurs de CuPc pour arriver à celles de F_{16}CuPc.

Pic	2θ (°)	d [a] (Å)	CuPc/F_{16}CuPc	F_{16}CuPc /CuPc	Coévaporation
F_{16}CuPc	5,56	15,88	7,29 %	0,075 %	29,40 %
1	5,86	15,07	17,92 %	2,15 %	0 %
2	6,19	14,27	19,84 %	16,54 %	0 %
3	6,56	13,46	16,19 %	13,50 %	68,35 %
CuPc	6,78	13,02	38,74 %	67,71 %	2,24 %

a. Distance interplan

TABLEAU 3.9 – Valeurs extraites des spectres de diffraction des rayons X et de la déconvolution des pics pour des films déposés à T_{SUB} = 120 °C

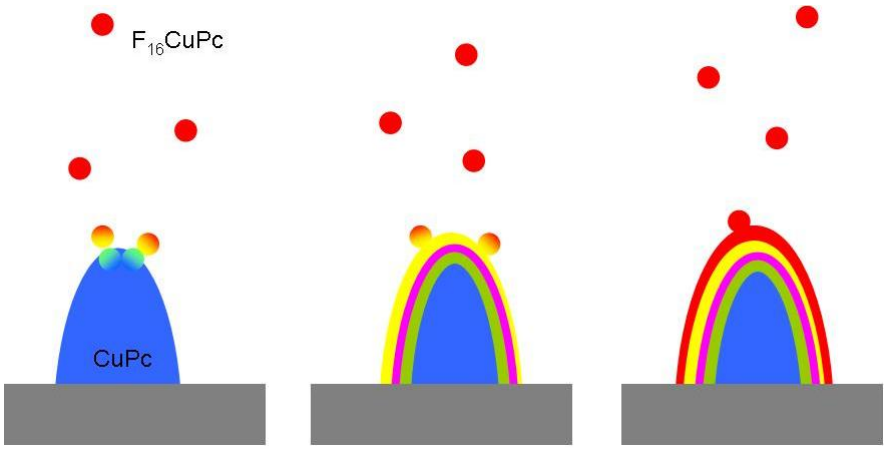


FIGURE 3.36 – Présentation schématique de la croissance de F_{16}CuPc sur CuPc et des différentes phases intermédiaires.

CuPc est en bleu, F_{16}CuPc en rouge et les couches intermédiaires en violet, jaune et vert.

Le schéma sur la figure 3.36 présente la croissance des couches intermédiaires lors du dépôt d'une bicouche CuPc/F_{16}CuPc. Le grain de CuPc (en bleu) présente la structure cristalline de la phase α mesurée habituellement sur SiO_2. Lors du dépôt de F_{16}CuPc, les premières molécules entrant en contact avec CuPc s'incorporent dans la couche externe du grain donnant lieu à une phase riche en CuPc et pauvre en F_{16}CuPc(phase 3). Les molécules suivantes vont s'incorporer dans cette phase, et les couches qui vont se former seront de plus en plus riches en F_{16}CuPc (phases 2 et 3). L'épaisseur augmentant, l'influence de CuPc et du dipôle d'interface sur la morphologie est de plus en plus faible, jusqu'à obtenir la phase cristalline habituelle de F_{16}CuPc (en rouge).

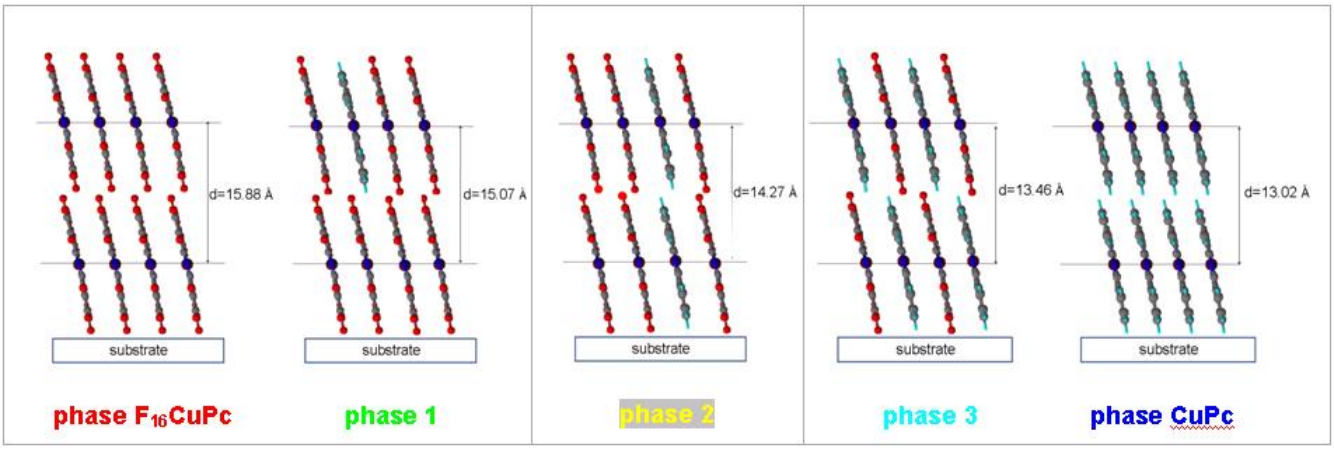


FIGURE 3.37 – Schéma des structures envisagées pour les différentes phases apparaissant dans les bicouches et la coévaporation

La figure 3.37 présente une hypothèse de microstructure pour les différentes phases intermédiaires. La phase 3 correspond au mélange le plus intime entre les deux composés. En effet, une grande contribution de cette phase (68 % dans la table 3.9) a été observée. La coévaporation est la méthode de fabrication menant au mélange le plus homogène entre les deux phtalocyanines car la mélange se fait en phase vapeur, avec un ratio d'évaporation de 1 :1.

La même étude a été menée à T_{SUB} = 30 °C afin d'observer l'effet de la température sur les phases intermédiaires.

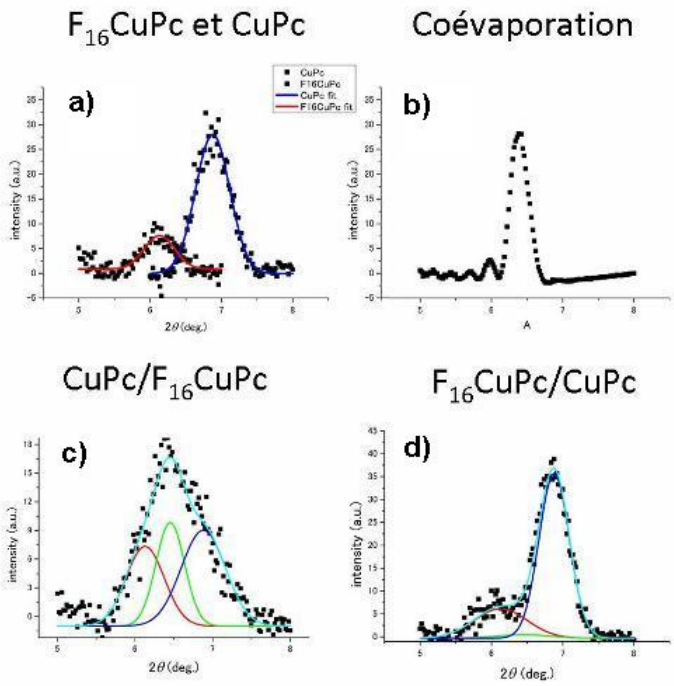


FIGURE 3.38 – Pics (020) et déconvolutions obtenus par DRX dans différentes configurations à 30 °C

Seule une phase intermédiaire (3') est observable dans ce cas. Cette phase présente une distance interplan et une valeur de 2θ proches de celles de la phase 3 observée précédemment (table 3.4).

Pic	2θ (°)	d [a] (Å)	CuPc/F_{16}CuPc	F_{16}CuPc /CuPc	Coévaporation
F_{16}CuPc	5,56	15,88	29,47 %	23,25 %	0 %*
3'	6,56	13,46	28,90 %	2,71 %	100 %*
CuPc	6,78	13,02	41,61 %	74,03 %	0 %*

Tableau 3.10 – Valeurs extraites des graphiques de DRX à 30 °C

a. Distance interplan

L'absence d'énergie thermique ne permet pas une réorganisation géométrique comme dans le cas où le substrat est chauffé à 120 °C. Les molécules de la couche superficielle (dans le cas d'une bicouche) pénètrent donc moins profondément dans les grains de la première couche et restent en surface. Dans le cas de la coévaporation, le mélange 1 :1 qui se produit en phase vapeur n'est pas modifié après le dépôt. Le chauffage du substrat agit comme un recuit, favorisant la ségrégation de phase.

L'observation de ce pic unique dans une couche élaborée par coévaporation est en accord avec les données de la littérature [18] [19], mais cette étude DRX a aussi montré qu'il existe trois phases intermédiaires différentes à T_{SUB} = 120 °C.

Afin de mieux comprendre l'influence de la formation des pièges et le transfert de charge entre les deux molécules, nous avons mené une étude par DFT sur les phtalocyanines.

18. A. Opitz, B. Ecker, J. Wagner, A. Hinderhofer, F. Schreiber, J. Manara, J. Pflaum, W. Brütting, *Org. Electron.*, 10, **2009**, 1259

19. A. Opitz, J. Wagner, B. Ecker, U. Hörmann, M. Kraus, M. Bronner, W. Brütting, A. Hinderhofer, *F. Schreiber, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.*, 1154, **2009**, 1154-B09-12

3.5 Évaluation des propriétés électroniques des phtalocyanines par DFT

Nous avons vu précédemment que les performances des transistors se dégradent du fait de la présence de pièges dans la couche. Ces pièges sont généralement dus à des défauts au sein du cristal, créant ainsi des états électroniques stables et différents de celui du reste du film. Ces états sont dits localisés.

Lorsque les semi-conducteurs sont dans ces états, leurs niveaux HOMO et LUMO sont différents de ceux des autres molécules du cristal. Cette étude théorique vise à déterminer l'intensité de ces pièges.

Nous allons donc étudier deux paramètres : (i) l'effet électronique de l'environnement sur des molécules neutres, (ii) l'effet d'une charge sur les positions relatives des niveaux énergétiques.

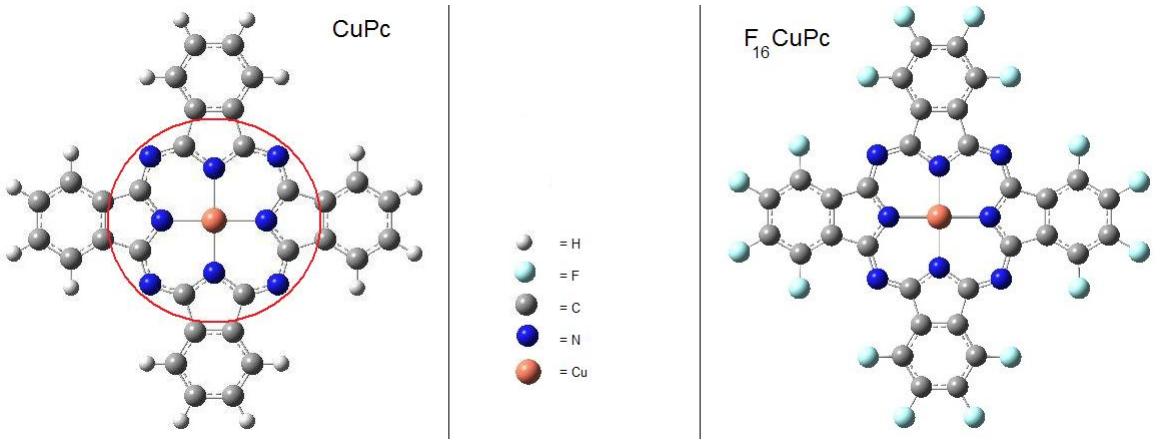


FIGURE 3.39 – Schéma des phtalocyanines étudiées. Le cercle rouge représente le cœur des molécules.

La géométrie des molécules a été optimisée en utilisant la fonctionnelle B3LYP [20] avec une base 6-31g(d). Un formalisme DFT non restreint a été utilisé dans le cas des molécules neutres qui possèdent un atome de cuivre en leur centre.

Ces molécules (figure 3.39) sont constituées d'un cœur conjugué centré sur le cuivre, et d'une couronne de groupements benzyles fluorés ou non, non-conjugués avec le cœur

20. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, **1993**, 5648

polyimine.

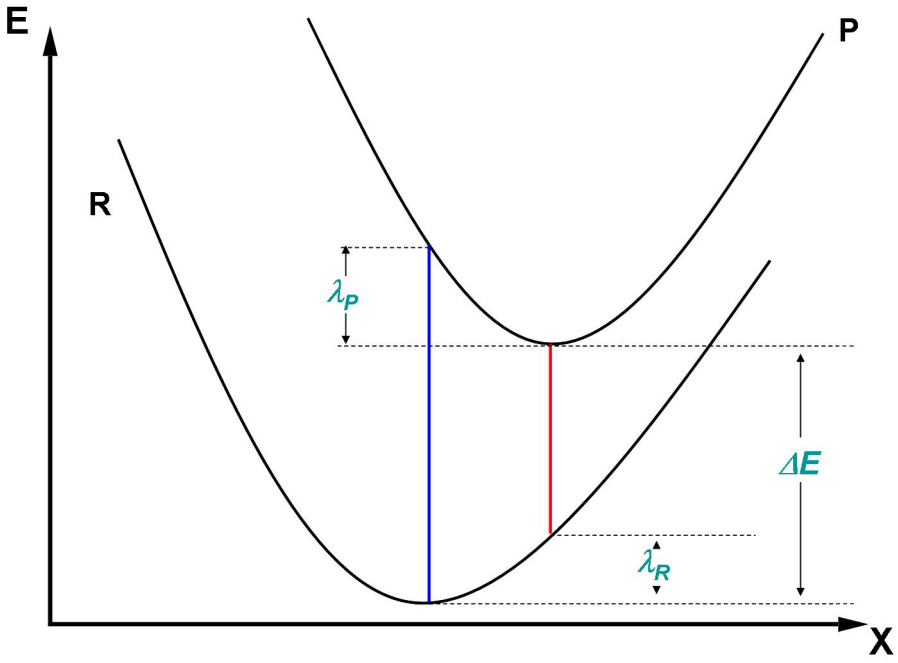


FIGURE 3.40 – Diagramme d'énergie des réactifs et produits, et différentes énergies calculables.

L'objectif de ces calculs est d'obtenir, en plus des niveaux HOMO et LUMO, la valeur des différentes énergies de réorganisation (figure 3.40). ΔE est la différence entre l'énergie totale du produit et celle du réactif. λ_P et λ_R représentent l'énergie de réorganisation libérée lors de la stabilisation géométrique après la transformation du réactif en produit (λ_P) et inversement (λ_R). Une énergie de réorganisation nulle signifie que le produit et le réactif ont la même géométrie, et les puits de potentiel sont alignés verticalement. Cela renseigne donc sur l'impact de la transformation (ou du changement d'environnement) sur la géométrie des espèces.

Dans notre cas, les réactifs sont CuPc et F_{16}CuPc isolés, et les produits sont soit ces mêmes molécules après immersion dans un milieu, soit leur homologue chargé.

3.5.1 Effet de l'environnement

Afin de simuler un effet d'environnement, la géométrie des molécules a été réoptimisée en utilisant le modèle de solvatation CPCM qui permet d'effectuer des calculs sur une

molécule dans une cavité de solvant. Afin de déterminer l'effet potentiel maximum d'un milieu, nous avons utilisé un milieu avec une grande constante diélectrique (l'eau).

	CuPc		F_{16}CuPc	
	Vide	Eau	Vide	Eau
HOMO (eV)	-4,93	-5,09	-5,68	-5,45
LUMO (eV)	-2,74	-2,91	-3,60	-3,35
Gap (eV)	2,19	2,18	2,08	2,10
Énergie totale (H)	-3307,54097261	-3307,55208959	-4895,14152561	-4895,15705882
ΔE (eV)	0.30		0.42	
λ_R (eV)	0.00		0.01	
λ_P (eV)	0.00		0.01	

Tableau 3.11 – Comparaison des niveaux énergétiques HOMO et LUMO, des énergies de réorganisation et de l'énergie totale des molécules en fonction du milieu.

Le tableau 3.11 montre que le gap reste constant dans les deux milieux, autour de 2,2 eV. L'évolution des niveaux énergétiques n'est pas la même pour les deux molécules. Dans le cas de CuPc la présence d'un milieu stabilise les niveaux HOMO et LUMO (-0,15 eV) contrairement à F_{16}CuPc pour laquelle ils sont déstabilisés de (+0,25 eV).

Les énergies de réorganisation ne varient pas (ou très peu). Ceci montre l'absence d'effet du milieu sur la géométrie des molécules. La différence d'énergie ΔE pour une molécule entre les deux milieux (vide et eau) est plus importante dans le cas de F_{16}CuPc (0,42 eV contre 0,3 eV pour CuPc). La variation des longueurs de liaison n'étant pas significative, cette différence d'énergie est attribuée à l'interaction plus importante de dipôles locaux avec le milieu dans le cas de F_{16}CuPc.

Nous allons maintenant étudier l'effet de la présence d'une charge sur ces niveaux énergétiques.

3.5.2 Effet d'une charge

Pour observer l'effet de la présence d'une charge sur les molécules, celles-ci ont été optimisées après l'ajout (anion $F_{16}CuPc^-$) ou le retrait (cation $CuPc^+$) d'un électron.

Les résultats (tableau 3.12) montrent que contrairement au milieu, la présence d'une

	CuPc		F_{16}CuPc	
	Neutre	Chargé +	Neutre	Chargé -
HOMO (eV)	-4,93	-8,06	-5,68	-1,78
LUMO (eV)	-2,75	-7,11	-3,60	-0,47
Gap (eV)	2,18	0,95	2,08	1,31
Énergie totale (H)	-3307,540972610	-3307,290539240	-4895,141525610	-4895,21557510
ΔE (eV)	0.11		0.42	
λ_R (eV)	0.11		0.29	
λ_P (eV)	0.10		0.31	

Tableau 3.12 – Comparaison des niveaux énergétiques HOMO et LUMO, des énergies de réorganisation et de l'énergie totale des molécules en fonction de la charge.

charge a un impact important sur les niveaux énergétiques. Les niveaux HOMO et LUMO sont abaissés de 3 à 4 eV vers 0 dans le cas de F_{16}CuPc et vers des valeurs plus négatives dans le cas de CuPc. Les énergies de réorganisation sont plus élevées que dans le cas d'un changement de milieu (0,1 à 0,3 eV). Ceci montre que la présence d'une charge induit un changement de géométrie des molécules. CuPc adopte par exemple une géométrie proche de celle de phtalocyanine de plomb [21]. Si l'on compare l'énergie de réorganisation obtenue pour CuPc à celle d'autres molécules discotiques de la littérature [22] comme l'hexabenzocoronène (0,1 eV) ou l'hexaazatriphenylène (0,3 eV), les valeurs sont du même ordre de grandeur. L'énergie de réorganisation de F_{16}CuPc est quatre fois supérieure à celle de CuPc.

La présence d'une charge induit un changement de géométrie des molécules, conséquence de la déformation du nuage électronique (figure 3.41). Le plan médian des molécules se courbe en une configuration de type "cis" pour CuPc et "trans" pour F_{16}CuPc. L'énergie de réorganisation de l'anion $F_{16}CuPc^{-}$ est très importante du fait de la présence de liaisons C-F très polarisées, et donc plus sensibles à des déformations du nuage électronique.

La présence d'une charge dans ces édifices moléculaires va induire une complète modification de l'effet du ligand phtalocyanine autour du cuivre. Cela se traduit par une nette diminution de la longueur de la liaison Cu-N (tableau **??**) lorsque CuPc est sous forme

21. N. Papageorgiou, Y. Ferro, E. Salomon, A. Allouche, J. M. Layet, *Phys. Rev. B*, 68, **2003**, 235105
22. V. Lemaur, D.A. da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M.G. Debije, A.M. van de Craats, K. Senthilkumar, L.D.A. Siebbeles, J.M. Warman, J.L. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, **2004**, 3271

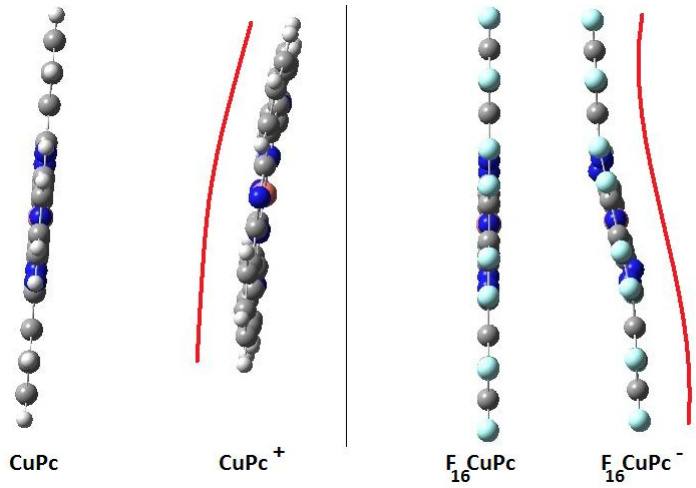


FIGURE 3.41 – Changement de géométrie de CuPc et F_{16}CuPc après ajout d'une charge

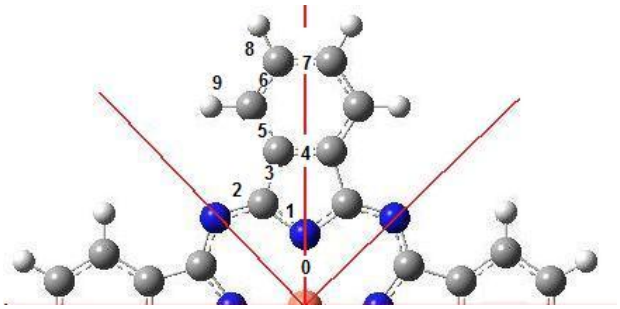


FIGURE 3.42 – Axes de symétrie et numérotation des liaisons présentes dans CuPc et F_{16}CuPc

cationique, et une augmentation pour F_{16}CuPc sous forme anionique. Ceci est cohérent : (i) lors du départ d'un électron (CuPc $\rightarrow$ $CuPc^{+}$) des niveaux électroniques antiliants se dépeuplent ce qui diminue la liaison, (ii) lors de l'ajout d'un électron (F_{16}CuPc $\rightarrow$ $F_{16}CuPc^{-}$), les niveaux antiliants se peuplent rallongeant la liaison. Les fluors ne se comportent pas tous de la même manière. Par un effet de répartition de charge, la liaison C-F la plus périphérique augmente, tandis que la liaison proche du cœur diminue.

3.5.3 Discussion

La présence d'une charge sur les molécules induit un décalage important des niveaux HOMO et LUMO, ainsi qu'une déformation géométrique pour une molécule isolée. Ce système est un modèle permettant de quantifier l'effet maximal de la déformation en

Liaison	Numéro	CuPc	F_{16}CuPc
Cu-N	0	-0,02442	0,03721
C=N	1	0,00351	0,00521
	2	-0,00489	-0,00638
C-C	3	-0,00134	0,01049
C=C	4	-0,00224	-0,0011
	5	-0,0022	-0,00144
	6	0,00358	0,00025
	7	-0,0023	0,06381
C-R	8	-0,00086	-0,05857
	9	-0,00098	0,00568

Tableau 3.13 – Évolution des longueurs de liaison lorsque la molécule est chargée (en Å). R=H dans le cas de CuPc et F dans le cas de F_{16}CuPc.

présence d'une charge ou d'un milieu différent.

Lors de l'injection d'une charge dans un film, celle-ci va passer d'une molécule à l'autre. Ce phénomène est couplé au déplacement d'une déformation géométrique locale. Ce polaron est inhérent au transport de charges dans les matériaux organiques.

Lorsqu'au cœur du matériau une charge est localisée sur une molécule, la situation est différente. Cela va représenter un piège. La figure 3.43 montre les niveaux électroniques des molécules neutres et chargées.

Lorsque le transfert de charge évoqué précédemment opère à l'interface entre les deux semi-conducteurs, les deux molécules chargées seront très proches les unes des autres. Lorsque le canal va se former, quelle que soit la polarité, des pièges profonds capteront les charges injectées, dégradant ainsi les performances.

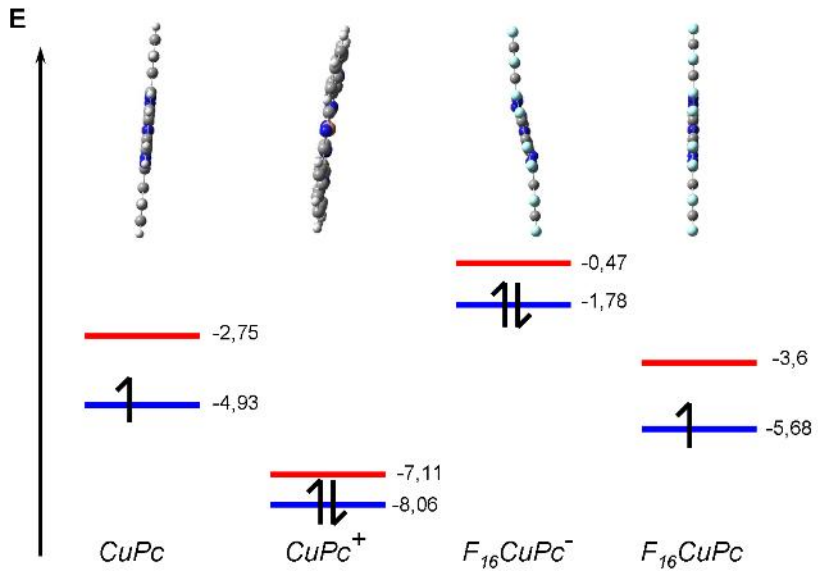


FIGURE 3.43 – Niveaux énergétiques et géométrie des molécules

3.6 Conclusion

Nous avons étudié les performances des phtalocyanines seules en couche mince et mené la première étude systématique de leur stabilité. La CuPc n'est pas stable, mais une mobilité est mesurable sur toute la durée de l'étude contrairement aux hypothèses de la littérature, tandis que la F_{16}CuPc se dégrade rapidement jusqu'à une disparition quasi-totale de mobilité au bout de 100 jours.

Des architectures plus complexes en bicouches et coévaporation ont ensuite été élaborée par évaporation sous vide afin de mettre en évidence les points critiques du transport ambipolaire.

Effet de la température Comme dans des films semi-conducteurs seuls, l'augmentation de la température du substrat durant le dépôt permet d'améliorer la structure des couches minces. Dans le cas de bicouches en revanche, la température augmente la rugosité de la couche inférieure, ce qui détériore les performances en favorisant l'interpénétration des deux films.

Effet de l'épaisseur L'épaisseur joue un rôle crucial. Pour les bicouches, augmenter l'épaisseur de la couche supérieure permet d'observer un transport malgré la rugosité de la couche inférieure, mais cela permet aussi d'encapsuler la première couche et d'améliorer sa stabilité. En revanche, cela créé des barrières pour l'injection de charges dans la couche inférieure.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche inférieure induit une grande rugosité, et une grande quantité de pièges à l'interface entre les deux semi-conducteurs.

Le cas idéal serait donc une ou deux monocouches recouvrant bien la surface pour la couche inférieure et supérieure.

Effet de l'interface Si l'interface n'avait aucun effet sur le transport, un transistor ambipolaire en bicouche serait équivalent à deux transistors unipolaires de type opposé en parallèle. La courbe de sortie de la figure 3.44 (a) est obtenue en additionnant les

courants de sortie d'un transistor CuPc (10 nm, T_{SUB} = 120 °C) et F_{16}CuPc(10 nm, T_{SUB} = 120 °C) pour chaque tension de drain, à une tension de grille donnée.

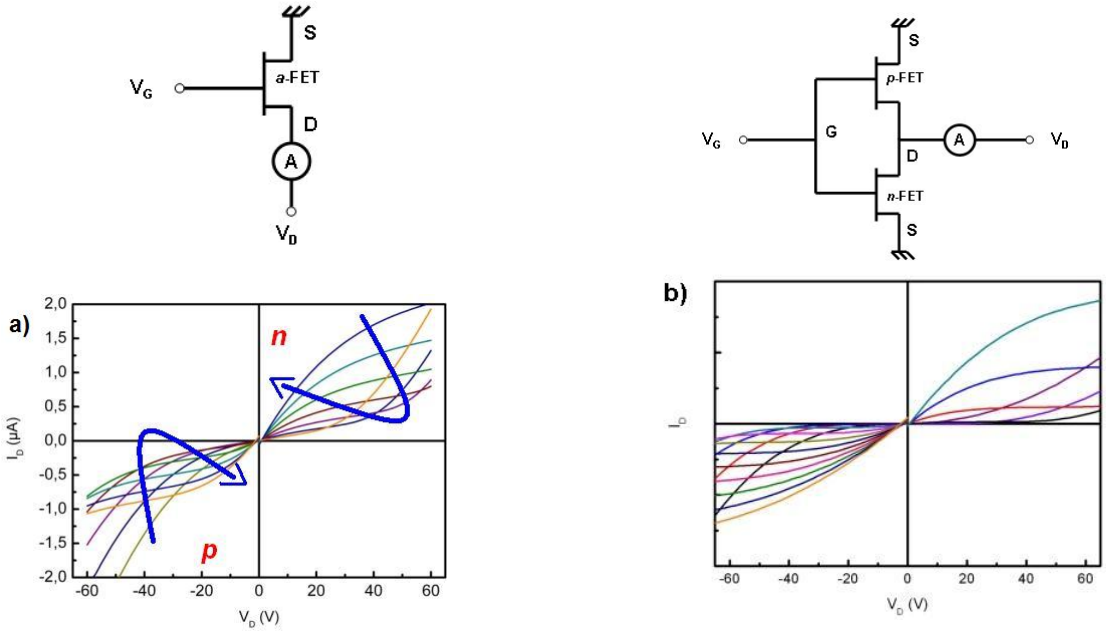


FIGURE 3.44 – Courbe de sortie d'un transistor ambipolaire obtenue expérimentalement (a) et courbe simulée (b)

La comparaison entre la courbe de sortie simulée et la courbe de sortie réelle d'un transistor ambipolaire (figure 3.44 (b)) met en évidence l'importance de l'interface. En effet, dans les deux cas la transformation de déplétion en accumulation est visible, mais les courbes ne sont pas superposables. En effet, le canal va se former au niveau du semi-conducteur de type-*p*, mais une couche de déplétion va apparaître dans le semi-conducteur de type-*n*. On va donc en quelque sorte additionner les courants issus de ces deux modes de fonctionnement. Mais une différence essentielle entre les deux systèmes est la présence d'une interface (jonction p/n) entre les deux couches.

Ceci induit plusieurs phénomènes :

– La rugosité de la couche inférieure déstructure les premières monocouches du film déposé en second. Ceci dégrade le transport car celui-ci se déroule dans ces monocouches. Une solution consisterait à travailler avec des matériaux présentant une croissance idéale de type Franck Van der Merwe (grands grains plats, croissance couche par couche), beaucoup moins rugueux. Ceci permettrait aussi de limiter l'interpénétration des couches, causant la présence de pièges dans les joints de grains.

- Le transfert de charge présent à l'interface induit des charges localisées (augmentation de la conductivité et des niveaux de piège dans le gap), et des dipôles d'interface désordonnés à cause de la rugosité de l'interface. Ceci perturbe la percolation et l'injection des charges, notamment dans le cas de coévaporations, où le transport est quasi-nul.

  Ceci peut être résolu en travaillant avec des molécules ayant des niveaux HOMO (pour le donneur) et LUMO (pour l'accepteur) assez différents pour réduire la transfert de charge entre les deux composés.
- Dans un système bicouche, quel qu'il soit, les porteurs libres présents dans un des films joueront le rôle de pièges pour l'autre couche.

Après avoir étudié ce système de molécules modèles par évaporation, nous allons étudier une autre méthode de fabrication de transistors en simples ou multicouches : le LIFT.

Chapitre 4

LIFT

L'utilisation du LIFT (Laser Induced Forward Transfer) a pour but de fabriquer des dispositifs électroniques structurés à petite échelle (μm). L'impression en une ou plusieurs étapes de semi-conducteurs et d'électrodes peut permettre d'obtenir des dispositifs unipolaires et ambipolaires en bicouche, amenant ainsi des perspectives intéressantes en termes d'électronique intégrée, ou d'impression de matrices d'OLEDs.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé le même couple de phtalocyanines qu'au chapitre précédent, car elles présentent une grande absorption à la longueur d'onde de travail du laser (355 nm).

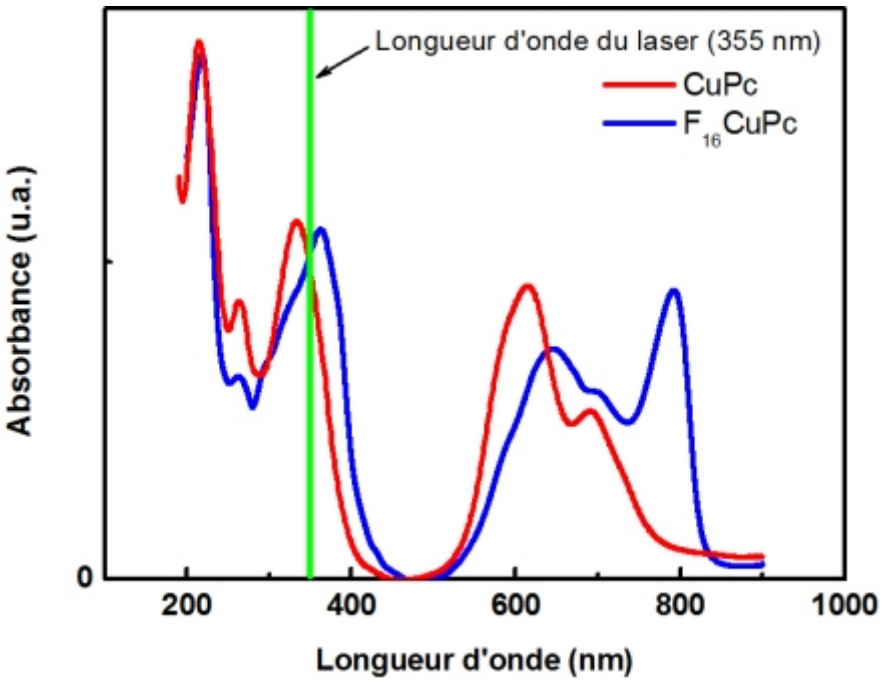


Figure 4.1 – Spectre d'absorption de films de phtalocyanines de 100 nm sur du quartz

Plusieurs métaux ont été étudiés (Au (5,1 eV), Ag (4,5 eV) (cabot ou solide), Al (4,2 eV), Cr (4,5 eV)) afin de moduler les niveaux de Fermi des électrodes, et observer plus facilement le transport, notamment en type-n avec les électrodes à faible travail de sortie.

L'optimisation du dépôt se fait en réglant la fluence du laser pour une épaisseur donnée de matière sur le substrat donneur à partir duquel l'ablation laser sera faite. En effet, en augmentant la fluence du laser, on augmente la quantité de matière transférée, en minimisant le risque de transférer seulement des fragments de la couche. Le problème est qu'une trop grande quantité d'énergie peut dégrader le matériau transféré, voire pulvériser la pastille. L'augmentation de l'épaisseur sur le substrat donneur permet aussi d'améliorer le transfert, en augmentant l'absorption de la couche. Mais là encore il y a un risque

de dégradation, car une trop grande épaisseur empêche le transfert. En effet, l'énergie dégagée par la destruction des premières monocouches n'est pas suffisante pour éjecter la pastille. Par conséquent il faut trouver une juste balance entre l'épaisseur de la couche sur le substrat donneur et la fluence du laser.

Afin d'évaluer cette méthode, nous avons voulu valider chaque étape de fabrication du transistor, en commençant par le dépôt d'électrodes métalliques.

4.1 Dépôt des électrodes

Pour obtenir des transistors performants, il faut avoir des électrodes conductrices, avec une bonne résolution spatiale pour former un canal de dimensions précises (contrôle de L et W). Nous avons donc voulu définir les conditions idéales pour un large panel de matériaux métalliques, polymères ou encore des nanoparticules en solution.

Électrodes métalliques

Le premier métal que nous avons étudié est l'aluminium. Ce métal à faible travail de sortie est fréquemment utilisé lorsque l'on travaille avec des matériaux de type-n.

La première étape de fabrication est l'évaporation sous vide (10^{-6} mbar) d'aluminium métallique sur un substrat de quartz (Suprasil). Ce substrat sera le donneur. Le dépôt par LIFT se fait en contact, c'est à dire que le substrat receveur est situé à moins d'1 μm du donneur.

Les électrodes les mieux définies ont été obtenues avec une fluence de 0,45 J.cm^{-2} pour un film de 100 nm d'épaisseur sur le substrat donneur. La pastille (ou *pixel*) obtenue est très bien définie, présentant très peu de débris d'éjection dans le canal. C'est un point important, car la présence de débris conducteurs dans le canal modifie la conductivité de ce dernier. Les bordures du pixel sont nettes, permettant d'obtenir de petits canaux sans risque de court-circuit(figure 4.2 a et b).

Le chrome a ensuite été étudié. Ce métal sert souvent de couche d'adhésion pour des

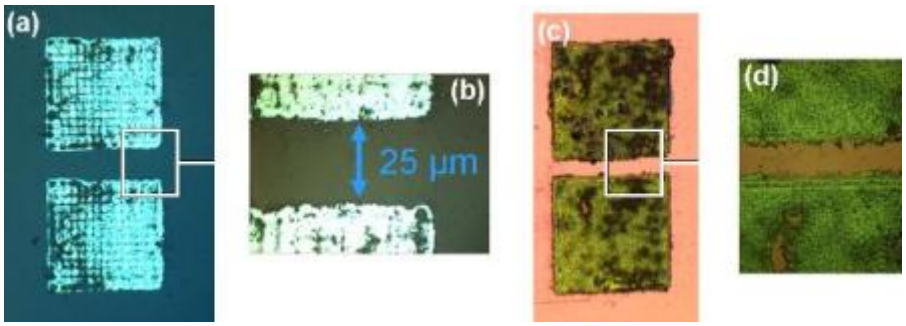


Figure 4.2 – (a) Électrodes d'aluminium (b : zoom), (c) électrodes de chrome (d : zoom)

électrodes en or en bottom-contact, mais il est utilisable seul, car il présente un travail de sortie proche de celui de l'argent.

Pour le chrome, les paramètres optimaux ont été obtenus pour une couche de 70 nm d'épaisseur à une fluence de 0,45 J.cm^{-2}. Bien que présentant quelques inhomogénéités, le pixel est bien défini, et présente peu de débris d'éjection. La figure 4.2 (c et d) montre un canal de 15 μm obtenu par LIFT.

Électrodes à base de nanoparticules en solution

Ce type d'électrodes est très intéressant, car étant en solution, le substrat donneur est élaboré par dépôt liquide, méthode peu coûteuse par rapport à l'évaporation.

Le Cabot [1], une solution de nanoparticules d'argent, est déposé sur le substrat donneur par tournette, à une vitesse de 3000 rpm pendant 20 s. Aucun recuit n'étant effectué, le transfert est réalisé à une distance de 100 μm, afin d'éviter le transfert par contact. La fluence du laser est fixée à 1.10^{-3} J.cm^{-2}. Chaque tir dépose un gouttelette de 20 μm de diamètre et environ 250 nm d'épaisseur maximale, ce qui correspond à l'épaisseur sur le donneur. Un recuit est ensuite effectué à 150°C pendant 30 min, afin d'obtenir des structures comme celle présentée figure 4.3 (a).

Les spots (figure 4.3 (a)) sont bien définis permettant de déposer des lignes d'électrodes (figure 4.3 (b)) par juxtaposition des spots. La résolution étant suffisante, des lignes espacées de 20 μm ont pu être réalisées [2]. La résistivité mesurée sur ces lignes est de 10

1. H. Kim, R.C.Y. Auyeung, S.H. Lee, A.L. Huston, A. Piqué, *Appl. Phys. A*, 96, **2009**, 441
2. L. Rapp, A.K. Diallo, A.P. Alloncle, C. Videlot-Ackermann, F fages, P. Delaporte, *Appl. Phys.*

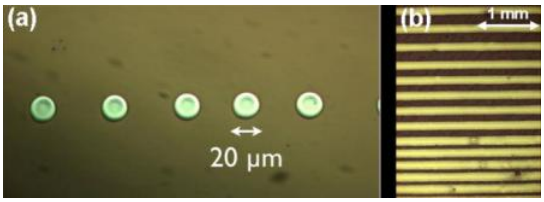


Figure 4.3 – (a) Spots de Cabot, (b) lignes de Cabot

$\mu\Omega$.cm, ce qui est une valeur comparable à celle obtenue en impression par jet de matière (17 $\mu\Omega$.cm) [3].

Il est donc possible de déposer des électrodes métalliques ayant une conductivité comparable à celle de structures évaporées. Les pixels obtenus ont des contours nets, avec peu de projections autour du dépôt.

4.2 Dépôt de polymère isolant

Une étude [4] [5] à été menée sur le PMMA (poly (methylmetacrylate)) afin de déterminer les conditions optimales de dépôt. Ce polymère isolant est habituellement déposé par voie liquide du fait de sa solubilité. Lorsque l'on veut déposer l'isolant après le semi-conducteur, comme dans le cas d'une structure top-gate (figure 4.4), il est difficile de trouver des solvants orthogonaux afin d'éviter le mélange isolant/semi-conducteur par dissolution de ce dernier.

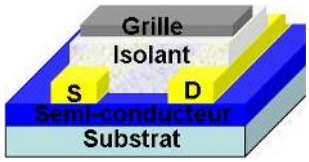


Figure 4.4 – Schéma d'une structure top-gate

Le LIFT représente donc une alternative intéressante pour contourner ce problème, et permettre le dépôt d'un polymère sur une structure top-gate.

Lett., 95, **2009**, 171109

3. M. Barret, S. Sanaur, P. Collot, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1003, **2007**
4. En cours de rédaction
5. L. Rapp, S. Nénon, A.K. Diallo, A.P. Alloncle, P. Delaporte, C. Videlot-Ackermann, F. Fages, *MRS proceeding*, soumis

Le substrat donneur de PMMA est préparé par dépôt liquide à la tournette (1000 rpm pendant 5 s, puis 2000 rpm pendant 20 s). Après un recuit de 20 min à 120 °C, une couche de 700 nm est obtenue. Les clichés AFM montrent une surface homogène, avec une rugosité moyenne de 3 nm, et une valeur de Peak-to-valley de 24 nm.

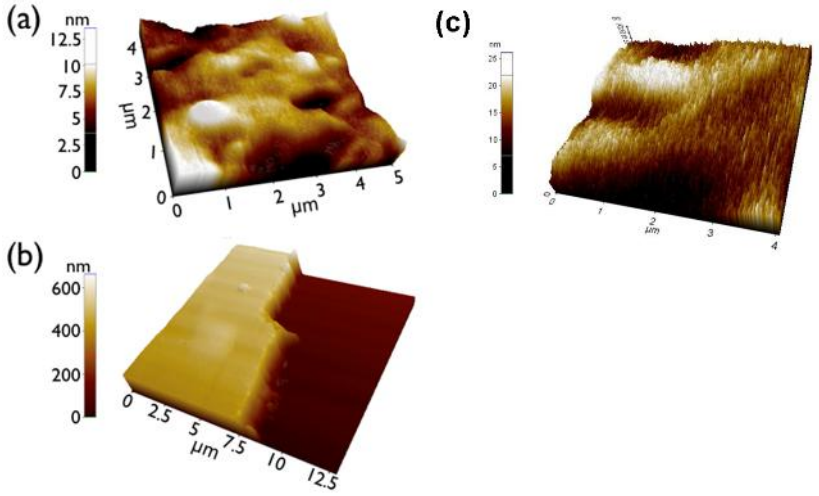


Figure 4.5 – Images AFM du PMMA sur le substrat donneur avant transfert (a), après transfert (b) et sur le substrat receveur (c)

Plusieurs transferts ont été effectués, avec des fluences variant de 0,10 à 0,4 J.cm^{-2} (figure 4.6). Le meilleur dépôt a été obtenu pour une fluence de 0,21 J.cm^{-2}(figure 4.6 (b)). Les images AFM sur le substrat receveur (Si/SiO_2) (figure 4.5 (c)) montrent une conservation de la rugosité lors du transfert (2,7 nm). Les pastilles de 400 nm d'épaisseur ont des contours qui ne sont pas parfaitement linéaires, mais aucune projection n'est observable autour du dépôt. De plus, le film est très homogène, ne présentant aucune lacune.

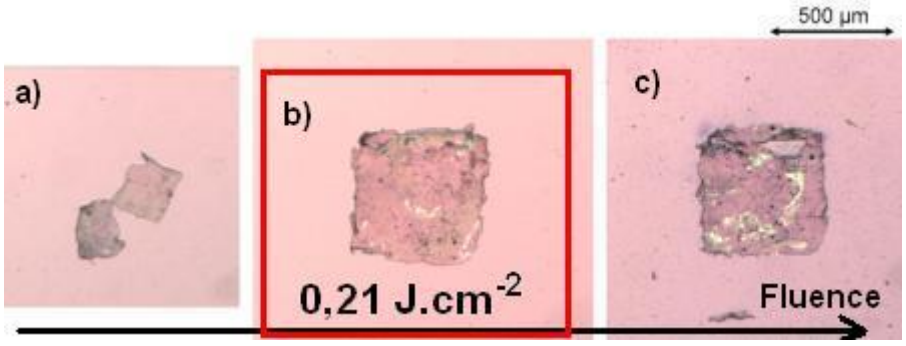


Figure 4.6 – Dépôt de PMMA en fonction de la fluence

Nous avons ainsi montré qu'il est possible de déposer un polymère par LIFT, en

conservant les propriétés du film initial. Le PMMA est un polymère peu absorbant dans le visible, mais par un processus d'absorption biphotonique, et en utilisant des pulses très courts, le film peut absorber assez d'énergie pour être transféré [6]. Cette technique permet donc de déposer l'isolant après le semi-conducteur, sans problème d'orthogonalité de solvants, ce qui permet d'obtenir un bonne interface non interpénétrée entre l'isolant et le semi-conducteur. Des transistors top-gate ont ainsi pu être obtenus, comme le montre la figure 4.7 [7].

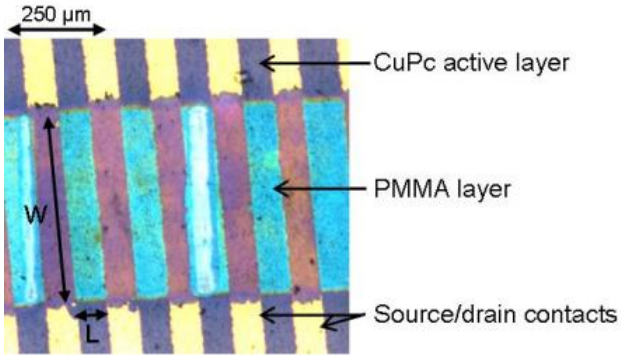


Figure 4.7 – Structure top gate obtenue par LIFT

Nous allons voir maintenant le dépôt de semi-conducteur, phase critique de l'élaboration d'un transistor.

4.3 Dépôt des semi-conducteurs

Dans l'industrie, les semi-conducteurs organiques sont généralement imprimés par jet de matière, ce qui nécessite une bonne solubilité. Dans le cas des phtalocyanines que nous utilisons, leur faible solubilité ne permet pas d'atteindre des concentration suffisante pour l'élaboration d'encres. L'évaporation sous vide reste donc jusqu'à présent la méthode la plus adaptée pour le dépôt de tels matériaux. Avec le LIFT, nous proposons une nouvelle approche indépendante de la solubilité des composés.

La deuxième partie de cette étude est centrée sur le dépôt du semi-conducteur seul, avec les électrodes déposées par évaporation sous vide, mais aussi par LIFT.

6. R.E. Samad, L.C. Courrol, A.B. Lugao, A.Z. de Freitas, N.D. Vieira., *Radiation Phys. And Chem.*, 79, **2010**, 355

7. L. Rapp, S. Nénon, A.K. Diallo, A.P. Alloncle, P. Delaporte, C. Videlot-Ackermann, F. Fages, *MRS proceeding*, soumis

CuPc et F_{16}CuPc ont été déposées par évaporation sous vide sur des substrats de suprasil non chauffés (figure 4.8) afin d'obtenir des films de 100 nm d'épaisseur.

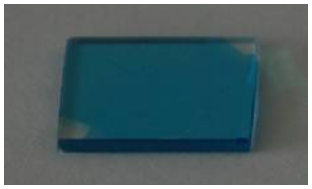


Figure 4.8 – Exemple de substrat donneur (100 nm de CuPc sur suprasil)

En transférant CuPc à une fluence de 0,09 J.cm^{-2} (0,13 J.cm^{-2} pour F_{16}CuPc), nous avons obtenu un pixel de 500 μm x 500 μm qui présente une surface homogène et des contours bien définis (figure 4.9) malgré quelques projections autour du dépôt.

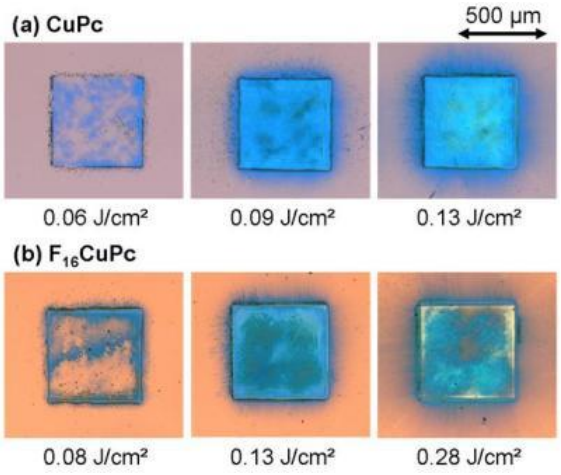


Figure 4.9 – Pixels de CuPc et F_{16}CuPc en fonction de la fluence

En utilisant une fluence plus faible, les dépôts présentent des lacunes, tandis que si l'on augmente la fluence, les projections autour du pixel sont plus importantes. De plus, le risque d'endommager le semi-conducteur ou le substrat receveur augmente aussi.

Des mesures AFM ont été faites sur un substrat donneur avant et après transfert, ainsi que sur le substrat receveur correspondant (figure 4.10).

La morphologie du donneur est granulaire, avec des grains ronds entre 50 et 100 nm de diamètre. Le profil montre une couche rugueuse, avec des hauteurs de grains supérieures à 10 nm. Après transfert il reste de la matière sur le substrat donneur. Sur le substrat receveur, la couche présente des grains larges (figure 4.10 c) dans une matrice peu structurée. Les grains les plus gros présents sur la surface sont tronqués du fait

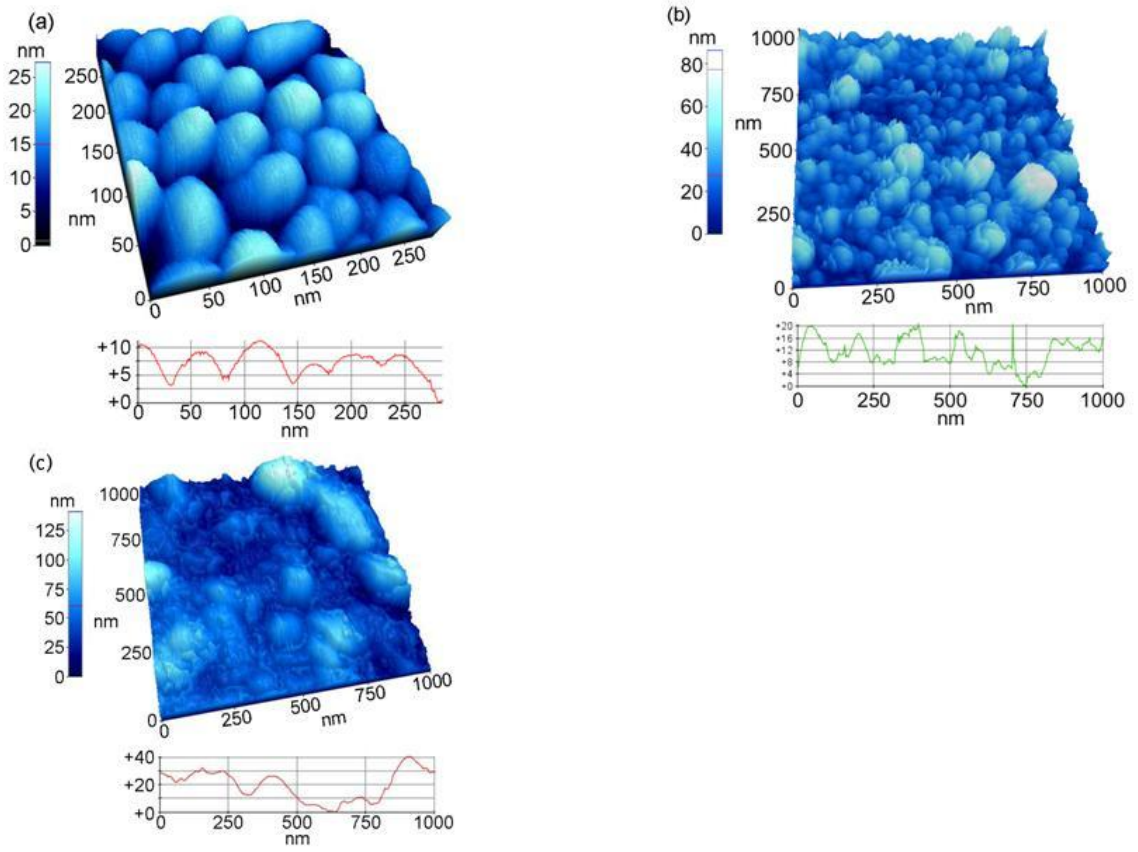


Figure 4.10 – Images AFM d'un substrat donneur avant (a) et après transfert (b), et du pixel obtenu (c)

de la cassure entre la fraction quiv a sur le donneur et celle qui reste sur le receveur. La couche restante est très du fait de l'exposition au rayonnement laser. La présence de grains montre que lors du transfert la morphologie est conservée, malgré la grande quantité d'énergie absorbée.

En déplaçant le substrat receveur au moyen de vis micrométriques (automatisées ou non), il est possible de déposer des lignes de semi-conducteur, tout en contrôlant la largeur de la zone de superposition des pastilles.

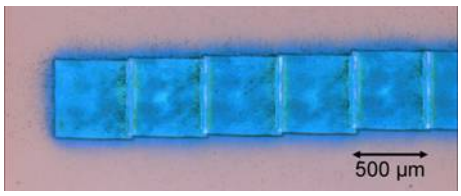


Figure 4.11 – Ligne de CuPc déposée par LIFT sur Si/SiO_2

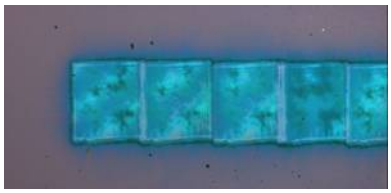


Figure 4.12 – Ligne de $F_{16}CuPc$ déposée par LIFT sur Si/SiO_2

Dans ce cas (figure 4.11 et 4.12), la zone de superposition est inférieure à 30 μm. Ces lignes serviront de couche active dans les transistors étudiés par la suite.

4.4 Transistors

Pour obtenir des transistors, des électrodes métalliques ont été déposées sur les lignes de semi-conducteurs (figures 4.11 et 4.12) par évaporation ou LIFT.

La figure 4.13 présente un exemple de transistor "tout LIFT", pour lequel la couche active et les électrodes ont successivement été déposées par LIFT [8].

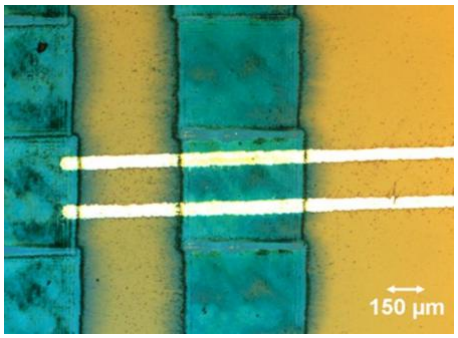


Figure 4.13 – Lignes de Cabot déposées par LIFT sur des lignes ce CuPc déposées par LIFT

Le premier transistor fabriqué par LIFT rapporté dans la littérature a ainsi été obtenu. Ce transistor avec une couche active de CuPc et des électrodes en Cabot présente une mobilité de 10^{-5} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Cette mobilité est environ 2 ordres de grandeur inférieure à celle du transistor équivalent fabriqué par évaporation (table 4.1).

8. L. Rapp, A.K. Diallo, A.P. Alloncle, C. Videlot-Ackermann, F. Fages, P. Dellaporte, *Appl. Phys. Lett.*, 95, **2009**, 171109

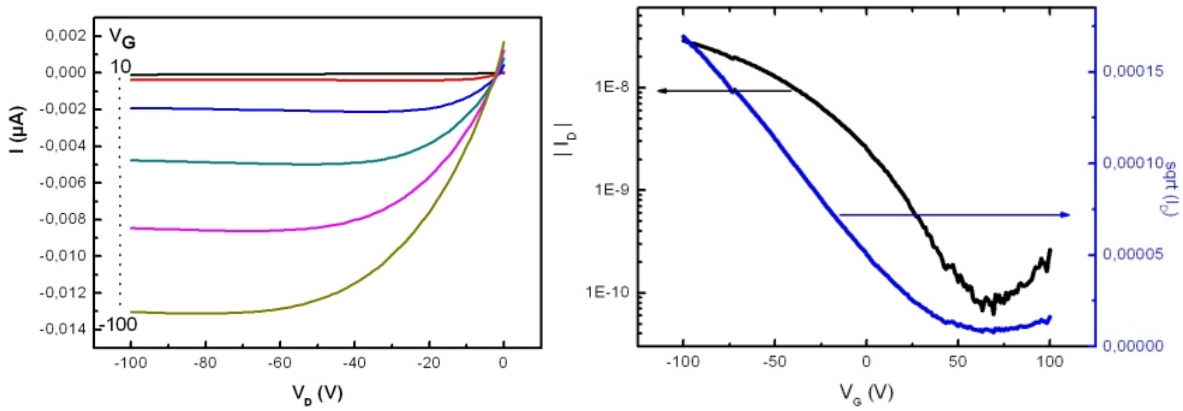


Figure 4.14 – Courbes de sortie et de transfert d'un transistor à base de CuPc déposé par LIFT avec des électrodes de Cabot déposées par LIFT)

Avec le transistor "tout LIFT", le rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ diminue alors que la pente sous seuil (S) augmente (table 4.1) par rapport au cas d'un transistor déposé par évaporation. Cela signifie que la morphologie est différente de celle d'un film évaporé. Des grains sont présents sur le substrat receveur, mais les joints de grains peuvent avoir changé de dimension au cours du transfert, ce qui augmente les barrières énergétiques lors du passage d'une charge entre deux grains. Cela montre aussi que l'interface isolant semi-conducteur est moins favorable au transport, et présente des pièges. Tout le processus de fabrication étant à l'air, une couche d'air (eau, oxygène) est emprisonnée entre la pastille organique et le substrat receveur, ce qui crée une interface plus riche en pièges que dans la cas d'une évaporation sous vide. De plus, la couche supérieure du film sur le substrat donneur devient après transfert le siège du transport. Nous avions vu précédemment que la rugosité des films était importante. Les couches en contact avec l'isolant sont donc dans ce cas moins structurées, et présentent des défauts qui rendent difficile la percolation des charges dans le film.

Lorsque l'on utilise comme couche active la F_{16}CuPc avec des électrodes en aluminium déposées par LIFT (figure 4.15), un transport d'électrons est observé (figure 4.16). La mobilité est très faible (10^{-7} cm^2.V^{-1}.s^{-1}), et les courants de sortie sont de l'ordre du pi-coampère. Ceci est néanmoins la première démonstration de la fabrication d'un transistor à canal n déposé par LIFT.

La couche de F_{16}CuPc est déposée à une fluence de 0,13 J.cm^{-2}, ce qui représente une

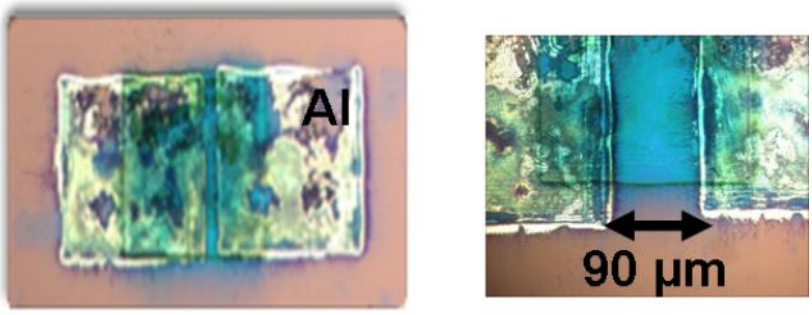


Figure 4.15 – Transistor élaboré par LIFT avec une couche active de F_{16}CuPc et des électrodes en aluminium

plus grande énergie que dans le cas de CuPc (0,09 J.cm^{-2}). L'aluminium a été déposé sous forme de pastilles de 500 μm x 500 μm, avec un canal de 90 μm. La géométrie est donc un peu différente des systèmes précédents.

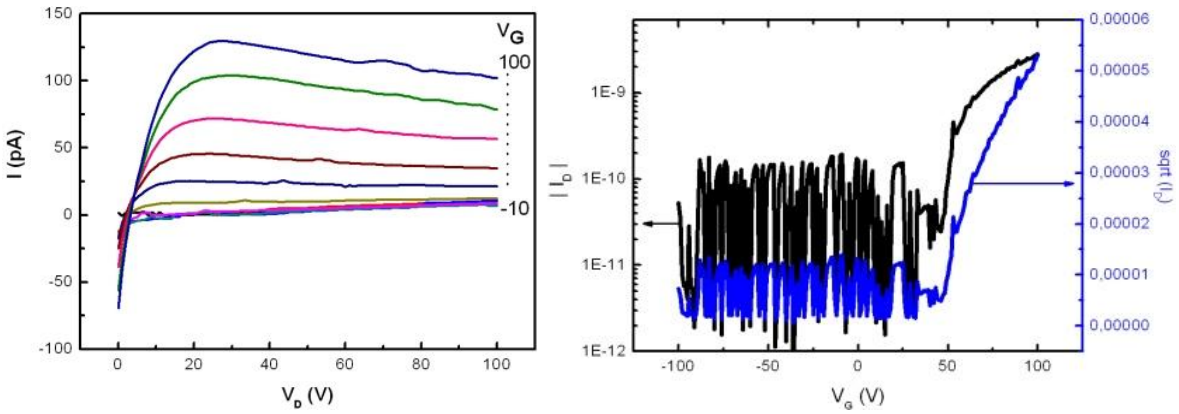


Figure 4.16 – Courbes de sortie et transfert d'un transistor à base de F_{16}CuPc déposée par LIFT avec des électrodes d'aluminium déposées par LIFT

Dans ce cas, le rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ est plus faible que pour le dispositif évaporé, tandis que le V_T et la pente sous seuil ne changent pas. La diminution de la mobilité n'est donc pas due à des états d'interface comme dans le cas de CuPc, mais à un changement de morphologie du film. En effet, nous avions vu dans le chapitre précédent qu'un film de F_{16}CuPc déposé à température ambiante était formé de petits grains ronds. Lors de l'éjection du matériau, on peut donc supposer que la cohésion de la couche est faible, et que l'interface entre les

Couche active	Électrode	Config	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	V_T (V)	V_{ON} (V)	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$	S ($V.decade^{-1}$)
CuPc Évaporé	Au évaporé	TC	$0{,}5\text{-}2.10^{-3}$	(-1)-(12)	2 - 30	1.10^3 - 8.10^4	1-9
CuPc Évaporé	Ag évaporé	TC	$1{,}27\text{-}2{,}15.10^{-3}$	(-3,6)-(7)	50-78	9.10^3 - 8.10^4	7-9
CuPc Évaporé	Cabot (LIFT)	TC	$0{,}5\text{-}1{,}88.10^{-3}$	(-24)-(-37)	(-33)-26	6.10^3-9.10^5	1-6
CuPc Évaporé	Cabot (LIFT)	BC	$0.,9\text{-}2{,}37.10^{-5}$	3,8-14,7	20-24	62-135	25-43
CuPc LIFT	Au évaporé	TC	$4\text{-}9.10^{-5}$	(-5)-(13)	71 - 80	30 - 100	40-62
CuPc LIFT	Cabot (LIFT)	TC	$5{,}2$ - $8{,}02.10^{-5}$	(-4)-(4,7)	49-69	278-464	27-33
CuPc LIFT	Cabot (LIFT)	BC	$1{,}72\text{-}4{,}16.10^{-5}$	(-7,2)-7,6	11-63	152-674	16-34
F_{16}CuPc Évaporé	Ag évaporé	TC	$8{,}75\text{-}9{,}9.10^{-4}$	26-27	(-26) - 16	9.10^2-9.10^3	6-9
F_{16}CuPc LIFT	Al LIFT *	TC	$1{,}09.10^{-7}$	23	46	114	5

Tableau 4.1 – Performances de couches de semi-conducteurs en fonction de la nature des lignes d'électrodes. * : les électrodes sont déposées sous forme de pastilles

grains va être modifiée. La percolation des charges est rendue difficile par le grand nombre de barrières rencontrées dans la couche, et la mobilité diminue.

Le tableau 4.1 résume les performances obtenues avec différents dispositifs. Les transistors ont fonctionné dans la plupart des structures utilisées. La plus grande difficulté a été d'étudier F_{16}CuPc avec des électrodes de Cabot, ce qui n'a pas encore été fait à ce jour suite à des problèmes techniques.

Les nombreux paramètres contrôlables lors du transfert permettent d'envisager de nombreuses optimisations, qui mèneront à une amélioration des performances. C'est pourquoi l'étude a été poussée plus en avant, en essayant de déposer des structures plus complexes afin d'observer du transport ambipolaire.

4.5 Vers un transistor ambipolaire

Nous avions vu précédemment que les systèmes bicouches étaient plus performants que les systèmes coévaporés, ces systèmes feront donc l'objet de cette étude. Deux approches ont été utilisées pour tenter d'obtenir des transistors ambipolaires. Tout d'abord, une approche multi-étapes, au cours de laquelle les matériaux sont déposés un par un, puis une approche en une étape, où l'intégralité de la structure est déposée à l'aide d'une seule pulsation laser.

4.5.1 Dépôt multi-étapes

Le dépôt multi-étapes permet d'obtenir des structures multi-couches à partir de plusieurs substrats donneurs. Chaque matériau est déposé sur un substrat de suprasil. Le système multi-couche est alors élaboré par transferts successifs des matériaux afin d'obtenir les structures présentées dans la figure 4.17.

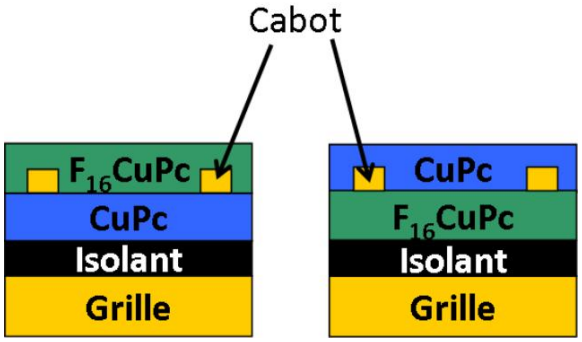


FIGURE 4.17 – Dispositifs élaborés par LIFT multi-étapes

Les dispositifs sont alors mesurés à l'air. Dans les deux cas, le transport de type-n n'a pas été observé (figure 4.18).

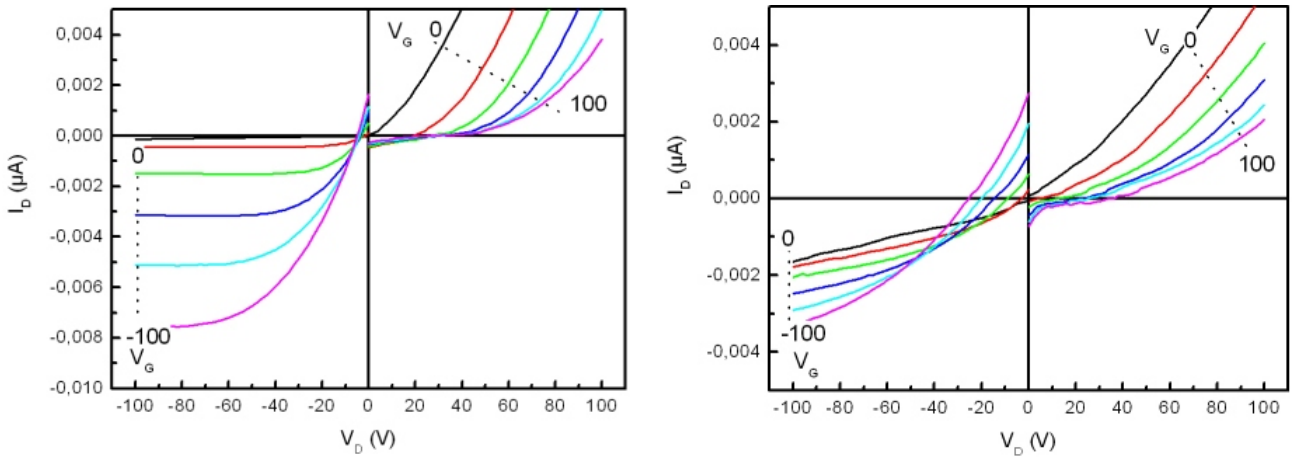


FIGURE 4.18 – Courbes de sortie des transistors multi-couches : $Si/SiO_2/CuPc/F_{16}CuPc$ (à gauche) et $Si/SiO_2/F_{16}CuPc/CuPc$ (à droite).

Lorsque la couche de CuPc est déposée en premier, la courbe de sortie lorsque V_G etV_D sont négatifs présente une accumulation, ainsi que de très faibles courants de fuite. Le courant à petit V_G est très faible, témoignant de la faible quantité de pièges dans la couche de CuPc. La mobilité est proche de celle du dispositif $Si/SiO_2/CuPc/Cabot$ élaboré par LIFT ($\approx 10^{-5}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$), malgré I_{DMAX} plus faible (figure 4.14). La diminution du

Dispositif	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	V_T (V)
$Si/SiO_2/CuPc$	5,2 - 8,02.10^{-5}	(-4)-(4,7)*
$Si/SiO_2/CuPc/F_{16}CuPc$	4,02.10^{-5}	22,013
$Si/SiO_2/F_{16}CuPc/CuPc$	3,46.10^{-6}	167

Tableau 4.2 – Performances des dispositifs multi-couches pour le transport de trous.* : électrodes = lignes de Cabot en top contact

courant de sortie est due à la présence de F_{16}CuPc. Lors du dépôt, l'impact de la pastille de F_{16}CuPc modifie la surface de CuPc, ainsi que les contact Cabot/CuPc, entraînant une diminution du courant de sortie.

Lorsque la couche de F_{16}CuPc est déposée en premier, on n'observe pas de transport d'électrons, mais la courbe de sortie de CuPc est fortement perturbée, avec des courants de fuite du même ordre que le courant de drain. Ce dernier est deux fois plus faible que dans le dispositif précédent. Le courant augmente à faible V_G, et le V_T augmente de 22 V à 167 V lorsque l'on inverse les couches (table 4.2), signe d'une modification des états d'interface. En effet, CuPc n'est plus directement en contact avec l'isolant, mais avec une couche de F_{16}CuPc. des phénomènes de piégeage et de recombinaison de charges apparaissent donc, dégradant la tension de seuil. Il est difficile d'affirmer que le transfert de charge observé avec les dispositifs évaporés apparaisse dans ce cas aussi, mais l'augmentation de la conductivité de la couche à faible tension de grille indique la présence de charges localisées à l'interface entre les deux semi-conducteurs.

Lorsque la deuxième couche organique est déposée, au moment du contact entre les deux semi-conducteurs sur le substrat receveur, il y a interpénétration des couches. En effet, l'énergie du laser est très importante, et peut induire une fusion des matériaux, et la vélocité de l'éjection [9] avoisine les 600 $m.s^{-1}$, ce qui cause un impact intense sur le substrat receveur.

Il a été montré dans la littérature qu'il est possible de simplifier le processus en diminuant le nombre d'étapes. Ainsi, des OLEDs multicouches ont été déposées en un tir unique [10]. Ceci peut permettre d'améliorer l'interface entre les différents matériaux transférés en limitant l'interpénétration des couches.

9. L. Rapp, C. Cibert, A.P. Alloncle, P. Delaporte, S. Nénon, C. Videlot-Ackermann, F. Fages, *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, 7131, **2008**
10. R. Fardel, M. Nagel, F. Nüesch, T. Lippert, A. Wokaun, *Appl. Phys. Lett.*, 91, **2010**, 061103

4.5.2 Dépôt en un tir

Les substrats donneurs ont été préparés en évaporant successivement un semi-conducteur, des électrodes métalliques, et le second semi-conducteur. Un tir unique permet ainsi de déposer un transistor, ouvrant la voie à des micro-structurations de circuits par laser.

Des échantillons de référence (figure 4.19) ont d'abord été élaborés par évaporation, puis testés avant le transfert.

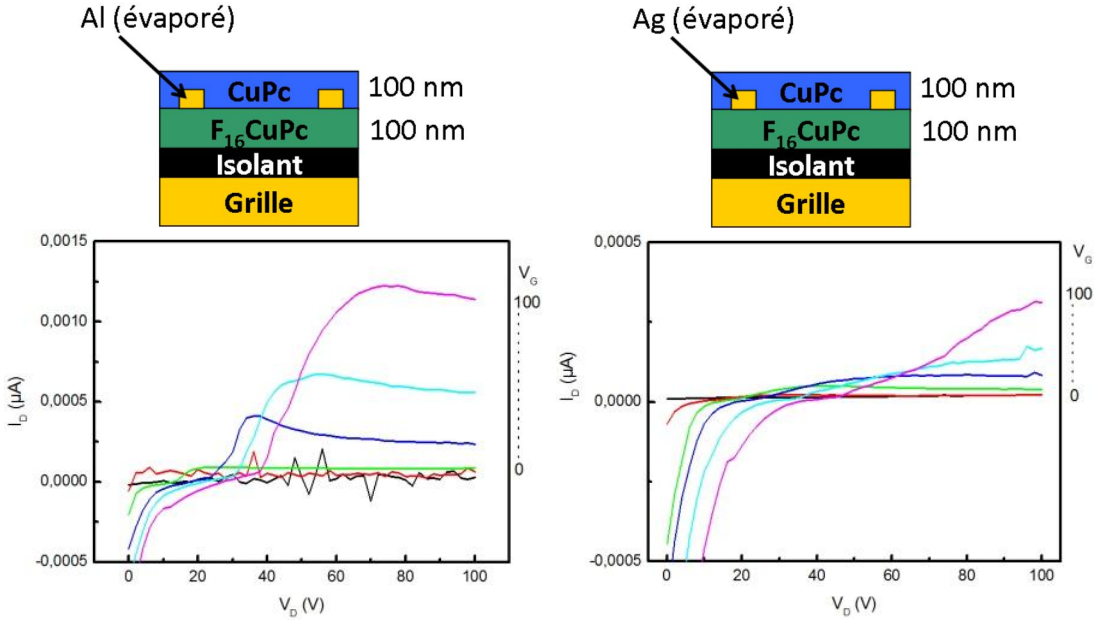


Figure 4.19 – Exemples de dispositifs de référence (en jaune : Si, en noir : SiO_2) et courbes de sortie correspondantes

Les courants mesurés sont faibles, et les courbes présentent des courants de fuite intenses. Dans tous les cas, seul un transport d'électrons a été observé. En effet, l'épaisseur de la couche inférieure amenuise le champ électrique généré par la grille au niveau du semi-conducteur déposé en second. De plus, celui-ci (CuPc) est en géométrie bottom-contact, ce qui n'est pas favorable à l'observation de hautes mobilités. Le dernier point est que les électrodes d'aluminium et d'argent présentent des travaux de sortie plus faibles que l'or, ce qui induit une résistance de contact plus élevée, et donc, une grande barrière d'injection de trous.

Lors du transfert par LIFT, la couche inférieure sur le substrat donneur (CuPc) absorbe l'impact du LASER, ce qui cause une dégradation de la couche, et la couche supérieure est éjectée avec perte de matière. L'épaisseur effective sur le receveur sera donc

plus faible que sur le donneur.

A partir de ces structures, nous avons transféré des structures complètes, puis les échantillons obtenus ont été mesurés à l'air (figure 4.20). CuPc étant le composé le plus absorbant, il a été déposé en premier sur le donneur.

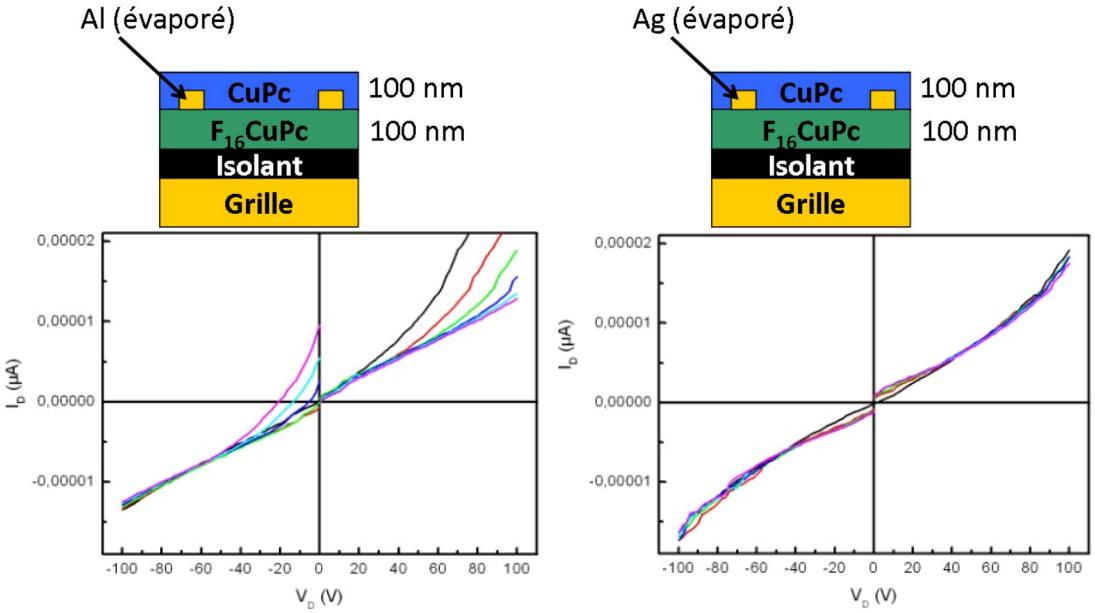


Figure 4.20 – Dispositifs étudiés (en jaune : Si, en noir : SiO_2) et courbes de sortie correspondantes

Les transistors obtenus présentent une faible accumulation d'électrons, avec une mobilité allant 10^{-10} à 10^{-8} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Nous n'avons pas observé de transport de trous, mais une déplétion à V_G négatif. Les courants de fuites très importants masquent les phénomènes observable à V_D faible, comme du transport ambipolaire. La conductivité de la couche est plus élevée que dans le cas de couches isolées, avec une augmentation du courant à tension de grille nulle. Cette conductivité, et les faibles courants mesurés indiquent une interpénétration importante des deux couches, créant une grande surface de contact entre les semi-conducteurs.

Malgré quelques projections, le pixel déposé (figure 4.21 a)) présente des contours bien définis. Les électrodes semblent en revanche avoir été détruites au cours du transfert. La destruction des électrodes peut entraîner une diffusion du métal dans la couche, ainsi qu'un mauvais contact métal/semi-conducteur. Des mesures de conductivité des électrodes montrent que ces dernières sont détruites lors du dépôt. Le transfert est effectué à une fluence de 0,10 à 0,14 $J.cm^{-2}$ (à 0,15 la couche de CuPc est détruite). Les

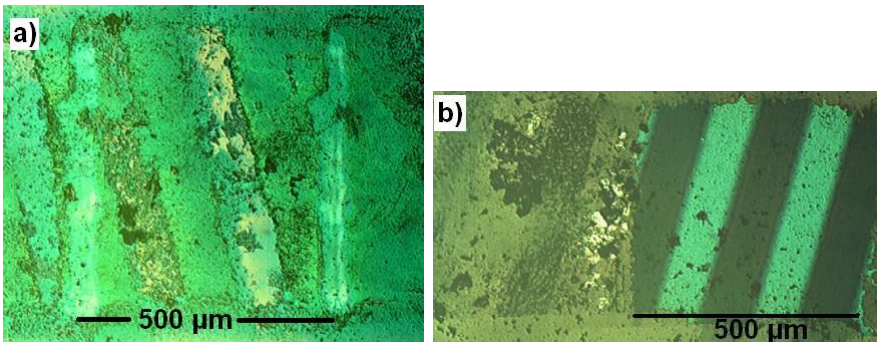


Figure 4.21 – Photographie d'un pixel déposé en un tir, avec des électrodes en argent (a) et du substrat donneur correspondant (b) (à droite, pastille non transférée, à gauche pastille transférée).

métaux étant habituellement transférés à des fluences plus importantes, ce n'est pas un excès d'énergie qui a détruit les électrodes.

Le transfert n'est en fait que partiel. En observant le substrat donneur après transfert (figure 4.21 b)), on voit qu'il reste du métal à l'emplacement des pastilles transférées. La déstructuration n'a donc pas lieu seulement au niveau des électrodes, mais dans tout l'édifice transféré.

Nous avons donc évaporé des électrodes d'argent en top contact sur les lignes de semi-conducteurs afin d'évaluer le transport dans les mêmes bicouches déposées en un tir, mais sans les électrodes.

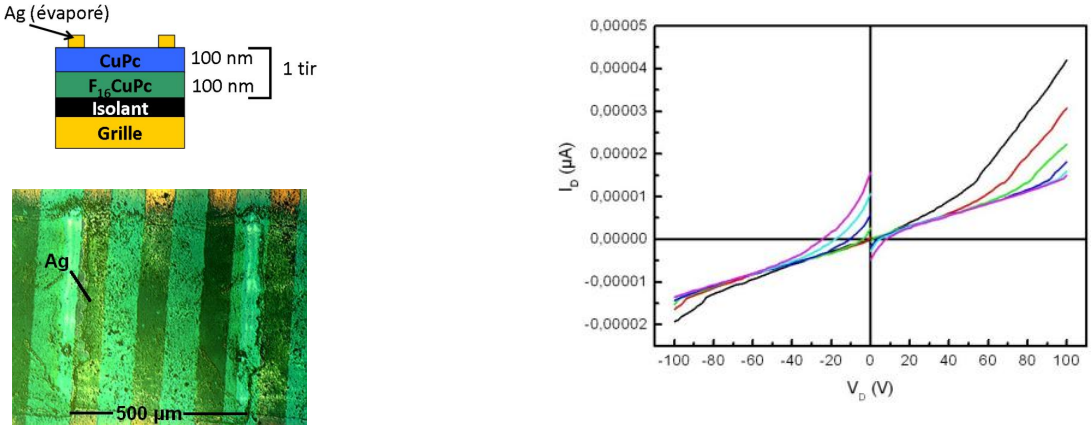


Figure 4.22 – Dispositif bicouche avec des électrodes évaporées en top contact et courbe de sortie correspondante

La courbe de sortie est identique à celle obtenue avec les électrodes en sandwich, ainsi

que la mobilité. Le contact métal/semi-conducteur n'était donc pas la seule cause de l'absence d'effet transistor lors de l'expérience précédente.

Pour expliquer ces faibles performances, deux hypothèses sont formulables :
- lors de l'irradiation laser, l'onde pénètre profondément dans la couche, détruisant les premières monocouches, mais induisant aussi une fusion des couches profondes, et donc, une miction des semi-conducteurs créant des charges localisées par transfert de charge entre les semi-conducteurs, ce qui est très défavorable au transport (chapitre 3)
- lorsque la pastille entre en contact avec le substrat receveur, les différents matériaux transférés se mélangent sous l'impact.

Dans les deux cas, la cause est la fluence du laser (0,1 à 0,2J.cm^{-2}). Cette énergie est optimale pour le dépôt de films organiques simples, mais pas pour des structures plus complexes. L'énergie est en effet trop basse pour transférer la structure complète, mais suffisante pour entraîner la miction des composés. L'augmentation de l'épaisseur (et donc de la masse) de la structure à transférer pose donc un problème d'optimisation de la fluence du laser.

4.6 Conclusion

Des transistors organiques à canal p et n ont pour la première fois été déposés par LIFT. Nous avons obtenu des dispositifs fonctionnels, avec des structures diverses. Les métaux déposés présentent une conductivité proche de celle de métaux déposés par évaporation, tandis que les semi-conducteurs présentent des mobilités plus faibles. Mais le nombre important de paramètres que l'on peut contrôler lors du dépôt permet d'envisager des optimisations du procédé, et donc une amélioration des performances.

Nous avons vu qu'il est possible de déposer des structure complexes, comme des multicouches, afin de réduire le nombre d'étapes, et donc le coût du procédé.

Dans le cas des bicouches de semi-conducteurs, nous avons vu que l'énergie transmise par le laser est trop importante, et induit un mélange des deux films sur le substrat receveur, dégradant les performances de transport. Une des possibilités pour réduire la fluence du laser est d'utiliser une couche absorbante (Dynamic Release Layer (DRL [11])),

11. R. Fardel, M. Nagel, F. Nüesch, T. Lippert, A. Wokaun, *Appl. Phys. Lett.*, 91, **2010**, 061103

qui va absorber le faisceau et permettre l'éjection. L'utilisation de triazène par exemple, permet de réduire la fluence à quelques $mJ.cm^{-2}$, ce qui s'avère être très efficace pour le transfert de matière [12].

Cette étude a illustré les possibilités de cette méthode, qui permet de déposer en un tir un matériau quelque soit sa solubilité et sa nature chimique, avec une cadence importante (dépendant de la fréquence du laser). Le LIFT permet aussi d'obtenir des structurations fines, ce qui rend ce procédé très attractif au niveau industriel.

12. Travaux en cours

Chapitre 5

Vers la voie liquide

Les phtalocyanines utilisées dans les chapitres précédents ne présentent pas une solubilité suffisante pour l'élaboration de films minces par voie liquide. Afin de tenter d'obtenir des transistors ambipolaires par voie liquide, nous nous sommes tournés vers un autre système de molécules.

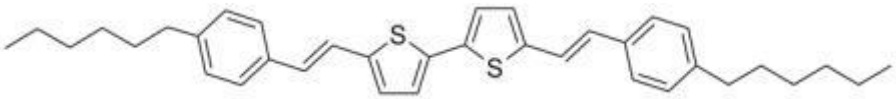


FIGURE 5.1 – DH-DS2T

Le semi-conducteur de type-*p* choisi est le DH-DS2T (figure 5.1). Cette molécule non-commerciale a été synthétisée au laboratoire [1, 2]. La solubilité du DH-DS2T en fait un bon candidat pour l'élaboration de transistors par voie liquide. Une étude a déjà été menée [3] afin de déterminer les performances de films minces de DH-DS2T élaborés par évaporation sur substrat non chauffé et par voie liquide (tableau 5.2).

DH-DS2T deposition method	Post-treatment of **DH-DS2T** film	Solvent (concentration)	μ (cm^2/Vs)	I_{ON}/I_{OFF}	V_t (V)
vapor	No	×	4.3×10^{-4}	1×10^{4}	21
drop-casting	vacuum[a]	CH_2Cl_2 (0.82 mg/mL)	1.5×10^{-4}	4.9×10^{2}	48
		CH_2Cl_2 (4.26 mg/mL)	8.7×10^{-5}	6.5×10^{2}	68
	Heating[b]	CB (3 mg/mL)	2.1×10^{-5}	1.2×10^{0}	117

No = no post treatment
[a]vacuum at 1.3×10^{-6} mbar during 3 hours
[b]heating at 110°C during 3 hours

FIGURE 5.2 – Performances de transistors à base de DH-DS2T en fonction des méthodes de fabrication utilisées lors de l'étude menée par Y. Didane et al.[3]

Les mobilités obtenues sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ suivant la méthode de dépôt. Bien qu'étant faibles, les mobilités ne varient que d'un ordre de grandeur entre les films minces élaborés par évaporation et ceux déposés par voie liquide. De plus, les films sont étudiés en bottom contact sur des électrodes de platine, ce qui limite la qualité

1. Y. Didane, C. Martini, M. Barret, S. Sanaur, P. Collot, J. Ackermann, F. Fages, A. Suzuki, N. Yoshimoto, H. Brisset, C. Videlot-Ackermann, *Thin Solid Films*, 518, **2010**, 5311
2. C. Videlot-Ackermann, H. Brisset, J. Ackermann, J. Zhang, P. Raynal, F. Fages, G. H. Mehl, T. Tnanisawa, N. Yoshimoto, *Org. Electron.*, 9, **2008**, 591
3. Y. Didane, A.K. Diallo, T. Fiorido, A. Suzuki, N. Yoshimoto, S. Bernardini, J. Ackermann, F. Fages, H. Brisset, M. Bendahan, K. Aguir, C. Videlot-Ackermann, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 12, **2010**, 1546

de l'injection de charges dans les couches. Une étude a aussi été menée avec des électrodes en or[2] (L = 50 μm, W = 1 mm), montrant une mobilité allant jusqu'à 3.10^{-5} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des couches déposées par goutte.

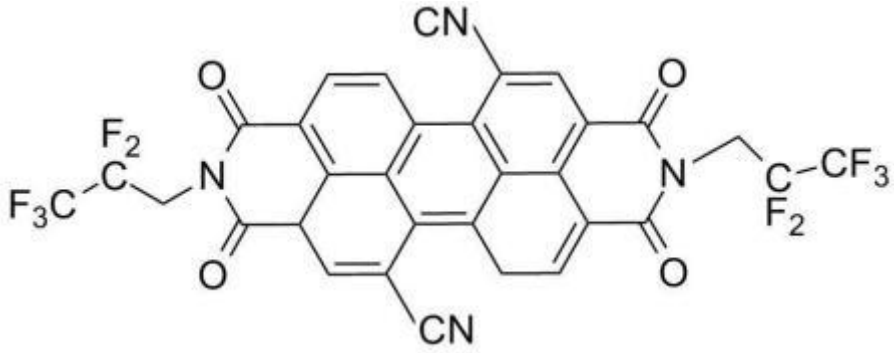


Figure 5.3 – PDIF-CN2

Le semi-conducteur de type-n retenu est le PDIF-CN2 (figure 5.3), fabriqué par Polyera Corporation [4] sous le nom ActivInk^{TM} N1100. Ce composé nous a été gracieusement fourni par A. Facchetti à plusieurs reprises afin de mener cette étude. Cette molécule récente présente une bonne mobilité (0,64 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) et une stabilité environnementale de six mois lorsqu'elle est déposées par évaporation [5]. Afin d'atteindre de telles performances, le substrat est traité avec du HMDS, et les électrodes en bottom-contact sont traitées avec des alcanethiols afin de favoriser l'injection d'électrons. Cette molécule présente une bonne solubilité dans le chloroforme. Lorsqu'un film est déposé par goutte à partir d'une solution de PDIF-CN2 à 5 $mg.mL^{-1}$ sur des électrodes d'or en bottom-contact, une mobilité de 0,64 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ est obtenue [6], ainsi qu'un rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ de 10^4. L'AFM présente un film lisse, avec une rugosité inférieure à 1 nm. Ces performances sont attribuées à l'amélioration de l'empilement π cofacial du fait de la présence de chaînes fluorées, par rapport aux homologues non fluorés de cette molécule. Il est possible d'obtenir des monocristaux par sublimation sous flux d'argon, les mobilités atteignent alors des valeurs de 3 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à l'air et 6 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ sous vide [7].

L'étude qui suit se divise en trois parties. Tout d'abord une étude des composés isolés afin de déterminer des conditions expérimentales de dépôt communes aux deux semi-

4. http ://www.polyera.com/

5. B.A. Jones, M.J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T.J. Marks, M.R. Wasielewski, *Angew. Chem.*, 116, **2004**, 6523

6. C. Piiliego, F. Cordella, D. Jarzab, S. Lu, Z. Chen, A. Facchetti, M.A. Loi, *Appl. Phys. A*, 95, **2009**, 303

7. A.S. Molinari, H. Alves, Z. Chen, A. Facchetti, A.F. Morpurgo, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, **2009**, 2462

conducteurs, puis une étude de systèmes bicouches et mélangés en masse par évaporation, et enfin une étude de systèmes élaborés par voie liquide à partir de mélanges des semi-conducteurs en solution.

5.1 Étude des composés seuls

5.1.1 PDIF-CN2

Des transistors à base de PDIF-CN2 ont dans un premier temps été réalisés par évaporation sous vide, à différentes épaisseurs et températures de substrat (figure 5.4) avec des électrodes en or (L=50 μm, W=1 mm) en top contact.

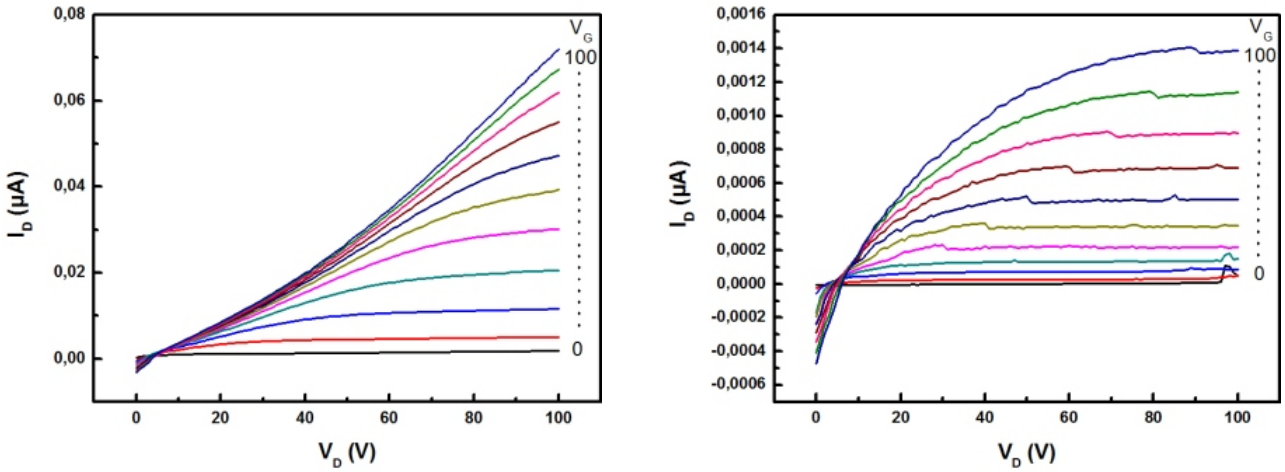


FIGURE 5.4 – Courbes de sortie de transistors à base de PDIF-CN2 (50 nm) en top contact fabriqués par évaporation à T_{SUB} = 130 °C (gauche) et T_{SUB} = 80 °C (droite)

Lorsque T_{SUB} = 130 °C, le I_{MAX} est plus élevé que lorsque T_{SUB} = 80 °C, mais le régime de saturation est mal défini. Le courant $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ diminue fortement, et les V_T et V_{ON} s'éloignent de 0 V lorsque la température augmente (tableau 5.1).

La performances sont plus faibles que celles rapportées par la littérature, mais dans notre cas, nous n'utilisons pas de traitement de surface, ni de traitement d'électrodes facilitant l'injection.

La mobilité est faible à T_{SUB} = 80 °C, mais observable. C'est pourquoi cette tem-

Épaisseur	T_{SUB}	Mobilité	V_T	V_{ON}	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$	S	Config
nm	°C	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	V	V		$V.decade^{-1}$	
30	80	$1{,}48^{-6}$	-21	-46	2.10^3	6	top
40	80	$5{,}38^{-6}$	36	-2	8.10^3	8	bottom
50	80	$5{,}96^{-7}$	-9	-64	53	69	bottom
50	80	$3{,}46^{-6}$	-2	-75	3.10^4	1	top
50	130	$4{,}9^{-4}$	-131	-83	250	22	top

Tableau 5.1 – Performance de couches minces de PDIF-CN2 déposées par évaporation

pérature de substrat sera utilisée lors de l'étude de systèmes bicouches par évaporation. De plus, 80 °C correspond à la température de substrat optimale pour des couches de DH-DS2T.

Des solutions de PDIF-CN2 ont ensuite été élaborées à différentes concentrations dans le chloroforme ($CHCl_3$). Dans un premier temps, une solution à 5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) a été déposée par goutte et tournette sur Si/SiO_2 afin de comparer les films obtenus par ces deux méthodes.

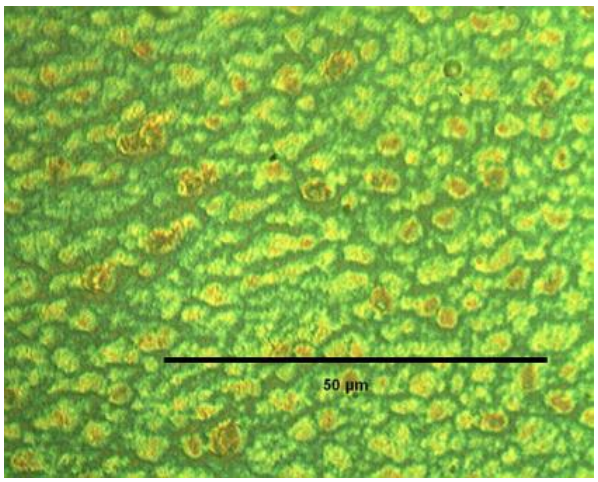


Figure 5.5 – Photographie d'un film de PDIF-CN2 déposé par goutte sur Si/SiO_2 à partir d'une solution à 5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans $CHCl_3$ après un recuit à 110 °C sous argon pendant 30 min

Les images en microscopie optique (figure 5.5) montrent un film formé de grains recouvrant la surface.

Le dépôt par tournette a été effectué à une vitesse de 1500 rpm, avec une accélération

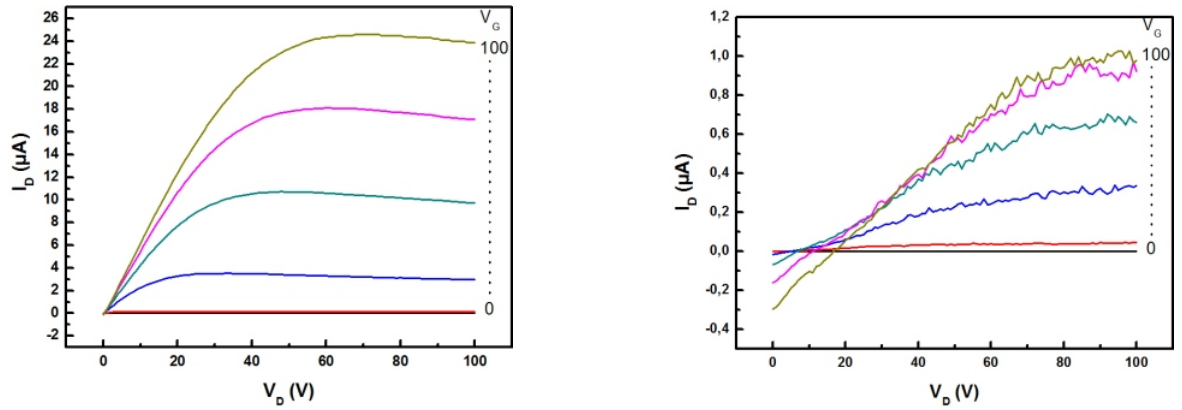


FIGURE 5.6 – Courbes de sortie de transistors en top-contact (gauche) et bottom-contact (droite) à base de PDIF-CN2 déposé par tournette (5 mg.mL^{-1} (1,5.10^{-3} mol.L^{-1}) dans $CHCl_3$)

de 2000 rpm.min^{-1} pendant 10 secondes. Des gouttes de la même solution ont été déposées sur des électrodes en bottom-contact. Les films ont ensuite été traités par un recuit à 110 °C sous argon pendant 30 min. Des électrodes en top-contact ont aussi été déposées. Les courbes de sortie des figures 5.6 et 5.7 ont été obtenues en mesurant les performances des transistors à l'air.

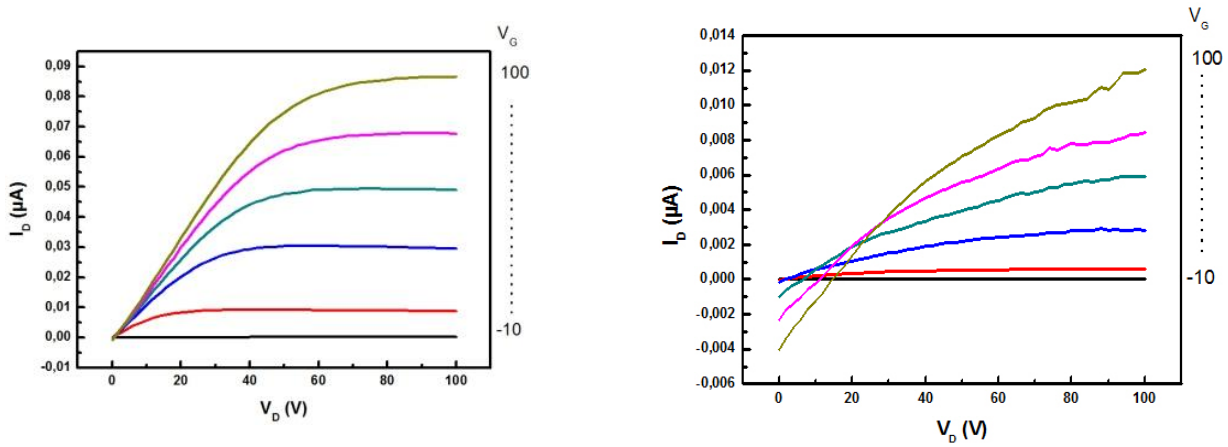


FIGURE 5.7 – Courbes de sortie de transistors en top-contact (gauche) et bottom-contact (droite) à base de PDIF-CN2 déposé par goutte (5 mg.mL^{-1} (1,5.10^{-3} mol.L^{-1}) dans $CHCl_3$)

Quelle que soit la méthode de dépôt, les courbes de sortie des transistors en bottom-contact sont très bruitées, et présentent des courants de sortie faibles. Ceci est dû à la mauvaise injection de charges lorsque le semi-conducteur est déposé sur les électrodes. Les mobilités mesurées (tableau 5.2) varient entre 10^{-5} cm^2.V^{-1}.s^{-1} pour le dispositif élaboré en dépôt par goutte en bottom-contact et 3.10^{-2} cm^2.V^{-1}.s^{-1} pour le dispositif

élaboré à la tournette en top contact. Le film semble être mieux organisé lors du dépôt par tournette, d'après l'observation d'une meilleure mobilité.

Méthode	Géométrie	Mobilité	V_T	V_{ON}	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$	S
		$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	V	V		$V.décade^{-1}$
Tournette	TC	$3{,}95.10^{-2}$	5	-20	2.10^6	2
	BC	$2{,}91.10^{-3}$	-1	-20	3.10^4	3
Goutte	TC	$1{,}19.10^{-4}$	-6	-8	88	31
	BC	$8{,}56.10^{-6}$	-7	-78	2.10^3	18

TABLEAU 5.2 – Performance de couches minces de PDIF-CN2 déposées par voie liquide à partir d'une solution à 5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans $CHCl_3$

Des clichés AFM ont été effectués afin d'étudier la morphologie des films en fonction de la méthode de dépôt.

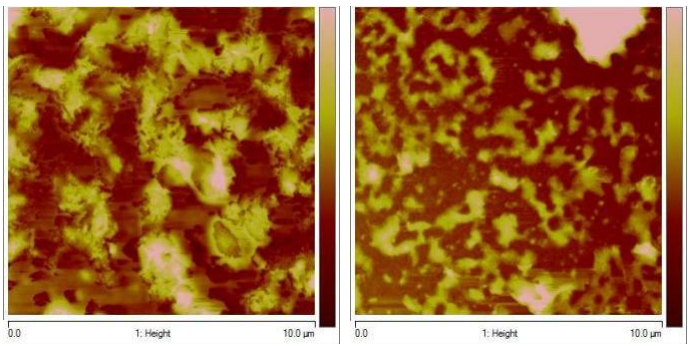


FIGURE 5.8 – Images AFM de films de PDIF-CN2 déposés par goutte (à gauche) et tournette (à droite) sur Si/SiO_2 (5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans $CHCl_3$)

Sur l'image du film déposé par goutte, une couche discontinue est visible, sur laquelle semblent s'être formés des îlots, tandis que l'image du film déposé par tournette montre une couche constituée d'îlots larges et plans. La rugosité du film déposé par goutte (RMS = 21,4 nm, P-V = 153,2 nm) est supérieure à celle de la couche obtenue par tournette (RMS = 7,1 nm, P-V = 63,8 nm).

Les spectres DRX effectués sur les films minces ne montrent aucune structuration des couches quelle que soit la méthode de dépôt.

Afin d'optimiser le film obtenu par dépôt liquide, différentes concentrations et méthodes de post-traitement ont été utilisés (tableau 5.3).

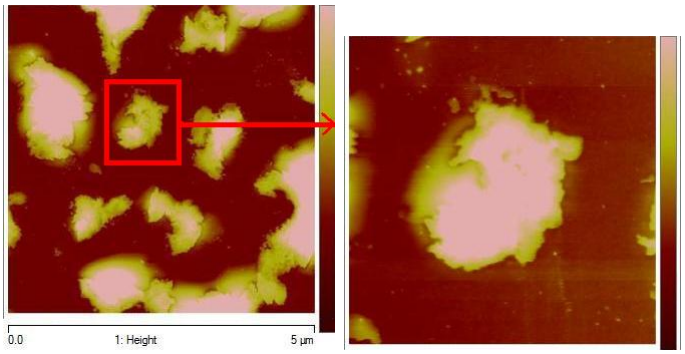


FIGURE 5.9 – Agrandissements des images AFM de films de PDIF-CN2 déposés par tournette sur Si/SiO_2 (5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans $CHCl_3$)

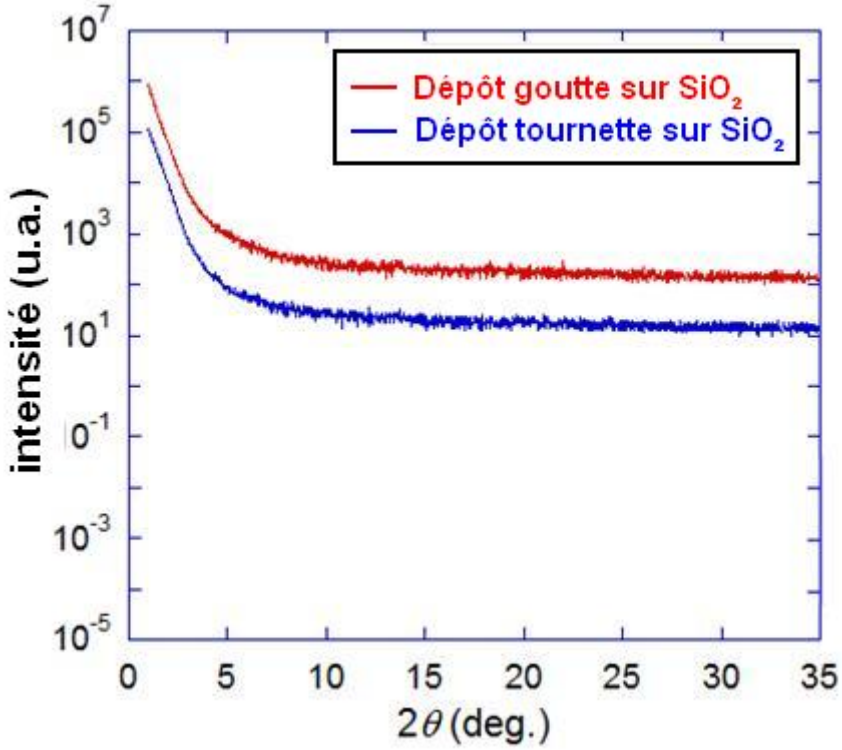


FIGURE 5.10 – Spectre DRX de films à base de PDIF-CN2 déposés par tournette et goutte.

Les meilleures performances ont été obtenues pour une solution à 3 $mg.mL^{-1}$, avec un recuit à 110 °C sous argon. Lorsque le post-traitement consiste en un stockage sous vide de l'échantillon afin d'éliminer le solvant de la couche, les mobilités sont plus faibles d'un ordre de grandeur que dans le cas d'un recuit. En effet, au delà de l'évaporation du solvant, le recuit apporte de l'énergie au film afin de permettre une réorganisation

Concentration $mg.mL^{-1}$ ($mmol.L^{-1}$)	Post-traitement	Mobilité $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	V_T V	V_{ON} V	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$	S $V.décade^{-1}$
6 (7,45)	30 min, 110 °C, Ar	$2{,}94.10^{-4}$	-19	-100	164	22
	3 h, 10^{-6} mbar	$7{,}5.10^{-5}$	-49	-78	73	31
3 (3.72)	30 min, 110 °C, Ar	$3{,}3.10^{-3}$	-23	-100	3.10^3	13
	3 h, 10^{-6} mbar	$6{,}24.10^{-5}$	-52	-100	85	16
1,5 (1.86)	30 min, 110 °C, Ar	$1{,}66.10^{-3}$	-26	-52	12	61
	3 h, 10^{-6} mbar	$7{,}88.10^{-5}$	-31	-96	63	25

TABLEAU 5.3 – Performance de couches minces de PDIF-CN2 en bottom contact déposées par voie liquide en fonction de la concentration dans $CHCl_3$

de la couche. Ce sont donc ces conditions que nous utiliserons lors du codépôt des deux semi-conducteurs par voie liquide.

5.1.2 DH-DS2T

Les conditions expérimentales de dépôt de DH-DS2T ayant bien été étudiées au préalable dans du dichlorométhane, nous avons mesuré les performances d'un film déposé à partir d'une solution à 0,82 $mg.mL^{-1}$ dans du chloroforme.

Le film obtenu par dépôt par goutte est constitué de larges grains visibles en microscopie optique (figure 5.11).

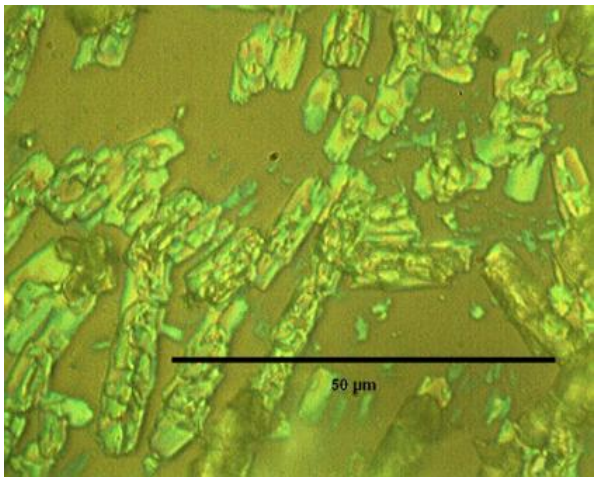


FIGURE 5.11 – Photographie d'un film de DH-DS2T déposé par goutte sur Si/SiO_2

La courbe de sortie obtenue (figure 5.12) présente une accumulation de trous et une saturation. Le courant maximal est de l'ordre du microampère, mais le courant à l'état off n'est pas nul.

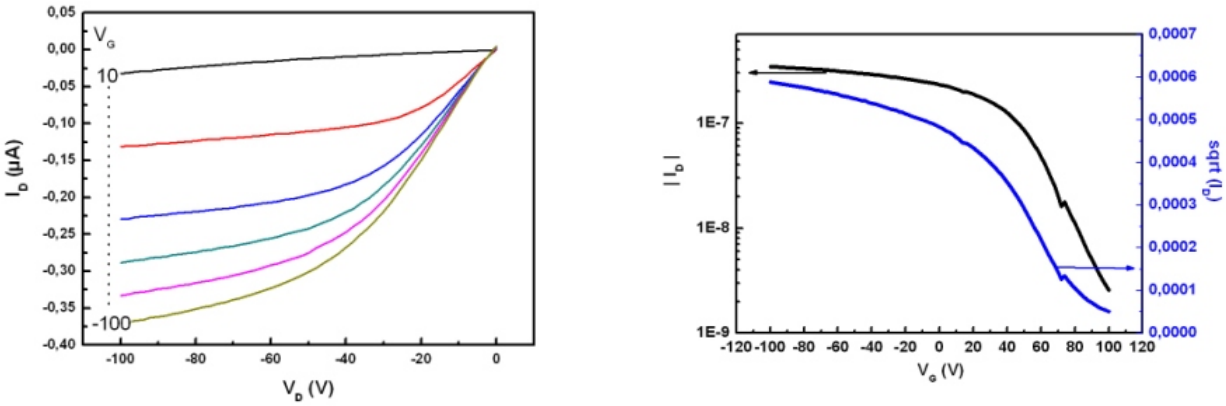


FIGURE 5.12 – Courbes de sortie et transfert de transistor en bottom contact à base de DH-DS2T déposé par goutte

La mobilité est de $3{,}64.10^{-4}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ (tableau 5.4), ce qui correspond aux valeurs obtenues par Y. Didane et al. avec le dichlorométhane comme solvant[3].

Concentration	Post-traitement	Mobilité	V_T	V_{ON}	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$	S
$mg.mL^{-1}$ ($mmol.L^{-1}$)		$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	V	V		$V.décade^{-1}$
0,82 (1,5)	3 h, 10^{-6} mbar	$3{,}64.10^{-4}$	29	100	135	28

TABLEAU 5.4 – Performance de couches minces de DH-DS2T en bottom contact déposées par goutte sur des électrodes en or (L = 50 μm, W = 1 mm)

Les images AFM montrent un film formé de grains cristallins d'environ 1 μm constitués de plans moléculaires d'environ 3 nm, quelque soit la méthode de dépôt utilisée (profil dans la figure 5.13).

Cette cristallinité est confirmée par les spectres DRX (figure 5.14), qui montrent une distance interplan de 3,4 nm, ce qui correspond à la longueur de la molécule (3,5 nm)[8]. Les plans cristallins sont donc constitués de molécules de DH-DS2T perpendiculaires à la surface, avec un léger angle par rapport à la normale.

Les conditions expérimentales de dépôt ont donc été affinées, afin de vérifier la compa-

8. Thèese Y. Didane

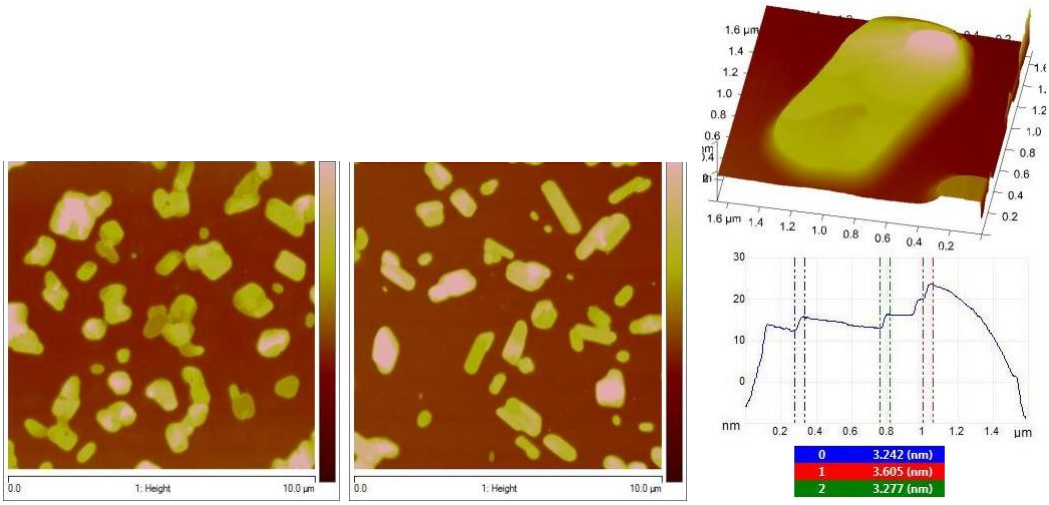


FIGURE 5.13 – Images AFM de films de DH-DS2T déposés par goutte (à gauche) et tournette (au centre et à droite) sur Si/SiO_2

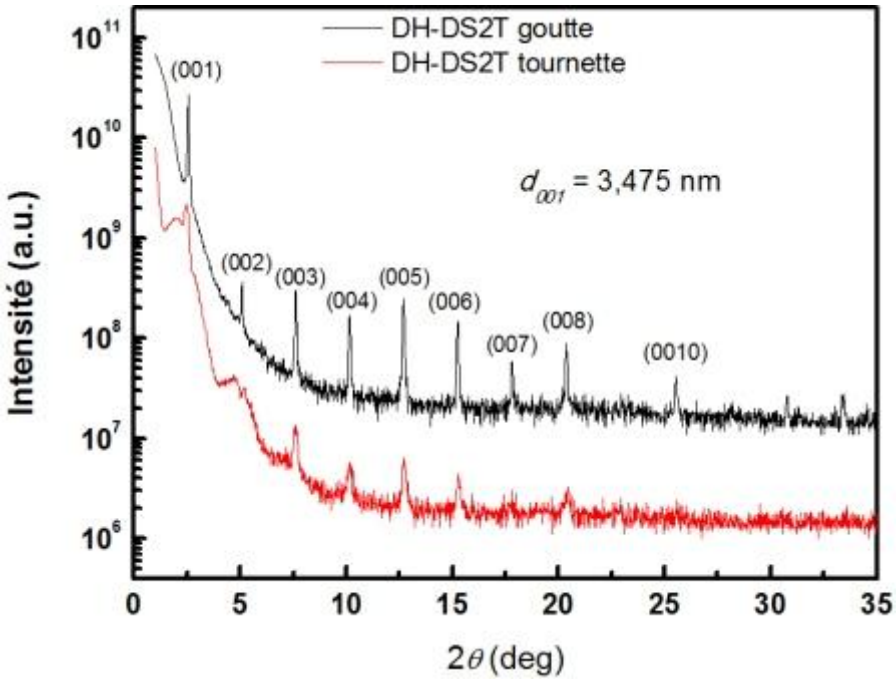


FIGURE 5.14 – Spectre DRX de films à base de DH-DS2T déposés par tournette et goutte.

tibilité des deux semi-conducteurs avec un dépôt dans du chloroforme, leur morphologie en fonction de la méthode d'élaboration, et la température de substrat idéale lors d'une évaporation sous vide.

Nous allons donc utiliser ces conditions pour évaluer le transport ambipolaire avec ce système en réalisant des transistors par évaporation sous vide dans un premier temps,

puis par dépôt liquide.

5.2 Transistors ambipolaires par évaporation

Des transistors ont été fabriqués par évaporation sous vide à T_{SUB} = 80 °C afin d'obtenir les structures présentées figure 5.15.

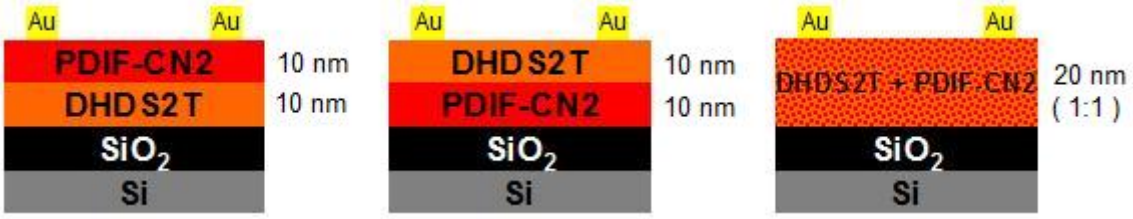


FIGURE 5.15 – Structures élaborées par évaporation sous vide

Lorsque la couche active est formée par évaporation de DH-DS2T puis PDIF-CN2, les courbes de sortie (figure 5.16) présentent une transformation du mode de déplétion en accumulation dans les deux cadrans. Les courants de sortie sont élevés (50 à 100 μA), et les régimes de saturation bien définis.

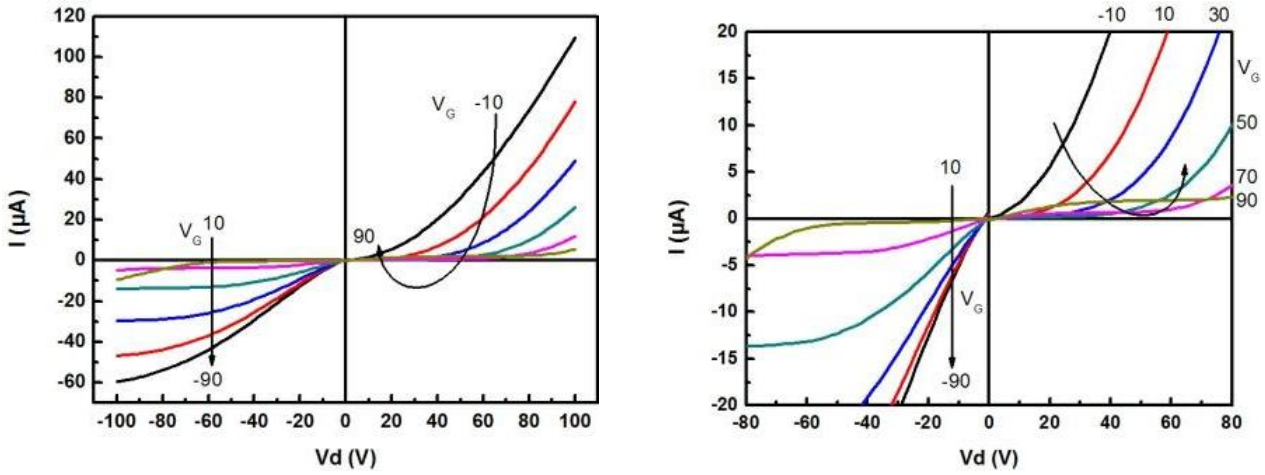


FIGURE 5.16 – Courbe de sortie du transistor DH-DS2T/PDIF-CN2. A droite : agrandissement.

Lorsque l'on inverse l'ordre de dépôt des semi-conducteurs, le transport ambipolaire est toujours présent (figure 5.17). Les courants sont beaucoup plus faibles (de l'ordre du microampère). Dans le cas précédent, la couche inférieure était le DH-DS2T qui présente

une croissance couche par couche, et donc une rugosité très faible [3]. Dans le cas présent, la couche de PDIF-CN2, plus rugueuse, modifie la croissance du DH-DS2T. La valeur du courant I_{OFF} n'est pas modifié lorsque l'on inverse les deux semi-conducteurs, mais le courant I_{ON} chute lorsque le type-n est déposé en premier. Ceci montre que la chute des performances est due à une déstructuration morphologique (tableau 5.5)

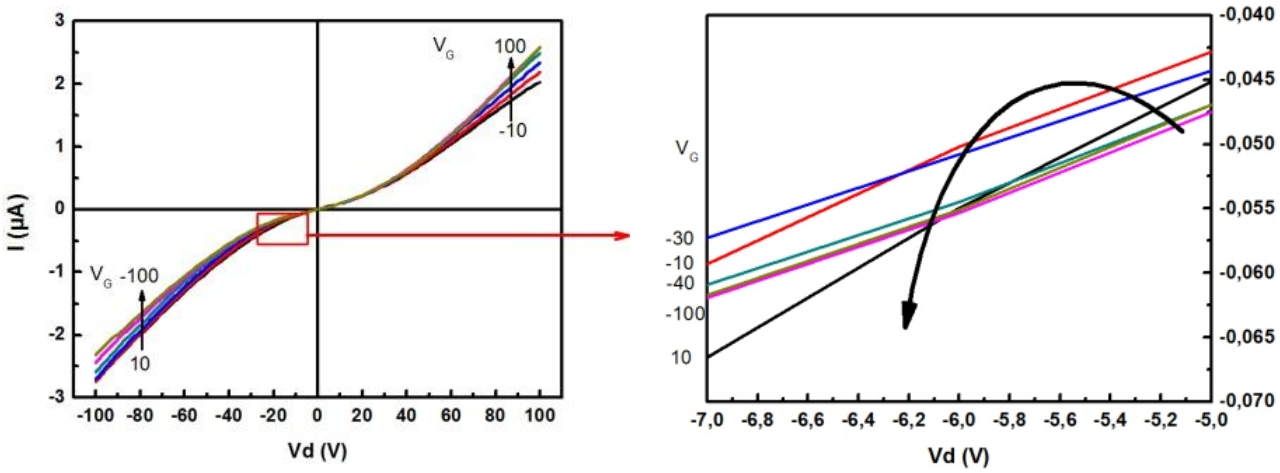


FIGURE 5.17 – Courbe de sortie du transistor PDIF-CN2/DH-DS2T. A droite : agrandissement.

La coévaporation des deux composés permet d'obtenir une couche dans laquelle les deux composés sont mélangés de manière intime au niveau moléculaire. Comme pour les phtalocyanines étudiées précédemment, les performances des films sont très faibles du fait de l'absence de ségrégation de phase entre les deux semi-conducteurs. Les courants de sortie sont de l'ordre du nanoampère (figure 5.18), et le mode d'accumulation est peu visible. Lorsque V_G est proche de zéro, le courant n'est pas nul, ce qui entraîne un rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ entre 6 et 12.

Le tableau 5.5 résume les performances obtenues pour les différentes structures élaborées par évaporation. Le dispositif le plus avec la meilleure mobilité est le système bicouche DH-DS2T/PDIF-CN2, mais les performances se dégradent lorsque l'on change l'architecture.

Comme pour le système de phtalocyanines étudié dans les chapitres précédents, l'augmentation de la surface de contact entre les deux semi-conducteurs dégrade les performances. Malgré la faible mobilité, du transport ambipolaire a pu être observé dans le système coévaporé. L'élaboration de transistors à partir de solutions de mélange des semi-conducteurs est l'objet de l'étude suivante. Le recuit devrait permettre une plus grande

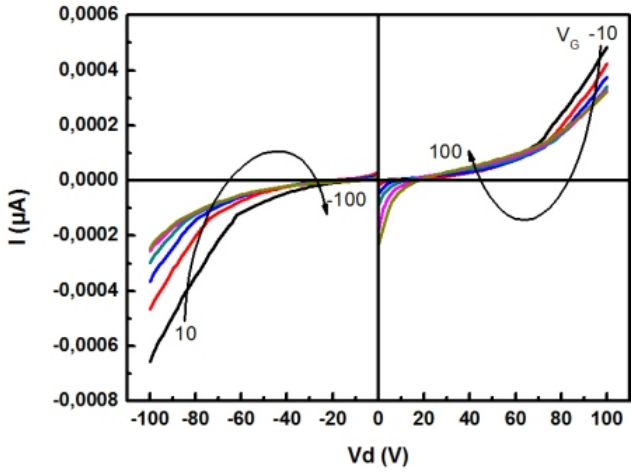


FIGURE 5.18 – Courbe se sortie d'un transistor à base de DH-DS2T et PDIF-CN2 coévaporés.

Échantillon	Charge	Mobilité	V_T	V_{ON}	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$	S
		$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	V	V		$V.decade^{-1}$
Bicouche	Électrons	$7{,}73^{-4}$	29	33	30	33
DH-DS2T/PDIF-CN2	Trous	$2{,}52^{-2}$	18	52	211	34
Bicouche	Électrons	$2{,}5^{-5}$	-586	-87	3	213
PDIF-CN2/DH-DS2T	Trous	$6{,}77^{-7}$	529	-10	1	430
Coévaporation	Électrons	$2{,}03^{-8}$	-50	-32	6	49
PDIFCN2+DH-DS2T	Trous	$1{,}5^{-8}$	6	-20	12	3

TABLEAU 5.5 – Performance de couches minces de PDIF-CN2 et DH-DS2T déposées par évaporation en fonction de l'architecture

ségrégation de phase que dans le cas d'un film coévaporé afin d'observer du transport ambipolaire.

5.3 Transistors ambipolaires par voie liquide

Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé avec des substrats Si/SiO_2(4,5 μm), équipés d'électrodes interdigitées[3] en platine (50 nm) élaborées par lithographie (L= 50 μm, W= 132 mm) avec une couche d'adhésion en titane de 5 nm (figure 5.19). L'interêt de ces électrodes est d'avoir un rapport W/L très élevé permettant d'amplifier le courant

de sortie du transistor. Ceci permet de distinguer les phénomènes physiques des artefacts de mesure tel que le bruit, ou la limite de détection de l'ampèremètre.

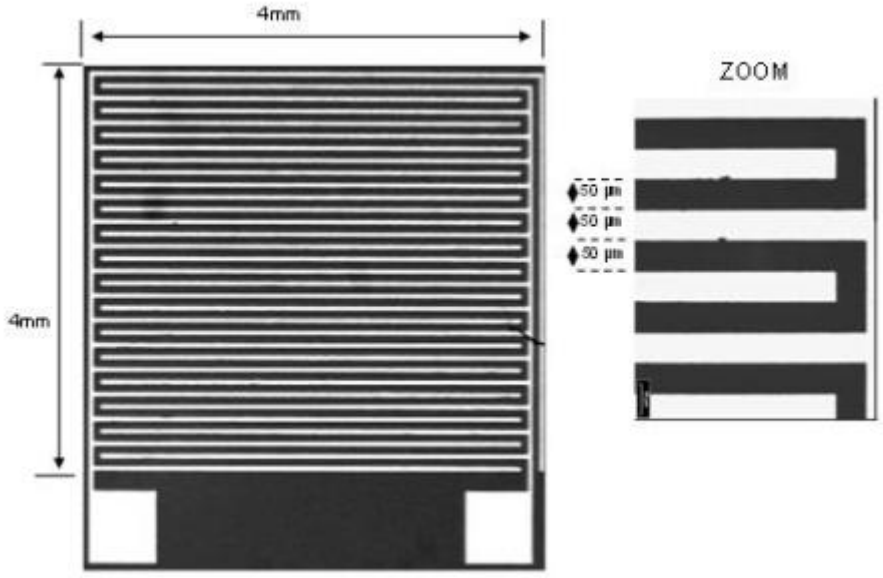


Figure 5.19 – Schéma des électrodes utilisées

Des solutions de PDIF-CN2 à 3 mg.mL^{-1} et de DH-DS2T à 0,82 mg.mL^{-1} dans le chloroforme ont été préparées afin d'être utilisées comme solutions mères pour la préparation des encres. Toutes les encres de cette étude (solutions de mélange des deux semi-conducteurs) ont ensuite été préparées en mélangeant différents volumes des deux solutions mères afin d'obtenir différents ratios de mélange des composés, soit différentes fractions molaires en PDIF-CN2 : 0 ; 0,37 ; 0,55 ; 0,7 ; 1. La solution à 55% de PDIF-CN2 est quasi-équimolaire. Après une homogénéisation des solutions en les immergeant quelques minutes dans un bain à ultrasons, 30 μL ont été déposés sur les substrats, et un recuit de 30 min à 110 °C sous flux d'argon a été effectué.

Les images en microscopie optique montrent un film sans structure apparente, contenant des petits cristaux (figure 5.20).

Les clichés AFM (figure 5.21) confirment l'absence de structure des films déposés. De petits grains recouvrant bien la surface sont visibles, mais contrairement au DH-DS2T seul, aucun cristal n'est observable sur la zone étudiée.

Le graphique représentant l'évolution de la mobilité des électrons et des trous en fonction de la fraction molaire en PDIF-CN2 dans l'encre déposée (figure 5.22) montre la présence de transport ambipolaire à proximité du mélange équimolaire. Les mobilités

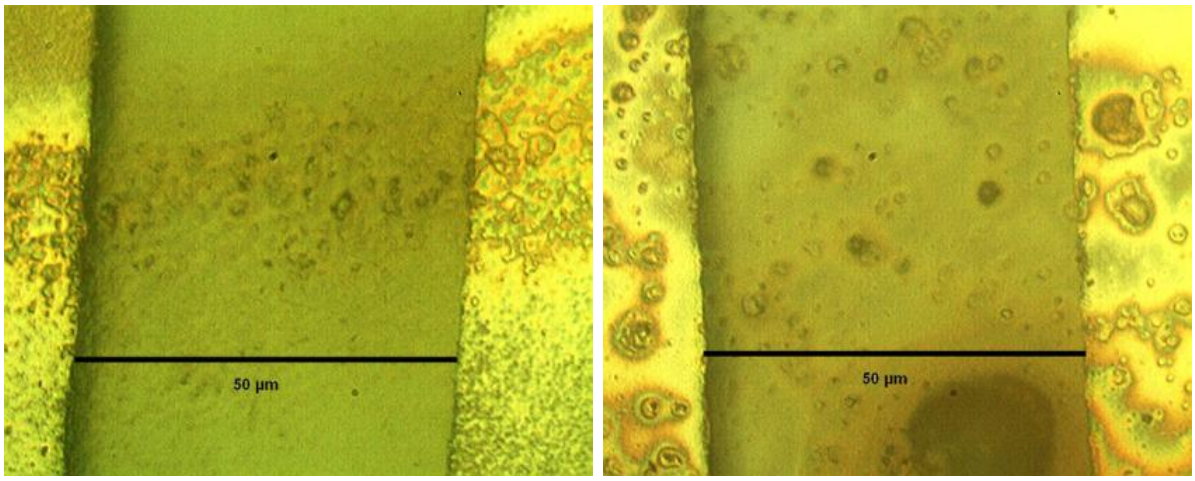


Figure 5.20 – Photographies d'un film déposé par goutte sur Si/SiO_2 à partir d'une solution quasi-equimolaire de PDIF-CN2 et DH-DS2T

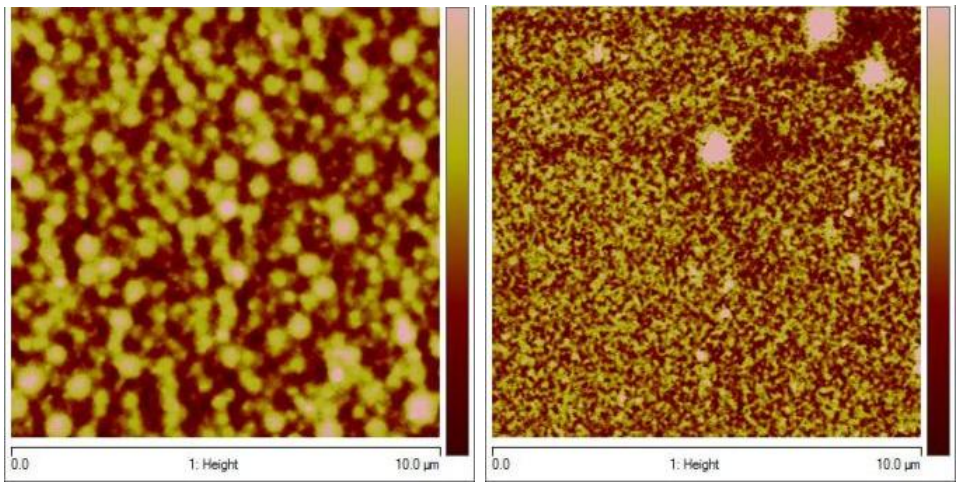


Figure 5.21 – Images AFM de films déposés par goutte (à gauche) et tournette (à droite) sur Si/SiO_2 à partir d'une solution quasi-équimolaire de DH-DS2T et PDIF-CN2

mesurées pour des films de mélange sont plus faibles que pour les semi-conducteurs isolés et difficiles à isoler du bruit de fond lors de la mesure. Cette fois encore, la miction des composés est un obstacle à l'observation d'un transport ambipolaire performant. L'absence de ségrégation de phase entre les deux semi-conducteurs induit des recombinaisons et piégeages de charges.

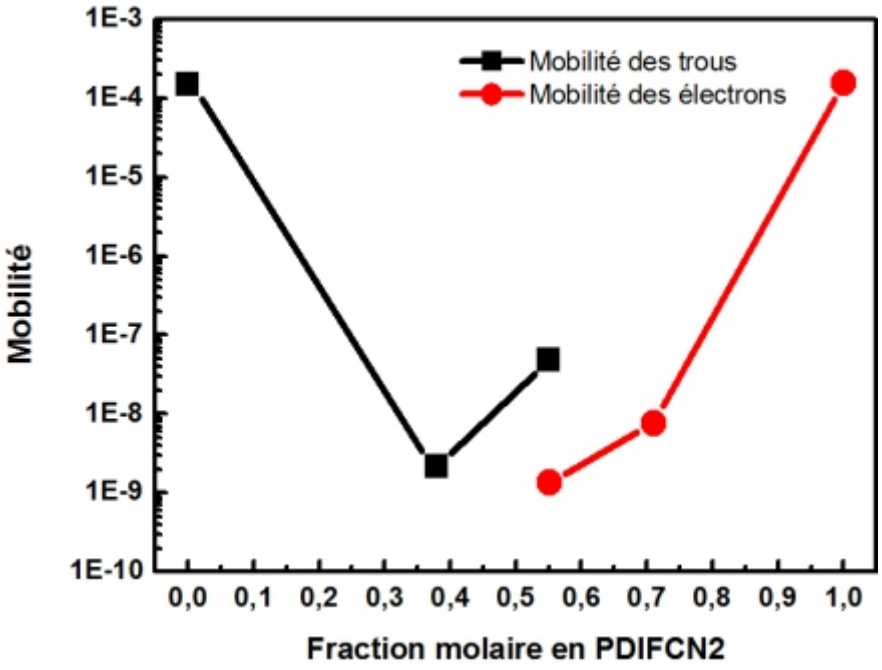


Figure 5.22 – Evolution de la mobilité des électrons et des trous en fonction de la fraction molaire en PDIF-CN2 dans la solution déposée

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les composés par évaporation, puis par dépôt liquide.

Les systèmes bicouches évaporés présentent de bonnes performances lorsque le DH-DS2T est déposé en premier du fait de la faible rugosité de ce dernier, tandis que les dispositifs réalisés par coévaporation présentes des mobilités très faibles du fait de la miction des semi-conducteurs. Dans chaque cas, du transport ambipolaire a été observé.

Lorsque les semi-conducteurs sont déposés par voie liquide à partir d'une solution de mélange des deux composés, du transport ambipolaire est observable lorsque le ratio entre les semi-conducteurs est proche de 1 :1. Le post-traitement utilisé n'est pas suffisant pour induire une ségrégation de phase entre les deux composés afin de permettre une meilleure percolation des charges.

Afin d'améliorer ces dispositifs, plusieurs voies d'étude sont envisageables. Tout d'abord, l'utilisation de traitements de surface et d'électrodes (HMDS et thiols) afin d'améliorer

l'organisation du PDIF-CN2 et l'injection de charges comme dans l'étude de Facchetti et al. [9]. Ceci n'ayant pas été fait au cours de ce travail afin d'avoir des systèmes comparables entre les différentes études. Ensuite, l'amélioration des conditions de recuit (augmentation de la durée, optimisation de la température) peut permettre une meilleure séparation de phase suffisante entre les matériaux actifs afin d'améliorer le transport de charges en diminuant les possibilités de recombinaison et piégeage de charges.

Une fois les conditions de dépôt optimisées, l'étude de la stabilité des dispositifs ainsi réalisés permettrait de voir si ces composés sont aussi stables mélangés qu'isolés en couche mince.

L'étude présentée ici montre la possibilité d'utiliser ce système de molécules pour étudier le transport ambipolaire, et représente un premier pas pour l'obtention de dispositifs performants par un processus peu coûteux.

9. chapitre 1, ref 2

Chapitre 6

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons étudié le transport ambipolaire dans des dispositifs élaborés par différentes méthodes, afin d'observer l'impact du procédé de fabrication sur les performances.

Dans le premier chapitre la méthode utilisée est l'évaporation sous vide, et les molécules étudiées sont des phtalocyanines. Après avoir étudié de manière systématique la stabilité des films de phtalocyanines isolés, nous avons étudié des systèmes bicouches et coévaporés. Nous avons montré que des phases intermédiaires se formaient entre les semi-conducteurs lors de la croissance. Ces phases formées d'une alternance des deux composés sont destructives pour le transport de charges du fait de l'absence de zones p et n de grande dimension. L'évaporation est néanmoins pour le moment la méthode permettant d'obtenir les films organiques les plus cristallins et organisés.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié le même système de molécules, mais avec une autre méthode : le LIFT. Les premiers transistors déposés par LIFT rapportés par la littérature ont ainsi été fabriqués et caractérisés. Des structures multicouches ont été élaborées en une ou plusieurs étapes, mais des optimisations supplémentaires sont encore nécessaire afin de pouvoir observer du transport ambipolaire. Parmi ces optimisations, l'utilisation d'une couche sacrificielle est en cours d'étude. La méthode LIFT permet d'obtenir des films de bonne qualité, indépendamment de la solubilité ou de la possibilité d'évaporation, mais sans offrir de bon contrôle sur la rugosité des couches à l'heure actuelle.

Le dernier chapitre consiste en l'étude de molécules solubles (DHDS2T et PDIF-CN2). Les films ont été dans ce cas élaborés par dépôt liquide d'encres. Nous avons pu voir que cette méthode de dépôt permet d'obtenir des transistors avec de bonnes performances dans le cas de semi-conducteurs isolés, mais que lors du dépôt de mélanges, la formation de l'interface entre les deux semi-conducteurs mène à une dégradation des performances comme dans le cas de films évaporés ou déposés par LIFT.

Quelle que soit la méthode de fabrication, nous pouvons donc dire qu'un des paramètres clés dans le processus de fabrication d'un transistor ambipolaire est la formation de l'interface entre les deux semi-conducteurs. Plus les composés sont interpénétrés, plus le transport sera difficile. En effet, l'alternance de zones p et n de très petite dimension limite la percolation des charges dans un film. La minimisation de cette interface nécessite une réduction de la surface de contact entre les semi-conducteurs. Pour ce faire, l'architecture idéale est en bicouche. Cette architecture bicouche peut être réalisée par

évaporation sous vide ou LIFT, mais très difficilement par dépôt liquide. La littérature rapporte de nombreux exemples de transistors élaborés par voie liquide à partir de mélanges de polymères, mais très peu à base de petites molécules.

Chacune des méthodes étudiées au cours de ce travail répond donc à un besoin précis. Si l'on veut déposer un composé isolé ou un mélange de polymères à bas coût, le dépôt par voie liquide est idéal. Si l'on veut obtenir un film de très grande cristallinité, l'évaporation sous vide sera la méthode la plus efficace. Si l'on souhaite une micro- (voire nano-) structuration et une très grande cadence de fabrication, le LIFT est très intéressant.

La compréhension des phénomènes aux interfaces est un sujet à approfondir. Comprendre les interfaces organique/organique permettrait de maîtriser l'organisation morphologique et électronique entre deux semi-conducteurs, afin de résoudre ce problème théorique qui est à la base du fonctionnement des transistors ambipolaires. Ceci permettrait entre autres de réduire le I_{OFF} et la pente sous seuil, ainsi que les tensions de seuil et de bandes plates, qui sont les phénomènes limitants dans l'utilisation de dispositifs ambipolaires.

Annexe A

Listes des tables et figures

Table des figures

1.1 Brevet de J.E. Lilienfeld : le premier transistor 2

1.2 Semi-conducteurs à base de petites molécules 4

1.3 Polymères semi-conducteurs 5

1.4 Transistor organique à effet de champ 11

1.5 Courbe de sortie d'un transistor 13

1.6 Courbe de transfert d'un transistor 14

1.7 Courbes de transfert d'un transistor 14

1.8 Extraction des paramètres de la courbe de transfert 16

1.9 Dispositif expérimental de Dodabalapur et al. : transistor bicouche en bottom contact 18

1.10 Diagramme de bandes du système α-6T/C_{60} 19

1.11 Un exemple de copolymère ambipolaire 19

1.12 Modification d'une molécule de type-p (1) pour obtenir une molécule ambipolaire (2) 20

1.13 Molécules utilisées pour les transistors ambipolaires 21

1.14 Phtalocyanines de cuivre 23

1.15 Niveaux HOMO et LUMO des phtalocyanines et niveau de Fermi de l'or. 24

2.1 Étapes de fabrication d'un transistor organique 28

2.2 Réaction entre la silice et le HMDS 29

2.3 Goutte d'eau sur SiO_2non traité (haut) et traité par HMDS (bas) 29

2.4 Géométries des transistors en top-contact et bottom-contact 30

2.5 Photographies du dispositif d'évaporation organique 31

2.6 Schéma de la chambre d'évaporation 31

2.7 Four tubulaire pour les recuits 33

2.8 Photographies du dispositif d'évaporation de métaux 34

2.9 Photographie d'un masque 34

2.10 Banc de mesure 35

2.11 Mesure de la résistance de contact par TLM 36

2.12 Acquisition d'une courbe de sortie sous LabView 37

2.13 Extraction de la mobilité et de V_T 38

2.14 Acquisition d'une courbe de transfert 38

2.15 Image MEB d'une surface de CuPc déposée à T_{SUB}=180 °C sur Si/SiO_2 39

2.16 Analyse DRX dans le plan (GXID, à gauche), et hors plan ($\theta - 2\theta$, à droite) 42

3.1 Courbes de sortie de transistors à base de CuPc (gauche) et F_{16}CuPc(droite) 45

3.2 Courbes de transfert de transistors à base de CuPc (gauche) et F_{16}CuPc (droite) 45

3.3 Spectres DRX de CuPc (gauche) et F_{16}CuPc (droite) à T_{SUB} = 120 °C et T_{SUB} = 30 °C 46

3.4 Schéma de l'organisation des molécules sur SiO_2 47

3.5 Clichés AFM de CuPc (gauche) et F_{16}CuPc (droite) à T_{SUB}= 30 °C pour différentes épaisseurs 48

3.6 Clichés AFM de CuPc (gauche) et F_{16}CuPc (droite) à T_{SUB}= 120 °C pour différentes épaisseurs 49

3.7 Graphiques de Rugosité et Peak-to-Valley de CuPc et F_{16}CuPc à T_{SUB}= 30 °C et 120 °C 50

3.8 Évolution de la mobilité en fonction de l'épaisseur de films CuPc et F_{16}CuPc avec des électrodes en top-contact 51

3.9 Evolution de la mobilité de transistors à base de CuPc et F_{16}CuPc en fonction du temps, de la géométrie et de la température du substrat . . . 53

3.10 Structure d'un transistor ambipolaire en bicouche (a) et coévaporé (b) . . 55

3.11 Diagramme d'énergie du couple CuPc/F_{16}CuPc 55

3.12 Courbe de sortie d'un transistor ambipolaire 56

3.13 Courbes de transfert à V_D <0 (gauche) et V_D >0 (droite) 57

3.14 Evolution de la mobilité et des courants I_{ON} et I_{OFF} en fonction de l'épaisseur de F_{16}CuPc pour des dispositifs en top-contact 58

3.15 Effet d'un défaut de substrat sur le transport 58

3.16 Transfert de charge à l'interface entre les semi-conducteurs (a) et conséquence sur l'interface (b) lorsque $V_G = 0$ V 60

3.17 Évolution de V_T, V_{ON} et S en fonction de l'épaisseur de F_{16}CuPc. 61

3.18 Courbes de transfert en aller-retour de CuPc (a), F_{16}CuPc (b) et F_{16}CuPc(10nm)/CuPc(10nm) (c) 62

3.19 Cliché AFM d'une bicouche F_{16}CuPc(10 nm)/CuPc(10 nm) à T_{SUB} = 120 °C 63

3.20 Géométrie des dispositifs étudiés 63

3.21 Évolution en fonction du temps de la mobilité, du V_{ON} et du V_T à T_{SUB} = 120 °C (BC=bottom-contact, TC=top-contact) 64

3.22 Évolution en fonction du temps de I_{ON} I_{OFF} et S à T_{SUB} = 120 °C (BC=bottom-contact, TC=top-contact) 64

3.23 Géométrie des dispositifs étudiés 65

3.24 Mobilité, I_{ON} et I_{OFF} en fonction de l'épaisseur de F_{16}CuPc pour des dispositifs en top-contact 66

3.25 V_T,V_{ON}et S en fonction de l'épaisseur de F_{16}CuPc 67

3.26 Cliché AFM d'une bicouche CuPc(10 nm)/F_{16}CuPc(10 nm) à T_{SUB} = 120 °C 67

3.27 Image MEB d'une bicouche CuPc (25 nm)/F_{16}CuPc(5 nm). Insert : schéma des chemins de percolation des charges (images tirée de la référence 16) . 68

3.28 Évolution en fonction du temps de la mobilité, du V_{ON} et du V_T à T_{SUB} = 120 °C (BC=bottom-contact, TC=top-contact) 69

3.29 Évolution en fonction du temps de la mobilité de I_{ON} I_{OFF} et S à T_{SUB} = 120 °C (bc=bottom-contact, tc=top-contact) 70

3.30 Performances de coévaporations en fonction de la fraction en CuPc dans le mélange 71

3.31 Comparaison des interfaces dans une bicouche et un coévaporation 71

3.32 Image AFM d'une coévaporation à 120 °C sur SiO_2 et Au 72

3.33 Images AFM d'une coévaporation à 30 °C (à gauche) et 120 °C (à droite) 72

3.34 Image AFM d'une coévaporation à 120 °C (gauche : topographie, droite : phase) 72

3.35 Pics (020) et déconvolution obtenus par DRX dans différentes configurations à 120 °C 74

3.36 Présentation schématique de la croissance de F_{16}CuPc sur CuPc et des différentes phases intermédiaires. 75

3.37 Schéma des structures envisagées pour les différentes phases apparaissant dans les bicouches et la coévaporation 75

3.38 Pics (020) et déconvolutions obtenus par DRX dans différentes configurations à 30 °C 76

3.39 Schéma des phtalocyanines étudiées. Le cercle rouge représente le cœur des molécules. 78

3.40 Diagramme d'énergie des réactifs et produits, et différentes énergies calculables. 79

3.41 Changement de géométrie de CuPc et F_{16}CuPc après ajout d'une charge 82

3.42 Axes de symétrie et numérotation des liaisons présentes dans CuPc et F_{16}CuPc 82

3.43 Niveaux énergétiques et géométrie des molécules 84

3.44 Courbe de sortie d'un transistor ambipolaire obtenue expérimentalement (a) et courbe simulée (b) 86

4.1 Spectre d'absorption de films de phtalocyanines de 100 nm sur du quartz 90

4.2 (a) Électrodes d'aluminium (b : zoom), (c) électrodes de chrome (d : zoom) 92

4.3 (a) Spots de Cabot, (b) lignes de Cabot 93

4.4 Schéma d'une structure top-gate 93

4.5 Images AFM du PMMA sur le substrat donneur avant transfert (a), après transfert (b) et sur le substrat receveur (c) 94

4.6 Dépôt de PMMA en fonction de la fluence 94

4.7 Structure top gate obtenue par LIFT 95

4.8 Exemple de substrat donneur (100 nm de CuPc sur suprasil) 96

4.9 Pixels de CuPc et F_{16}CuPc en fonction de la fluence 96

4.10 Images AFM d'un substrat donneur avant (a) et après transfert (b), et du pixel obtenu (c) 97

4.11 Ligne de CuPc déposée par LIFT sur Si/SiO_2 97

4.12 Ligne de F_{16}CuPc déposée par LIFT sur Si/SiO_2 98

4.13 Lignes de Cabot déposées par LIFT sur des lignes ce CuPc déposées par LIFT 98

4.14 Courbes de sortie et de transfert d'un transistor à base de CuPc déposé par LIFT avec des électrodes de Cabot déposées par LIFT) 99

4.15 Transistor élaboré par LIFT avec une couche active de F_{16}CuPc et des électrodes en aluminium 100

4.16 Courbes de sortie et transfert d'un transistor à base de F_{16}CuPc déposée par LIFT avec des électrodes d'aluminium déposées par LIFT 100

4.17 Dispositifs élaborés par LIFT multi-étapes 102

4.18 Courbes de sortie des transistors multi-couches : Si/SiO_2/CuPc/F_{16}CuPc (à gauche) et Si/SiO_2/F_{16}CuPc/CuPc (à droite). 102

4.19 Exemples de dispositifs de référence (en jaune : Si, en noir : SiO_2) et courbes de sortie correspondantes 104

4.20 Dispositifs étudiés (en jaune : Si, en noir : SiO_2) et courbes de sortie correspondantes 105

4.21 Photographie d'un pixel déposé en un tir, avec des électrodes en argent (a) et du substrat donneur correspondant (b) (à droite, pastille non transférée, à gauche pastille transférée). 106

4.22 Dispositif bicouche avec des électrodes évaporées en top contact et courbe de sortie correspondante 106

5.1 DH-DS2T 110

5.2 Performances de transistors à base de DH-DS2T en fonction des méthodes de fabrication utilisées lors de l'étude menée par Y. Didane et al.[3] 110

5.3 PDIF-CN2 111

5.4 Courbes de sortie de transistors à base de PDIF-CN2 (50 nm) en top contact fabriqués par évaporation à T_{SUB} = 130 °C (gauche) et T_{SUB} = 80 °C (droite) 112

5.5 Photographie d'un film de PDIF-CN2 déposé par goutte sur Si/SiO_2 à partir d'une solution à 5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans $CHCl_3$ après un recuit à 110 °C sous argon pendant 30 min 113

5.6 Courbes de sortie de transistors en top-contact (gauche) et bottom-contact (droite) à base de PDIF-CN2 déposé par tournette (5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans $CHCl_3$) 114

5.7 Courbes de sortie de transistors en top-contact (gauche) et bottom-contact (droite) à base de PDIF-CN2 déposé par goutte (5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans $CHCl_3$) 114

5.8 Images AFM de films de PDIF-CN2 déposés par goutte (à gauche) et tournette (à droite) sur Si/SiO_2 (5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans $CHCl_3$) 115

5.9 Agrandissements des images AFM de films de PDIF-CN2 déposés par tournette sur Si/SiO_2 (5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans $CHCl_3$) 116

5.10 Spectre DRX de films à base de PDIF-CN2 déposés par tournette et goutte. 116

5.11 Photographie d'un film de DH-DS2T déposé par goutte sur Si/SiO_2 . . . 117

5.12 Courbes de sortie et transfert de transistor en bottom contact à base de DH-DS2T déposé par goutte 118

5.13 Images AFM de films de DH-DS2T déposés par goutte (à gauche) et tournette (au centre et à droite) sur Si/SiO_2 119

5.14 Spectre DRX de films à base de DH-DS2T déposés par tournette et goutte. 119

5.15 Structures élaborées par évaporation sous vide 120

5.16 Courbe de sortie du transistor DH-DS2T/PDIF-CN2. A droite : agrandissement. 120

5.17 Courbe de sortie du transistor PDIF-CN2/DH-DS2T. A droite : agrandissement. 121

5.18 Courbe se sortie d'un transistor à base de DH-DS2T et PDIF-CN2 coévaporés. 122

5.19 Schéma des électrodes utilisées 123

5.20 Photographies d'un film déposé par goutte sur Si/SiO_2 à partir d'une solution quasi-equimolaire de PDIF-CN2 et DH-DS2T 124

5.21 Images AFM de films déposés par goutte (à gauche) et tournette (à droite) sur Si/SiO_2 à partir d'une solution quasi-équimolaire de DH-DS2T et PDIF-CN2 124

5.22 Evolution de la mobilité des électrons et des trous en fonction de la fraction molaire en PDIF-CN2 dans la solution déposée 125

Liste des tableaux

1.1 Performances d'un transistor à base de pentacène en fonction du diélectrique de grille 8

3.1 Performances de transistors à base de couches minces de CuPc en fonction de l'épaisseur. 51

3.2 Performances de transistors à base de couches minces de F_{16}CuPc en fonction de l'épaisseur. 52

3.3 Evoluion des mobilités de CuPc et F_{16}CuPc pendant 100 jours, en fonction de la température du substrat et de la configuration du dispositif 54

3.4 Comparaison des performances d'un film de 10 nm de CuPc isolé et en bicouche Si/SiO_2/F_{16}CuPc/CuPc 58

3.5 Valeurs d'hystérésis sur les courbes de transfert de CuPc, F_{16}CuPc et bicouche F_{16}CuPc(10nm) /CuPc(10nm) 62

3.6 Résumé de l'évolution des mobilités de CuPc et F_{16}CuPc dans le dispositif ambipolaire Si/SiO_2/F_{16}CuPc(10 nm)/CuPc(10 nm) 63

3.7 Comparaison des performances d'un film de 10 nm de CuPc isolé et en bicouche 66

3.8 Résumé de l'évolution des mobilités de CuPc et F_{16}CuPc dans le dispositif $Si/SiO_2/CuPc/F_{16}CuPc$ 69

3.9 Valeurs extraites des spectres de diffraction des rayons X et de la déconvolution des pics pour des films déposés à T_{SUB} = 120 °C 74

3.10 Valeurs extraites des graphiques de DRX à 30 °C 77

3.11 Comparaison des niveaux énergétiques HOMO et LUMO, des énergies de réorganisation et de l'énergie totale des molécules en fonction du milieu. . 80

3.12 Comparaison des niveaux énergétiques HOMO et LUMO, des énergies de réorganisation et de l'énergie totale des molécules en fonction de la charge. 81

3.13 Évolution des longueurs de liaison lorsque la molécule est chargée (en Å). R=H dans le cas de CuPc et F dans le cas de F_{16}CuPc. 83

4.1 Performances de couches de semi-conducteurs en fonction de la nature des lignes d'électrodes. * : les électrodes sont déposées sous forme de pastilles 101

4.2 Performances des dispositifs multi-couches pour le transport de trous.* : électrodes = lignes de Cabot en top contact 103

5.1 Performance de couches minces de PDIF-CN2 déposées par évaporation . 113

5.2 Performance de couches minces de PDIF-CN2 déposées par voie liquide à partir d'une solution à 5 $mg.mL^{-1}$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans $CHCl_3$ 115

5.3 Performance de couches minces de PDIF-CN2 en bottom contact déposées par voie liquide en fonction de la concentration dans $CHCl_3$ 117

5.4 Performance de couches minces de DH-DS2T en bottom contact déposées par goutte sur des électrodes en or (L = 50 μm, W = 1 mm) 118

5.5 Performance de couches minces de PDIF-CN2 et DH-DS2T déposées par évaporation en fonction de l'architecture 122

Annexe B

Articles parus

Thin Solid Films 518 (2010) 5593–5598

Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf

Shelf-life time test of p- and n-channel organic thin film transistors using copper phthalocyanines

Sébastien Nénon [a], Daiki Kanehira [b], Noriyuki Yoshimoto [b], Frédéric Fages [a], Christine Videlot-Ackermann [a,*]

[a] Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM), UPR CNRS 3118, Aix Marseille Université, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 09, France
[b] Department of Materials Science and Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 November 2009
Received in revised form 30 March 2010
Accepted 13 April 2010
Available online 18 April 2010

Keywords:
Organic semiconductor
Copper phthalocyanine
Fluorinated copper phthalocyanine
Thin films
Morphology
Thin film transistor
Stability
X-ray diffraction
Atomic force miscoscopy
Charge carrier mobility

ABSTRACT

P- and n-type channel thin film transistors (OTFTs) were fabricated by using hexadecahydrogen copper phthalocyanine (H_{16}CuPc) and hexadecafluoro copper phthalocyanine (F_{16}CuPc) molecules, respectively. Top-contact and bottom-contact source-drain configurations were used for both semiconductors. Furthermore, the temperature and film thickness dependences on the mobility values were measured in the saturation regime of source-drain current. Unipolar mobilities in such single-layer OTFTs were correlated to thin film morphology by X-ray diffraction analysis and atomic force microscopy measurements. Shelf-life time tests of p-type and n-type OTFTs are detailed as OTFT configuration and substrate temperature dependence over a time period of 100 days.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Phthalocyanines (Pcs) are today clearly regarded as optical materials, thin applies to organic dye layers in general. The electrical and optical properties of Pcs are determined by a central metal ion and side groups [1]. Copper phthalocyanines with copper (Cu) as the central metal ion, have excellent chemical and thermal stability in environmental condition. The copper phthalocyanine with hexadecahydrogen as a side group (H_{16}CuPc or CuPc) shows p-type semiconducting nature, while copper phthalocyanine with hexadecafluorine as a side group (F_{16}CuPc) shows n-type semiconducting nature [2–4]. These commercially available materials have the great advantage to be easily sublimed resulting in high purity thin films without decomposition. It has been known that phthalocyanines with high thermal and chemical stabilities represent one of the most promoting candidates for modern opto-electronic devices such as optical recording, organic light-emitting diodes, gas sensors, solar cells and organic thin film transistors (OTFTs) [2,3,5–11]. A relative high mobility in OTFTs can be achieved by employing elevated substrate temperature during deposition (T_{sub}), which affects directly the morphology of the CuPc film, typically a mobility of 0.01–0.02 cm^2/Vs for T_{sub} = 125–175 °C [2]. Despite a wide range of recent air stable n-type organic

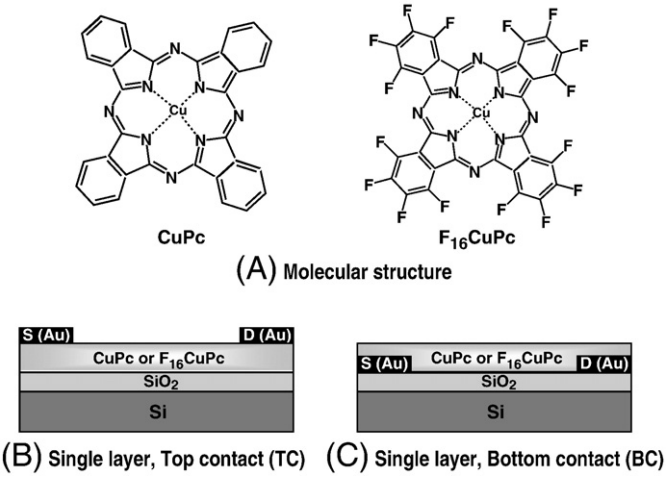


Fig. 1. (A) Molecular structure of copper phthalocyanine (CuPc) and copper hexadecafluorophthalocyanine (F_{16}CuPc). Schematic architectures used for single-layer organic field-effect transistors in the top-contact TC (B) and bottom-contact BC (C) configurations.

* Corresponding author.
E-mail address: videlot@cinam.univ-mrs.fr (C. Videlot-Ackermann).

0040-6090/$ – see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.tsf.2010.04.035

Table 1
OTFT characteristics of CuPc and F_{16}CuPc as single active layer with a thickness of 10 nm.

Layer	T_{sub} (°C)	Contact[a]	μ (cm^2/V s)	V_t (V)	Loss of μ after 100 days (%)
CuPc	30	TC	$0.7–1.8\times10^{-2}$	(−3)–(−6)	83
		BC	$1–1.4\times10^{-3}$	(−4)−3	31
	120	TC	$1.1–1.9\times10^{-2}$	(−7)−30	88
		BC	$1.7–4.6\times10^{-4}$	21–35	28
F_{16}CuPc	30	TC	$1.6–9\times10^{-3}$	10–27	92
		BC	$0.48–6.6\times10^{-5}$	(−34)–(−58)	99
	120	TC	$0.2–1.1\times10^{-2}$	29–37	97
		BC	$0.9–1.1\times10^{-3}$	4–14	99

[a] BC: bottom-contact, TC: top-contact.

semiconductors during the last years as cyano-substituted perylene tetracarboxylic diimide core (PDI-8CN2) and an anthracenedicarboximide core (ADI8-CN2) [12,13], F_{16}CuPc remains one of the most well-known n-type semiconductors. By far F_{16}CuPc was among the most widely used n-channel materials due to its relatively high mobility (i.e., 0.03 cm^2/Vs on heated substrate T_{sub} = 125 °C) [4] and commercially low cost availability. Top-contact (TC) or bottom-contact (BC) device configurations are typically used to fabricate thin film transistors, in which the source-drain metal electrodes are deposited by vacuum evaporation through a shadow mask. The low capability of gas adsorption in F_{16}CuPc films was reported by Tada et al. [14] where the electron mobility was evaluated on field-effect measurements in vacuum and in various gas atmospheres. As a quick recovery of mobility was observed when some air containing gas molecules (O_2, NO_2, and NH_3) were evacuated, F_{16}CuPc was classified as an air stable organic compound. While such superb air stability was announced for F_{16}CuPc and CuPc compounds, no systematic study on air stability of OTFT devices has been reported. Relative good air stability, *i.e.* exposed to whole air containing molecules (O_2, H_2O, N_2, Ar, CO_2, CO…), on only 30 days was providing by Bao et al. for F_{16}CuPc [15] and no significant difference observed for CuPc after a long-time storage in air without a real time period announced [2].

In order to increase the understanding on the intrinsic charge injection and transport mechanisms, we report on a systematic comparative study on single-layer TC and BC devices based on CuPc or F_{16}CuPc with T_{sub} = 30 or 120 °C. The electrical properties of CuPc and F_{16}CuPc single layers in air were studied as function of temperature, device configuration and time (100 days).

2. Experimental part

The source samples of CuPc and F_{16}CuPc were purchased from Aldrich (France) with a sublimation grade (>99%) and 80% of purity, respectively. The molecular structures of CuPc and F_{16}CuPc are shown on Fig. 1A. CuPc and F_{16}CuPc were involved in OTFT devices as single active layer. The schematic representation of both OTFT architectures used in the present study is shown in Fig. 1B and C. Highly n-doped silicon wafers (gate), covered with thermally grown silicon oxide SiO_2 (3000 Å, gate dielectric), were purchased from Vegatec (France) and

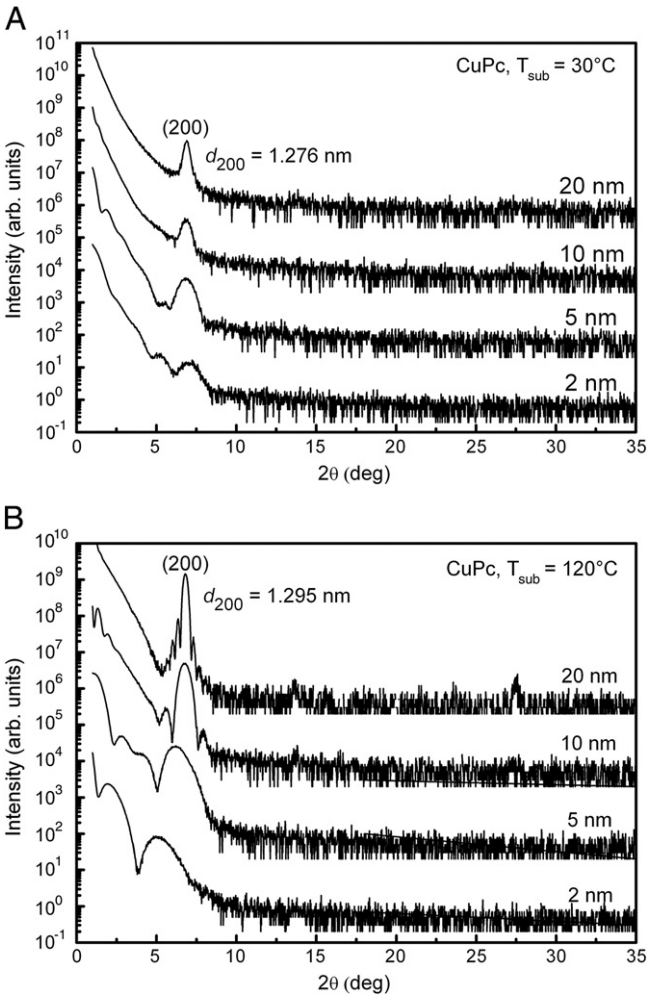


Fig. 2. Thickness dependence of θ/2θ mode of X-ray diffraction patterns of CuPc-based films deposited on Si/SiO_2 substrates at T_{sub} = 30 °C (A) and 120 °C (B).

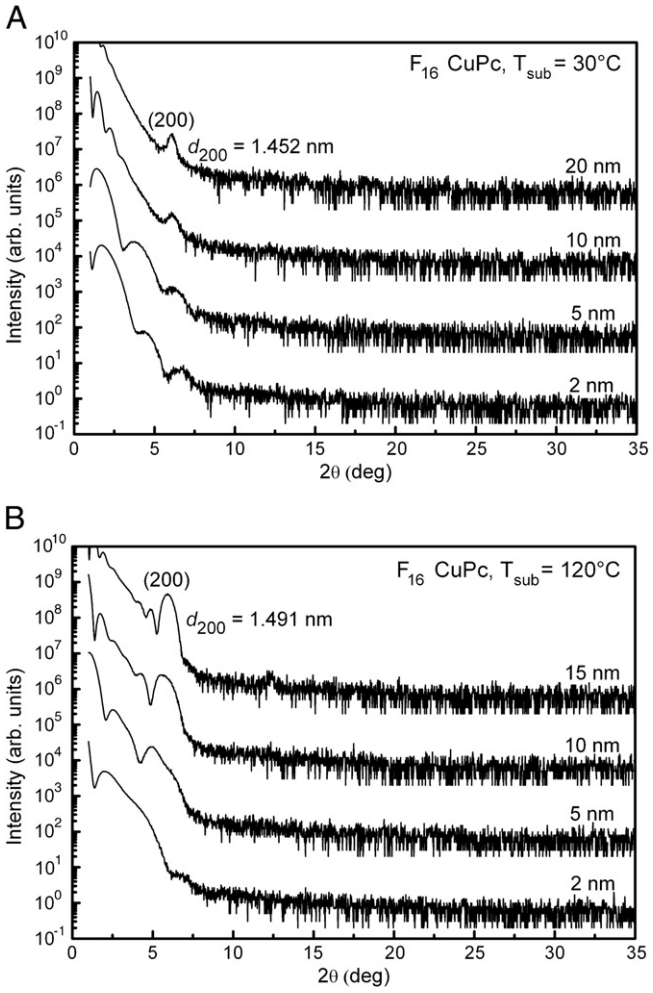


Fig. 3. Thickness dependence of θ/2θ mode of X-ray diffraction patterns of F_{16}CuPc-based films deposited on Si/SiO_2 substrates at T_{sub} = 30 °C (A) and 120 °C (B).

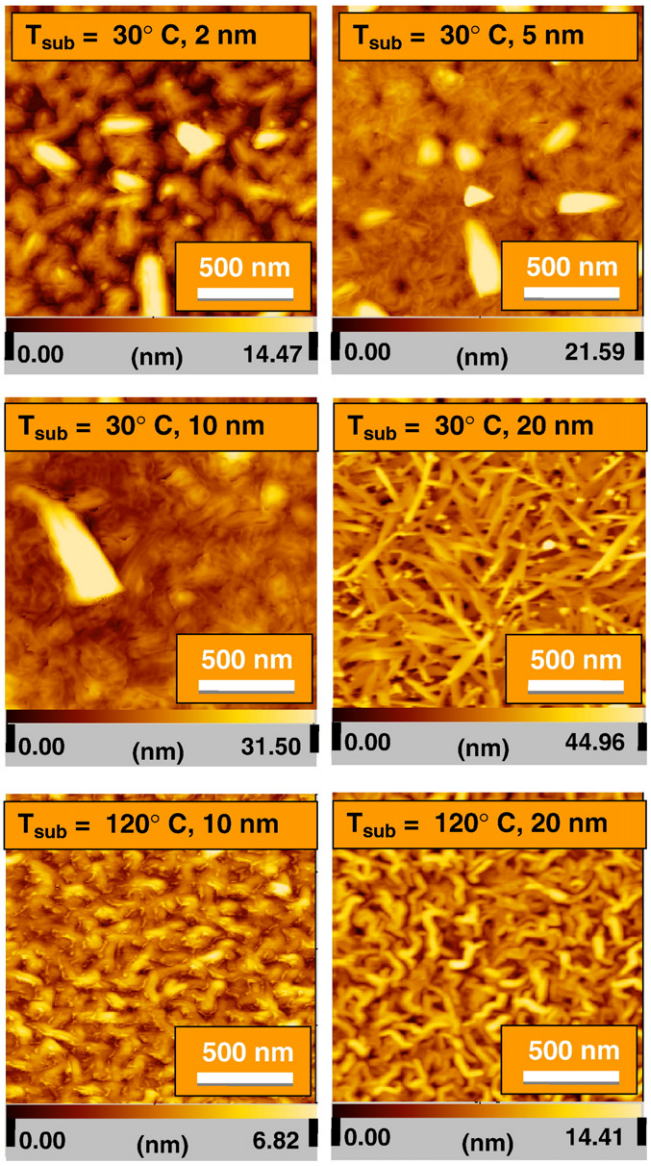


Fig. 4. AFM images showing the evolution of the surface morphology of CuPc-based films deposited on Si/SiO_2 substrates as thickness and substrate temperature dependences.

used as device substrates. The capacitance per unit area of silicon dioxide dielectric layers was 1.2×10^{-8} F/cm^2. Organic active layers were deposited on substrates by vapor deposition, using an Edwards Auto 306 apparatus. CuPc and F_{16}CuPc powders were purified by vacuum sublimation. The deposition control occurred in a three steps' process: (i) the substrates were protected from the organic vapor by a large mask during the gradient increased of the compound containing crucible's temperature (ii) the crucible temperature was maintained to a constant temperature to stabilize the organic vapor to a rate of 0.1–0.2 Å/s during 10–15 min, (iii) by rotating the mask, the substrates were exposed to the organic vapor to a rate of 0.1–0.2 Å/s under a pressure of $1–2\times10^{-4}$ Pa. The first two steps are to prevent the deposition of a high amount of impurities in the deposited layers. The nominal thickness was controlled by an in situ quartz crystal monitor. Substrate temperature (T_{sub}) during deposition was controlled to be 30 °C or 120 °C (by heating the block on which the substrates are mounted). For organic depositions on heated substrates, the samples cooled under vacuum until a substrate temperature of 30 °C before to stop the vacuum process. The gold source and drain electrodes (channel length $L=50$ µm, channel width $W=1$ mm) were evaporated on top of the organic thin film through a shadow mask in the top-contact configuration or directly on the silicon oxide SiO_2 layer prior the organic deposition in the bottom-contact configuration. The source and drain electrodes deposition occurred in a second Edwards Auto 306 apparatus dedicated to metallic depositions. Current–voltage characteristics were obtained under ambient conditions (air, temperature, and light) with a Hewlett-Packard 4140B pico-amperemeter-DC voltage source. The source-drain current (I_d) in the saturation regime is governed by the equation:

$$(I_d)_{sat} = WC_i\mu / 2L(V_G - V_t)^2 \quad (1)$$

where C_i is the capacitance per unit area of the gate insulator layer, V_G is the gate voltage, V_t is the threshold voltage, and μ is the field-effect mobility. All data in Table 1 were obtained by randomly measuring up to 4–6 individual freshly prepared OTFTs. The highest performing OTFT devices of Table 1 (between 2 and 4 individual OTFTs) based on 10 nm-thick films of CuPc and F_{16}CuPc were stored over 100 days in dark under ambient air conditions (O_2, H_2O, CO_2, N_2, O_3…) and device performances were measured periodically on the current–voltage station under ambient conditions (air, temperature, light). The shelf-life time tests of p- and n-channel OTFTs are obtained as source-drain configuration and substrate temperature dependences.

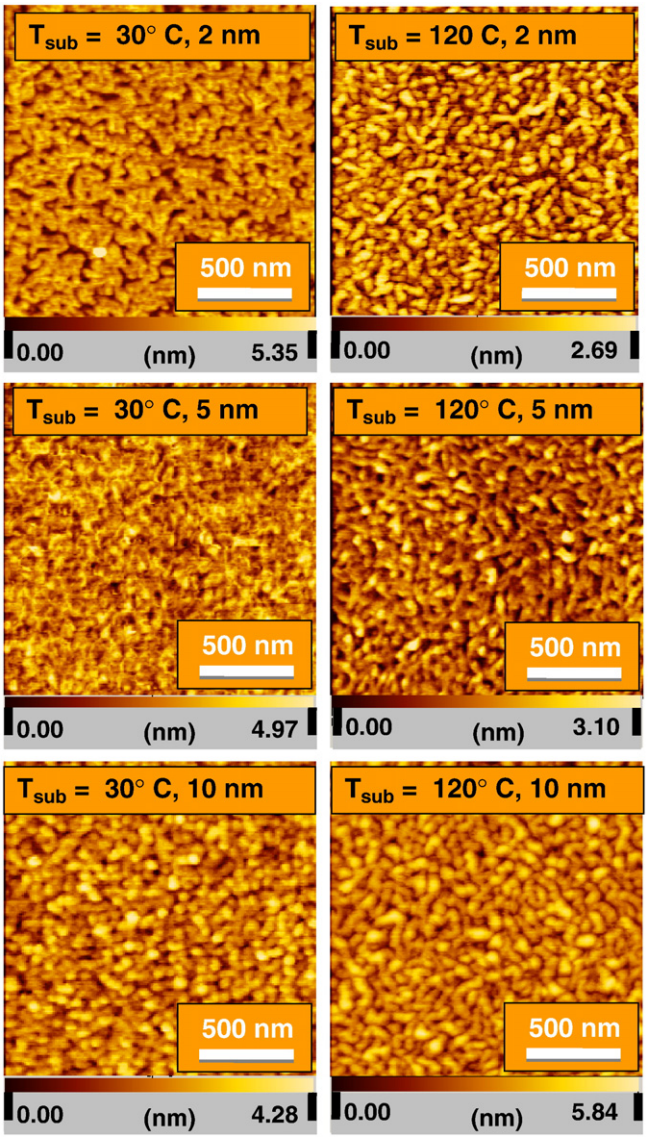


Fig. 5. AFM images showing the evolution of the surface morphology of F_{16}CuPc-based films deposited on Si/SiO_2 substrates as thickness and substrate temperature dependences.

Atomic force microscopy (AFM) measurements were done on thin films in air with a SII NanoTechnology Inc., S-image operating in the tapping mode. The used cantilever was made of silicon, the resonance frequency was 100 kHz. Thin films analyzed by X-ray film diffractometry (XRD) were fabricated by vacuum deposition in a pressure of 5×10^{-5} Pa using K-cell type crucible. Si wafer (covered by SiO_2 layer 300 nm-thick) was used as substrates. T_{sub} was controlled to be 30 or 120 °C. The nominal thickness of the organic layer was controlled by an in situ quartz crystal monitor. The deposition rates were 0.1–0.2 Å/s. The as-deposited thin films were characterized using X-ray diffraction in air using an X-ray diffractometer (Regaku Co., ATX-G) which was specially designed for characterization of thin films. The used wavelength of X-ray in the experiments was 0.1542 nm.

3. Results and discussion

In Figs. 2 and 3, typical XRD patterns of CuPc and F_{16}CuPc thin films deposited on Si/SiO_2 substrates at $T_{sub}=30$ °C and 120 °C are observed as thickness dependence, respectively. For thicker films (10–20 nm), an interplanar d_{200} spacing can be extracted. These observations imply that CuPc and F_{16}CuPc molecules of herringbone-like α-phase were well ordered along the (200) direction corresponding to the $\pi-\pi^*$ orbital staking [4,16]. These films are highly ordered, as evidence by the fact that only a single diffraction peak was observed at 2θ of ca. 6.8° and 5.94° for CuPc and F_{16}CuPc films at $T_{sub}=120$ °C, respectively, which is the result of diffraction from the (200) lattice planes separated by approximately the interstacking distances [3]. This observation implies that the trace of the herringbone pattern is parallel to the substrate and the molecular planes are orientated close to edge-on with respect to the substrate. Furthermore, the intensity of this diffraction peak was found to increase with the substrate temperature during deposition, which indicates a consistent increase in ordering and crystallinity. d_{200} spacing values of 1.295 and 1.491 nm for CuPc and F_{16}CuPc deposited on Si/SiO_2 heated at 120 °C are consistent with values reported in the literature for thin films vacuum deposited in the same conditions (d_{200} of ca. 1.3 nm for CuPc and 1.56 nm for F_{16}CuPc [17]).

Figs. 4 and 5 show topographic AFM images of CuPc and F_{16}CuPc films, respectively, deposited on Si/SiO_2 substrates at $T_{sub}=30$ or 120 °C with film thicknesses from 2 to 10–20 nm. By increasing the thickness of CuPc films, the growth of elongated bent strips that are lying parallel to the substrate surface could be observed. Morphology of thin films based of F_{16}CuPc show quite no dependence of thickness and substrate temperature. As shown in Fig. 6, root-mean-square (RMS) and peak-to-valley (*P–V*) values of CuPc films increase for both T_{sub} with the thickness, with a lower roughness for thin films deposited on heated substrates. F_{16}CuPc films have almost the same low roughness, inferior to 1 nm, independently of both thickness and substrate temperature. Additionally, 10 nm-thick films present the comparable RMS and *P–V* for both T_{sub}. As the main result, AFM investigation shows that CuPc films are rougher than F_{16}CuPc ones.

TC and BC thin film transistors of CuPc and F_{16}CuPc were fabricated as described in the Experimental part. Transistor activity is observed for CuPc and F_{16}CuPc by application of negative and positive drain and gate voltages, respectively, to operate in the accumulation mode meaning that the drain current is enhanced. CuPc behaves as a p-type semiconductor in air while F_{16}CuPc behaves as n-type. Typical output characteristics of OTFT devices fabricated at $T_{sub}=120$ °C on Si/SiO_2 with CuPc and F_{16}CuPc as 10 nm-thick active layer are represented on Fig. 7A and B, respectively. The devices work in the accumulation mode with the presence of a linear regime at $|V_D|<|V_G|$, with a low leakage current at $V_D=0$ V, followed by a saturation regime at $|V_D|>$

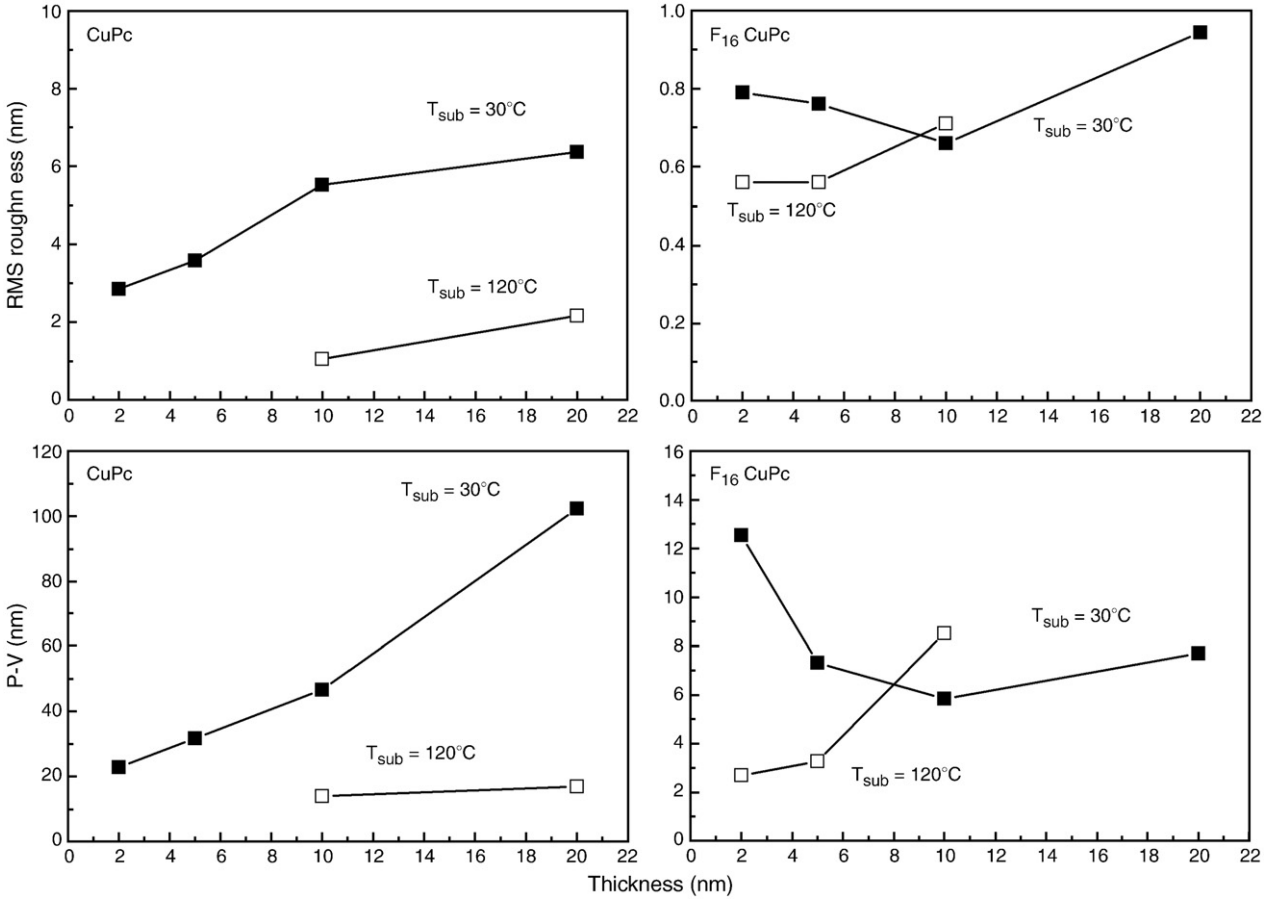


Fig. 6. Thickness dependence of RMS roughness and peak-to-valley (P–V) value for CuPc- and F_{16}CuPc-based films deposited on Si/SiO_2 substrates at $T_{sub}=30$ °C and 120 °C.

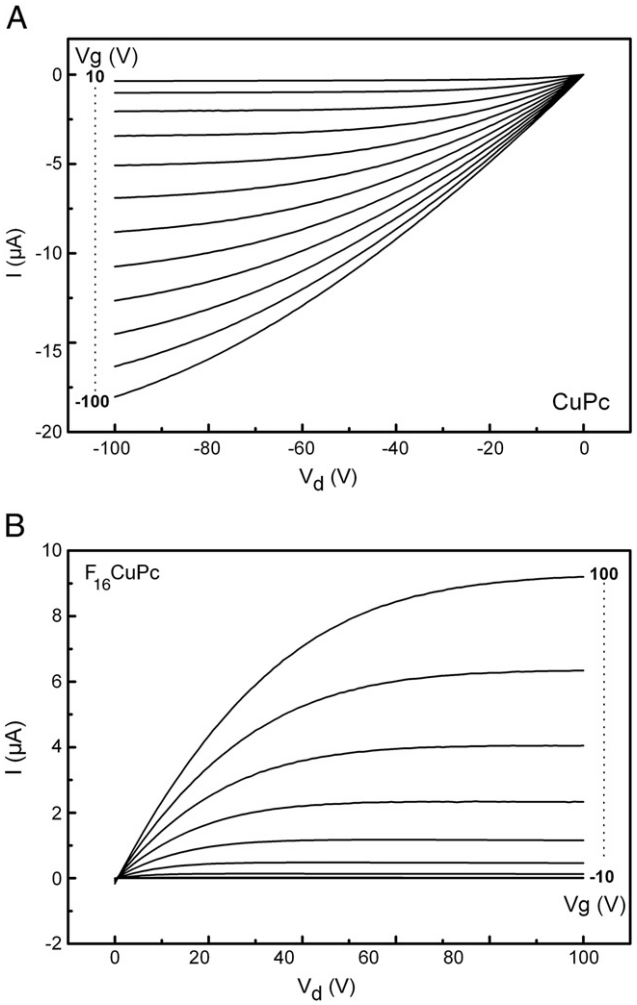


Fig. 7. Output characteristic for OTFTs based on CuPc (A) and F_{16}CuPc (B) as active layers (10 nm) vacuum deposited on Si/SiO_2 substrates at T_{sub} = 120 °C.

$|V_G|$. The OTFT performances, field-effect mobility (μ) and threshold voltage (V_t), are summarized in Table 1. The field-effect mobilities calculated in the saturation regime are found to increase with T_{sub} as due to the formation of better ordered thin films at elevated T_{sub} as shown by AFM and XRD analysis. Additionally, when comparing TC versus BC-OTFTs slightly lower mobilities are observed and decreased from one or two orders of magnitude in BC. This result is commonly attributed to the increased contact resistance of the BC configuration due to different semiconductor film crystallization/growth on the contact versus dielectric surface as well as differences in electrode charge injection area between the two structures [18–22]. A mobility as high as ~0.01–0.02 cm^2/V s in TC-OTFTs at T_{sub} = 120 °C is obtained for both compounds. As shown by Fig. 8, mobility values of p- and n-channel OTFTs fabricated on heated Si/SiO_2 substrates do not show a thickness dependence; excepted for 2 nm-thick CuPc film where a lower value is due to the presence of no continuously connected small grains.

OTFT devices based on 10 nm-thick films of CuPc and F_{16}CuPc were stored over 100 days in dark under ambient air and device performances were measured periodically. Shelf-life time tests of p- and n-channel OTFTs as source-drain configuration and substrate temperature dependences are presented on Figs. 9 and 10, respectively. Mobilities of BC-OTFTs remain lower than mobilities of TC-OTFTs over time. Fig. 9 shows that TC-OTFTs based on CuPc for both T_{sub} are rapidly sensitive upon exposure to air during the first few days, before to decrease continuously, as BC-OTFTs, until 100 days. The loss of μ after 100 days is superior to 80% for TC while BC-OTFTs loss only ~30% of their initial mobility value for both substrate temperature (Table 1). Upon exposure to air, shallow trapping states are formed reducing the mobility. In the case of BC, injection and transport of charge carriers occur near the organic/dielectric interface so are not directly exposed to air which can explain that BC-OTFTs based on CuPc are less sensitive than TC-OTFTs. In the case of F_{16}CuPc, BC-OTFTs do

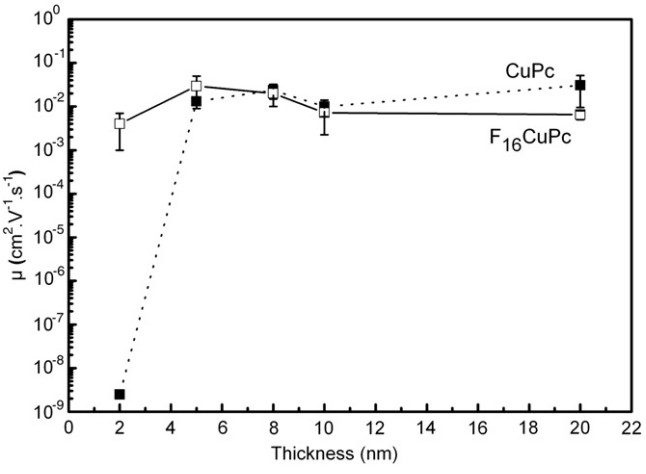


Fig. 8. Thickness dependence of charge carrier mobility for TC-OTFTs based on CuPc and F_{16}CuPc as active layers at T_{sub} = 120 °C.

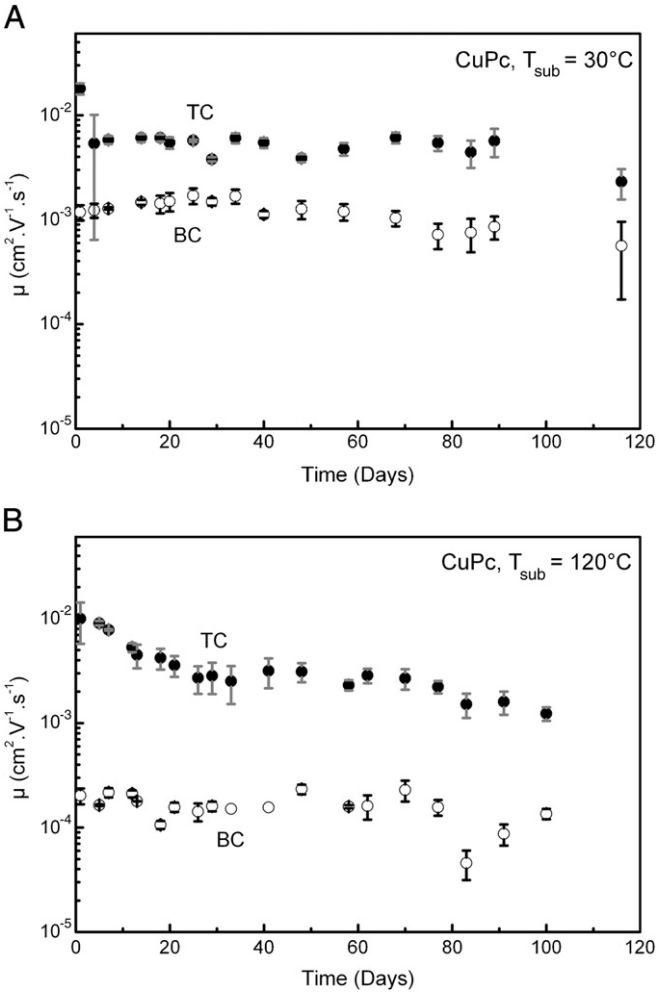


Fig. 9. Time dependence of charge carrier mobility for TC- and BC-OTFTs based on CuPc as active layer (10 nm) at T_{sub} = 30 °C (A) and T_{sub} = 120 °C (B).

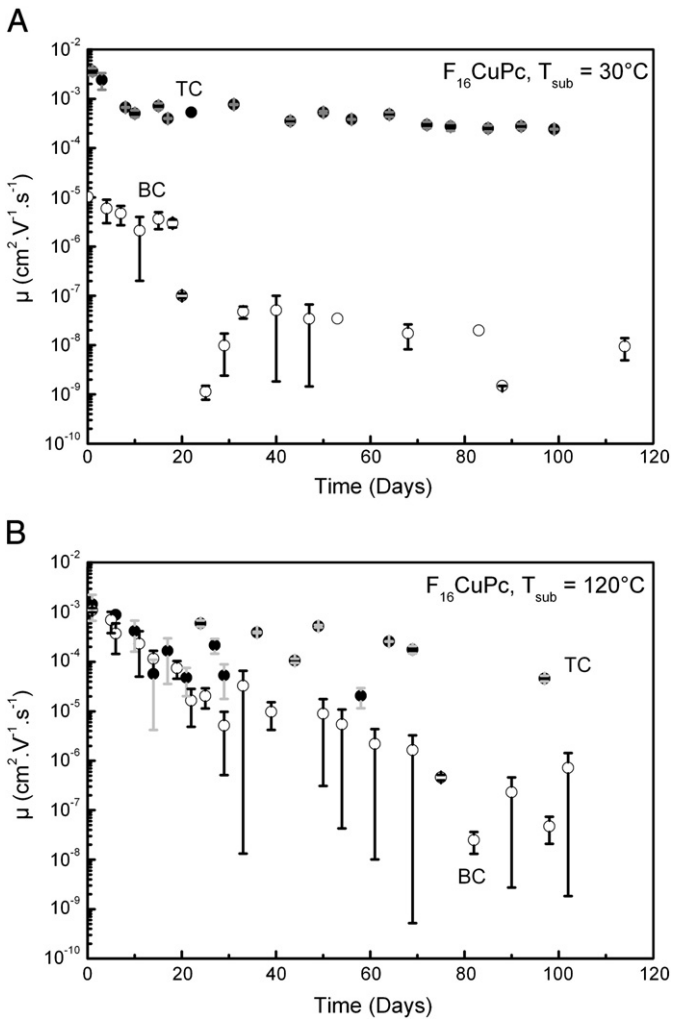


Fig. 10. Time dependence of charge carrier mobility for TC- and BC-OTFTs based on F_{16}CuPc as active layer (10 nm) at T_{sub} = 30 °C (A) and T_{sub} = 120 °C (B).

not beneficiate of such pseudo encapsulation of the active layer by at the organic/dielectric interface for charge carriers' injection from the metallic electrodes as an almost total loss of initial mobility values (>90%) is observed for F_{16}CuPc for either TC or BC. Independently of source-drain configuration and substrate temperature, F_{16}CuPc is highly sensitive upon air exposure.

Both phthalocyanines as 10 nm-thick active layer formed polycrystalline thin films with roughness of 1–6 nm and 0.6–0.8 nm for CuPc and F_{16}CuPc, respectively. Despite a high purity (superior to 99%) of CuPc powder to prevent any contamination by chemical substances in the deposited layers, a high roughness can lead to a high volume of air contaminants in the organic active layer by diffusion processes, essentially, in grain boundaries to act as traps. Even with a lower roughness, F_{16}CuPc thin films show a large amount of small grains forming an open surface to the incorporation of electron trapping molecules.

4. Conclusion

P- and n-channel OTFTs were fabricated by using CuPc and F_{16}CuPc semiconductors, respectively. We report on a systematic comparative study of OTFTs in TC and BC source-drain configurations with different substrate temperatures (T_{sub} = 30 and 120 °C). Additionally, the electrical properties of CuPc and F_{16}CuPc as single active layers in air were studied in a shelf-life time. Upon exposure to air, shallow trapping states in the active layer can be formed reducing the mobility. While CuPc give OTFTs air operational after 100 days upon exposure to air, a great influence of the source and drain configuration is observed where BC-OTFTs loss only ~30% of their initial values compared to a loss >80% for TC-OTFTs. As contrary, losses higher than 90% indicate that all F_{16}CuPc based OTFTs (BC and TC) are not air stable over 100 days.

References

[1] W. Brütting, Physics of Organic Semiconductors, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, p. 23.
[2] Z. Bao, A.J. Lovinger, A. Dodabalapur, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3066.
[3] Z. Bao, A.J. Lovinger, A. Dodabalapur, Adv. Mater. 9 (1997) 42.
[4] Z. Bao, A.J. Lovinger, J. Brown, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 207.
[5] G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain, Coord. Chem. Rev. 178–180 (1998) 1433.
[6] M. Ottmar, D. Hohnholz, A. Wedel, M. Hanack, Synth. Met. 105 (1999) 145.
[7] M.I. Newton, T.K.H. Starke, G. McHale, M.R. Willis, Thin Solid Films 360 (2000) 10.
[8] H. Deng, Z. Lu, Y. Shen, H. Mao, H. Xu, Chem. Phys. 231 (1998) 95.
[9] J. Zhang, J. Wang, H. Wang, D. Yan, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 142.
[10] K. Xiao, Y. Liu, G. Yu, D. Zhu, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 77 (2003) 367.
[11] R. Ye, M. Baba, K. Suzuki, K. Mori, Thin Solid Films 517 (2009) 3001.
[12] B.A. Jones, A. Facchetti, M.R. Wasielewski, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 15259.
[13] Z. Wang, C. Kim, A. Facchetti, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 13362.
[14] H. Tada, H. Touda, M. Takada, K. Matsushige, J. Porphyrins Phthalocyanines 3 (1999) 667.
[15] M.-M. Ling, Z. Bao, Org. Electron. 7 (2006) 568.
[16] J. Puigdollers, C. Voz, M. Fonrodona, S. Cheylan, M. Stella, J. Andreu, M. Vetter, R. Alcubilla, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 1778.
[17] R. Ye, M. Baba, K. Suzuki, K. Mori, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 7885.
[18] D.J. Gundlach, J.E. Royer, S.K. Park, S. Subramanian, O.D. Jurchescu, B.H. Hamadani, A.J. Moad, R.J. Kline, L.C. Teague, O. Kirillov, C.A. Richter, J.G. Kushmerick, L.J. Richter, S.R. Parkin, T.N. Jackson, J.E. Anthony, Nat. Mater. 7 (2008) 216.
[19] B. Stadlober, U. Haas, H. Gold, A. Haase, G. Jakopic, G. Leising, N. Koch, S. Rentenberger, E. Zojer, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 2687.
[20] K. Ihm, B. Kim, T.-H. Kang, K.-J. Kim, M.H. Joo, T.H. Kim, S.S. Yoon, S. Chung, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 033504/1.
[21] K.P. Puntambekar, P.V. Pesavento, D.C. Frisbie, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 5539.
[22] M. Xu, K. Nagai, M. Nakamura, K. Kudo, M. Iizuka, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 223512/1.

Laser Printing of P-type and N-type Organic Thin Film Transistors

Ludovic Rapp, Anne Patricia Alloncle, Philippe Delaporte
Laboratoire LP3 (Lasers, Plasma et Procédés Photoniques) - UMR 6182 CNRS - Université de la Méditerranée - Campus de Luminy C917, 13288 Marseille Cedex 09, France

Abdou Karim Diallo, Sébastien Nénon, Christine Videlot-Ackerman, Frédéric Fages
CINaM (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseillle) – UPR3118 - Campus de Luminy C913, 13288 Marseille Cedex 09, France

Abstract

This paper presents a Pulsed-Laser Printing (PLP) process applied to semiconducting oligomers with the goal to fabricate Organic Thin Film Transistors (OTFTs). The Laser-Induced Forward Transfer (LIFT) technique has been used as a spatially-resolved laser deposition method. The materials have been transferred from a donor substrate onto a receiver substrate upon laser pulses in the picosecond regime. The broad nature of transferred patterns and the efficiency of the LIFT confirm the important potential of a laser printing technique in the development of the plastic microelectronics. Electrical characterizations in OTFT configurations demonstrated that transistors are fully operative.

1. Introduction

Organic thin film transistors (OTFTs) present great interests with their applications as driving and switching elements in electronic and optical devices. They offer unique opportunities in low-cost microelectronics as the fabrication of devices on flexible substrates. The success of their development depends on the ability of scientists and engineers to print thin-film transistors with performances compatible with the targeted applications. The main disadvantages of approaches actually used, as roll to roll and inkjet printing techniques, for printing thin film components are the use of soluble materials. Indeed, the development of facile and cheap fabrication processes allowing the deposition of a large set of materials (organic and inorganic) with micrometer size resolution represents a task of major importance.

Laser-based processes offer versatile alternatives for the deposition of thin films in organic devices operating on flexible supports where usual techniques cannot be used due to a lack of solubility or in the case of complex device architectures fabrication.

The Laser-Induced Forward Transfer (LIFT) [1,2] technique had been successfully used for the functional deposition of deoxyribonucleic acid (DNA) [3], active optical structure [4], polymer [5], biomaterials [6], nanotubes [7], metals [8], nanoparticles of metals [9] and electronic devices such as organic transistors (OTFT) [10] and organic light emitting diode (OLED) [11]. This process is a promising alternative for fabrication of organic and metallic electronic components. This single step, direct printing technique offers the ability to make surface micro patterning or localized deposition of material. It can be applied to sensitive materials without altering their properties but it also allows to direct-write multilayer systems in a solvent-free single step, without requiring any shadowing mask or vacuum installation.

2. Experimental

The LIFT technique consists in removing a piece of a thin layer previously deposited on a substrate (donor substrate) and transferring it on another substrate (receiver substrate) using a pulsed laser [7,8]. The donor substrate must be transparent at the pulsed laser wavelength. Figure 1 shows the principle of the pulsed-laser printing process.

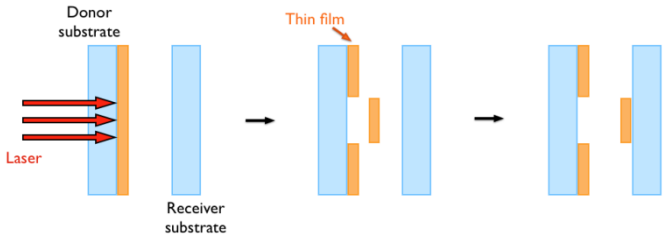


Figure 1. Schematic representation of the Pulsed-Laser Printing technique.

The laser is a 50 ps Nd:YAG (neodymium doped yttrium aluminum garnet) source (continuum leopard SS-10-SV) used on its third harmonic (355 nm) and the experiments are performed at room temperature and pressure. The fluence is controlled with calibrated polarization devices and a square mask is used to select a homogeneous part of the beam to be imaged on the donor thin layer with a converging lens. A mechanical shutter is used to select one pulse. The donor substrate is set close to the receiver substrate, perpendicularly to the laser beam axis. The precise positioning of the sample is obtained by micrometric translation devices (x and y, the translation of the samples, z the distance of separation d between the donor and the receiver substrate) and controlled by imaging the spot with a CCD camera. All is directed by an XPS Motion Controller controlled by software operating under Labview® environment.

Organic semiconductors are sensitive materials that are likely to undergo not only photochemical, but also thermal or mechanical degradation under laser irradiation. Indeed, in the volume delimited by the penetration depth of the beam and the irradiated surface, the absorbed energy is dissipated via thermo-mechanical pathways including ionization, formation and propagation of a shock wave, vaporization, and ablation of the material. Copper phthalocyanines with the Cu as the central metal ion, have excellent chemical and thermal stability in environmental condition. The copper phthalocyanine with hexadecahydrogen as a side group (H_{16}CuPc or CuPc) shows p-type semiconducting nature [12]. It is also known that the hexadeca fluoro copper phthalocyanine (F_{16}CuPc) is one of air-stable n-type organic

semiconductors. The molecular structures of the both organic semiconductors are presented in Figure 3.

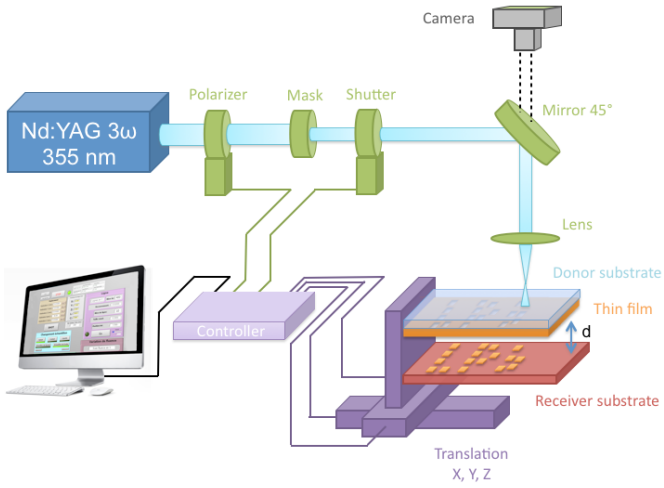


Figure 2. Scheme of the experimental setup of the pulsed laser printing.

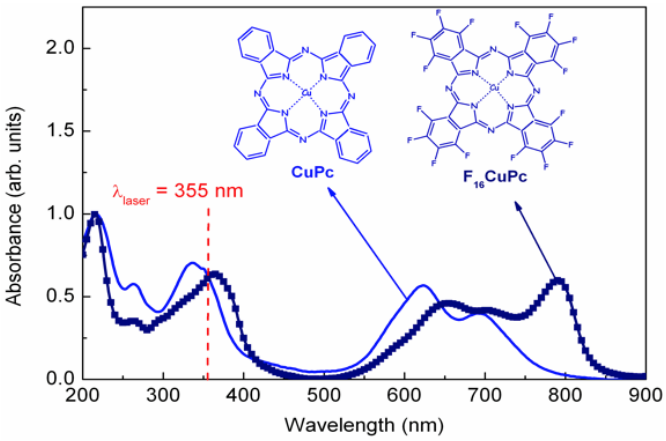


Figure 3. Optical absorption spectrums and molecular structures of the copper phthalocyanine (CuPc) and hexadecafluoro copper phthalocyanine (F16CuPc).

We have seen that the quality of the deposits is highly dependent of the absorption properties of the used material. Previous studies have shown that it is preferable to use an irradiation wavelength which is absorbed in the first nanometers of the layer in order to confine the damages resulting from the thermal and photochemical effects during the interaction [5]. The optical absorption spectra of CuPc and F_{16}CuPc deposited onto quartz substrates were recorded in a UV-Visible range from 200 to 900 nm (Figure 3). CuPc presents two large bands between 200 - 450 and 550 - 800 nm. F_{16}CuPc presents similar conditions, the first band is between 200 to 450 nm, and the second band covers a larger spectrum, from 550 to 850 nm. The two phthalocyanine materials showed an absorption band around 355 nm. At the laser irradiation, CuPc-based and F_{16}CuPc-based thin films are highly absorbent, giving rise to an absorption depth at this wavelength estimated at 85 nm. It has been known that phthalocyanines with high thermal and chemical stability represent one of the most promoting candidates for modern opto-electronic devices such as optical recording, organic light-emitting diodes, gas sensors, solar cells and OTFTs [13-19].

We used the powders directly as supplied by Sigma Aldrich. The semiconductor donor substrates have been prepared by thermal evaporation under vacuum ($2x10^{-6}$ mbar at room temperature) on UV-transparent quartz suprasil (Hellma, France). Then it has been placed close (d < 1 µm) to the acceptor substrate. The receiver substrates are silicon (Si) wafers oxidized by a 300 nm thick layer of silicon dioxide (SiO_2) (from Vegatec, France) with C_i = 12 nF/cm^2. These materials served as gate and dielectric in transistors. The LIFT experiments have been performed at ambient atmosphere and temperature. The morphology and thickness of the deposits have been investigated by optical microscopy (Zeiss Axiotech with a Normaski objective), scanning electronic microscopy (Jeol JSM 6390) and an atomic force microscopy (Park Systems Corp. XE-100).

3. Results

The most homogeneous pixels were obtained for 100 nm thick CuPc film and printed at the low fluence of 0.10 J/cm^2. A single pulse leads to a homogeneous pixel of 500×500 µm^2 with edge well defined (Figure 4a) with nevertheless some splashes all around the deposit. AFM investigations reveal that the entire surface of the deposit looked clearly homogeneous. For the case of F_{16}CuPc, the most homogeneous pixels were obtained for 100 nm at the fluence of 0.13 J/cm^2 (Figure 4b). Such a soft transfer results in laterally well-resolved square deposits, the splashes and the outward ejected particles were limited, especially in comparison with the CuPc.

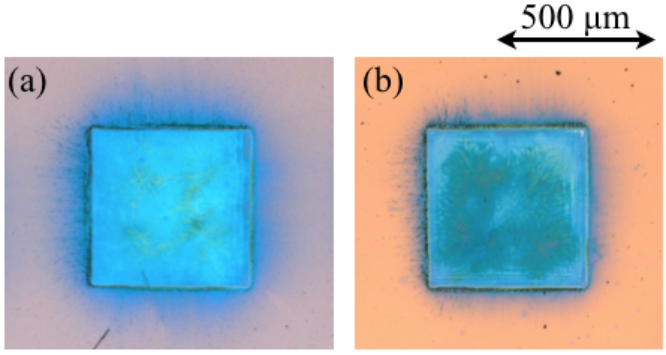


Figure 4. Pulsed laser printing of the copper phthalocyanine (CuPc) at 0.09 J/cm^2 (a) and the hexadecafluoro copper phthalocyanine (F_{16}CuPc) at 0.13 J/cm^2 (b).

In order to complete the organic transistors, the source and drain electrodes were laser printed from a silver nanoparticles ink (Cabot) on the organic deposited structures. The laser printing of the ink is already described elsewhere [10]. The ink was prepared by spin-coating (20 s at 3000 rpm) on a UV-transparent quartz substrate (suprasil). The ink-coated side was set close to the acceptor substrate (d = few tens of micrometers). The laser fluence was maintained at 1 x 10^{-3} J/cm^2, resulting in 20 µm individual pixel sizes, with a 250 nm maximum thickness (figure 5a). Moreover, the laser-printed silver pixel exhibited no splashes or ejected particle outward, which allows printing a second pixel with a very small overlap (< 10 µm) with respect to the former, both took a longitudinal shape. The surface become more homogeneous and the thickness become regular.

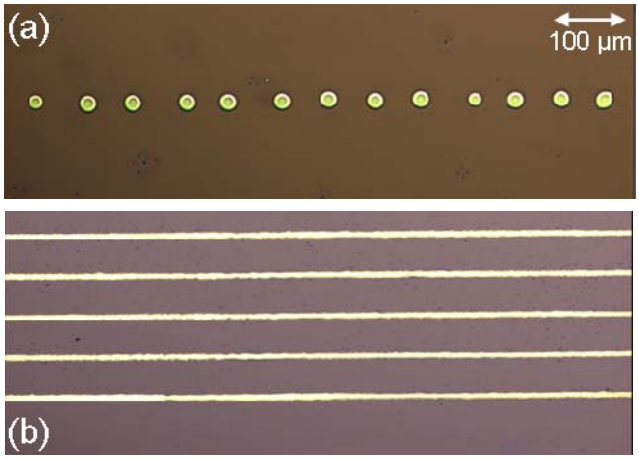


Figure 5. Optical image of silver nanoparticles LIFT printed from ink after annealing at 150°C: (a) line of droplets, (b) parallels conductive lines.

Well-resolved silver lines could be formed by juxtaposing deposits of silver nanoparticles ink on the acceptor substrate (figure 5b). The channel width (W) was set at 500 µm and the length (L) was varied from 20 to 500 µm. Once transferred, the silver electrode patterns were cured by temperature at 150 °C. The electrical measurements of the so-printed lines showed a resistivity up to 5 Ω.cm. It represents three times of order of magnitude of the silver bulk (1.6 Ω.cm) but only 1.5 times the aluminum bulk (3 Ω.cm). Figure 6 illustrates a close SEM view of the TC configuration OTFT constituting by two vertical lines of silver nanoparticles ink on CuPc active layer both laser printing.

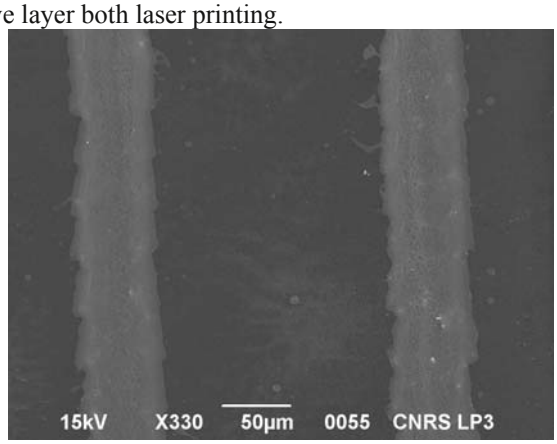


Figure 6. SEM image of functional Top contact OTFT made by LIFT printing. The two vertical lines are silver nanoparticles ink after annealing by temperature at 150°C on CuPc semiconductor.

Current-Voltage characteristics were obtained with Hewlett-Packard 4140B pico-amperemeter DC voltage source under Labview® environment. All the measurements were performed at room temperature under ambient atmosphere without any particular precaution. For the CuPc-based OTFTs mobility values (µ) of 9×10^{-5} $cm^2/V.s$ and threshold voltages (V_t) between +20 and +35 V are recorded. The I_{On}/I_{Off} ratios were measured at 400. As a comparison for OTFT devices based on vacuum evaporated CuPc active layer and silver present mobility values of $1.7\text{-}2\times10^{-3}$ $cm^2/V.s$ and threshold voltages of (-1.8)-(+9) V. The On/Off ration is of 10^4. For F_{16}CuPc-based OTFT, mobility values of 2.10^{-5} $cm^2/V.s$ with threshold voltages of -1V and On/Off ration of 430. Vacuum evaporated devices with F_{16}CuPc active layer and silver exhibit mobility values of 10^{-4} $cm^2/V.s$. Several mechanisms can be responsible for these differences. First, the deposition processes themselves can lead to different material properties (evaporation under vacuum versus high velocity deposition in solid phase). Second, the irradiation of organic semiconductor by UV laser light can induce trap states creation in the bulk. Despite those drawbacks, the performances of the organic transistors remain acceptable.

4. Summary

In this study, functional organic transistors have been realized using a simple approach technology. The broad nature of transferred patterns (i.e. small molecule vs. metallic nanoparticles, solid vs. liquid) confirms the potential of LIFT as a very versatile technique. We have demonstrated the feasibility and functionality of a laser induced forward transfer of a n-type and p-type organic semiconductors. Moreover, even if the performances obtained with this PLP process are lower than those already achieved with evaporation deposition techniques, they are very promising regarding the simplicity of the LIFT process and its potential optimizations. The low fluence of the transfer used here is demonstrated to minimize photochemical degradation, maintaining the integrity of the semiconducting material to a significant extent even in the absence of a protecting layer, and to avoid the damage of a fragile acceptor substrate, which are critical requirements for the practical application of LIFT in plastic microelectronics.

5. Acknowledgements

This work has been carried out within the ANR e-Plast program (grant ANR-06-BLAN-0295), and the European FP7 projecte-LIFT.

6. References

[1] J. Bohandy, B.F. Kim, F.J. Adrian, J. Appl. Phys. 60, 1538–1539 (1986)
[2] J. Bohandy, B.F. Kim, F.J. Adrian, A.N. Jette, J. Appl. Phys. 63 (4) (1988) 1158
[3] P. Serra, M. Colina, J. M. Fernández-Pradas, L. Sevilla, J. L. Morenza, Appl. Phys. Lett. 85 (9) (2004) 1639
[4] G. Koundourakis, C. Rockstuhl, D. Papazoglou, A. Klini, I. Zergioti, N.A.Vainos, C. Fotakis, Appl. Phys. Lett. 78 (7) (2001) 868
[5] L. Rapp, C. Cibert, A.P. Alloncle, P. Delaporte, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 5439-5443
[6] I. Zergioti, A. Karaiskou, D.G. Papazoglou, C. Fotakis, M. Kapsetaki, D. Kafetzopoulos, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 163902
[7] C. Boutopoulos, C. Pandis, K. Giannakopoulos, P. Pissis, I. Zergioti Appl. Phys. Lett. 96, 041104 (2010)
[8] D.P. Banks, C. Grivas, J.D. Mills, R.W. Eason, I. Zergioti, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 193107
[9] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, S.H. Lee, A.L. Huston, A. Piqué, Appl. Phys. A 96 (2009) 441–445
[10] L. Rapp, A.K. Diallo, A.P. Alloncle, C. Videlot-Ackerman, F. Fages, P. Delaporte, Appl. Phys. Lett. 95, 171109 (2009)
[11] R. Fardel, M. Nagel, F. Nüesch, T. Lippert, A. Wokaun, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 061103
[12] Z. Bao, A.J. Lovinger, A. Dodabalapur, Adv. Mater. 9, 42 (1997)
[13] G. Guillaud, J. Simon, and J. P. Germain, Corrdination Chem. Rev. 178–180, 1433 (1998).
[14] M. Ottmar, D. Hohnholz, A. Wedel, and M. Hanack, Synth. Met. 105, 145 (1999).
[15] M. I. Newton, T. K. H. Starke, G. McHale, and M. R. Willis, Thin Solid Films 360, 10 (2000).
[16] H. Deng, Z. Lu, Y. Shen, H. Mao, and H. Xu, Chem. Phys. 231, 95 (1998).

[17] J. Zhang, J. Wang, H. Wang, and D. Yan, Appl. Phys. Lett. 84, 142 (2004).
[18] K. Xiao, Y. Liu, G. Yu, and D. Zhu, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 77, 367 (2003).
[19] R. Ye, M. Baba, K. Suzuki, K. Mori, Thin Solid Films 517, 3001 (2009)

Résumé

L'électronique plastique est devenue en une dizaine d'années un domaine actif, tant en recherche fondamentale qu'en application. Des dispositifs organiques sont déjà commercialisés à l'heure actuelle. La compréhension et le contrôle des forces motrices du transport ambipolaire est un objectif clé de la recherche dans le domaine de l'électronique organique, et plus particulièrement des transistors.

Après une introduction rappelant les principes des transistors organiques ambipolaires et un état de l'art du domaine, les outils et méthodes utilisés au cours de ce travail ont été présentés.

Le premier chapitre présente les résultats obtenus avec des transistors réalisés par évaporation sous vide de phthalocyanines de cuivre. Dans un premier temps la stabilité et les performances des deux semi-conducteurs isolés ont été caractérisés, puis une étude morphologique, électrique et structurelle a été menée sur des dispositifs en structure bicouche ou interpénétrée. Ce système modèle est utilisé comme base de comparaison pour la suite de cette étude.

Le deuxième chapitre présente une nouvelle méthode d'élaboration de transistors : le LIFT (Laser Induced Forward Transfer). Les premiers transistors à canal p et n ont ainsi été réalisés à base de phtalocyanines de cuivre, avant de tenter d'obtenir des dispositifs ambipolaires en plusieurs ou une seule étape(s) de fabrication. Cette méthode récente peut permettre de déposer des films à une très grande cadence menant à des dispositifs microstructurés de grande précision.

Le dernier chapitre expérimental présente une approche par voie liquide. Des solutions de DH-DS2T et PDIF-CN2 ont été élaborées afin de réaliser des encres par mélange de ces deux solutions pour être déposées par tournette ou dépôt par goutte. La simplicité et le faible coût du dépôt par voie liquide en fait une méthode très attractive pour des applications industrielles.

En conclusion, les différentes méthodes sont évaluées et comparées afin de déterminer leur utilité et applicabilité respectives.

Mots-clés : phtalocyanines de cuivre, pérylène, oligothiophène, couches minces, morphologie, transistor organique, procédé de fabrication, transport ambipolaire

Abstract

During the past decade, plastic electronics has become an active research domain, both fundamental and application side. Nowadays, some organic devices are already commercialized. Understanding and controling the phenomenom which rule the ambipolar transport is one of the main aims of research in organic electronics and transistors.

After an introduction giving the principles and a state of the art of organic ambipolar transistors, materials and methods used are described.

The first chapter deals with the results obtained with transistors based on copper phthalocyanines elaborated by a vacuum evaporation process. Stability of isolated moieties was first investigated. Then, morphology, performance and structure of bilayer and blend systems were studied. This model system was used to compare with other elaboration methods.

The second chapter presents the results obtained for transistors elaborated by LIFT (Laser Induced Forward Transfer). The first n-channel and p-channel transistors elaborated by laser deposition were obtained from copper phthalocyanines. Then the possibility to obtain ambipolar devices in multi- or single-step process was investigated. This brand new technology can permit to create microstructures with a great deposition velocity.

The last chapter presents the liquid way approach. DH-DS2T and PDIF-CN2 solutions were used to realise ink by mixing the two solutions. Those ink where then deposited by drop-cast or spin-coating. Low-coast and easy processability make this method very attractive for industry.

Finally, the different methods used in this work were evaluated and compared in order to define their usefulness and applicability.

Keywords : copper phthalocyanines, perylene, oligothiophene, thin films, morphology, organic transistors, manufacturing process, ambipolar transport