



## THÈSE

Présentée à

L'U.F.R Sciences Exactes et Naturelles

Pour l'obtention du titre de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Spécialité : Génie électrique, électronique, photonique et systèmes

École doctorale Sciences, Technologie, Santé

Par

Romuald LEDRU

Sujet de la Thèse

### MESURE PAR SPECTROSCOPIE D'ADMITTANCE DE JONCTIONS METAL/OXYDE/SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE/METAL: ANALYSE DE LA REPONSE DIELECTRIQUE DU PENTACENE

Soutenue le 10 Décembre 2012

#### Composition du Jury

BONNASSIEUX Yvan	MCF, Ecole Polytechnique de Palaiseau	Rapporteur
HEISER Thomas	PR, université de Strasbourg	Rapporteur
LMIMOUNI Kamal	PR, université de Lille 1	Président
GROUIEZ Bruno	IGR, université de Reims Champagne Ardenne	Examineur
TERNISIEN Marc	MCF, université de Toulouse	Examineur
GELLE Guillaume	PR, université de Reims Champagne Ardenne	Directeur de Thèse
ZANDER Damien	MCF, université de Reims Champagne Ardenne	Co-directeur de Thèse



## Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du laboratoire du CRESTIC de l'Université de Reims Champagne Ardenne. Je tiens donc à remercier la région Champagne Ardenne pour avoir cofinancé ce travail ainsi que pour son champagne et sa météo !!

Je remercie sincèrement le professeur Lmimouni Kamal pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens aussi à remercier Mr Bonnassieux Yvan et Mr Heiser Thomas d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail ainsi que pour leurs corrections pertinentes. Merci également à Mr Ternisien Marc d'avoir accepté de participer à ce jury.

Mes premières pensées viennent naturellement à mon directeur de thèse Mr Gelle Guillaume et mon co-directeur Mr Zander Damien de m'avoir accueilli dans leur laboratoire et de leurs encadrements complémentaires qui me serviront, j'en suis sûr, pour les années à venir. Cet encadrement est complété par les précieux conseils de l'ingénieur de recherche Mr Grouiez Bruno avec qui nous avons passé trois ans face à face et qui m'a apporté beaucoup de choses aussi bien sur le plan professionnel qu'extra-professionnel. Pour finir, je tiens à remercier Mr Pleutin Stéphane pour sa disponibilité et les renseignements qu'il m'a apporté sur les réponses dipolaires lors des nombreuses discussions téléphonique.

Je tiens à remercier les membres de l'équipe Nanostructures et Composants Moléculaires de l'Institut d'Electronique et de Microélectronique et Nanotechnologiques de Lille (Mr Vuillaume Dominique et Mr Lmimouni Kamal) et tout particulièrement les post-doctorants Mme Bejbouli Habiba et Mr Parbaile Emilien pour la réalisation des échantillons que nous avons caractérisé.

J'ai eu la chance, durant ma thèse de pouvoir enseigner au département Electronique, Electrotechnique Automatique de la faculté de Science ainsi qu'à la faculté de Lettres. Je tiens donc à remercier l'ensemble des enseignants Mr Carton David, Mr Dubois Olivier et Mr Baltazar Didier et l'ingénieur d'étude Mr Brasseur Nicolas avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Je n'oublie pas les membres administratifs du laboratoire Mme Lenclume Ida et Mme Vitry Geraldine pour leur bonne humeur ainsi que Mme Odinot Estelle de l'école doctorale pour son professionnalisme.

Enfin, je pense très fort à mes parents, ma sœur et mon frère pour leur soutien moral indéfectible durant ces trois années, ainsi qu'à mes amis rémois (Clement et Stephanie), parisien (Greg et Syndie), marseillais (Ben, Tim...) et les Chicooo de Belgique.

## Remerciements

---

Pour finir, je tiens à remercier ma compagne Aurélie qui a tout quitté sans hésiter pour me suivre dans cette aventure. On a essayé de profiter au maximum d'être dans le « Nord » même si ça n'a pas été facile tout les jours. Maintenant on repart à trois et c'est le début d'une nouvelle aventure !

# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>I</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>III</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES</b>	<b>5</b>
<b>I.1 L'électronique organique</b>	<b>5</b>
I.1.1 Les applications.....	6
I.1.2 Les verrous technologiques .....	10
<b>I.2 Rappels des notions d'électroniques des semi-conducteurs dans le cas idéal</b>	<b>11</b>
I.2.1 Les états électroniques dans les semi-conducteurs .....	11
I.2.2 Le mécanisme d'injection de charges dans un semi-conducteur idéal .....	13
I.2.3 Le principe physique du transistor .....	15
I.2.4 L'électrostatique d'une structure MOS idéal.....	17
I.2.5 Le cas non idéal.....	19
<b>I.3 Notions d'électronique des semi-conducteurs organiques</b>	<b>20</b>
I.3.1 Les états électroniques dans les semi-conducteurs organiques.....	20
I.3.2 Le polaron dans les semi-conducteurs organiques.....	24
I.3.3 Les modes de transport .....	26
<b>I.4 L'électrostatique d'une jonction MOS organique</b>	<b>29</b>
I.4.1 Un seul niveau de piège.....	30
I.4.2 Une densité de niveaux de piège.....	31
<b>I.5 Conclusion</b>	<b>32</b>
<b>CHAPITRE II. LA SPECTROSCOPIE D'ADMITTANCE APPLIQUEE AUX STRUCTURES MOS ORGANIQUES</b>	<b>35</b>
<b>II.1 La spectroscopie d'admittance</b>	<b>35</b>
<b>II.2 Le dispositif de mesure</b>	<b>38</b>
<b>II.3 La spectroscopie d'admittance appliquée aux jonctions MOS</b>	<b>40</b>
II.3.1 La méthode « classique » .....	41
II.3.2 La méthode classique étendue aux jonctions MOS organiques .....	43
II.3.3 Les limitations de la méthode étendue aux jonctions MOS organiques .....	46

---

II.3.4 Pourquoi analyser la relaxation diélectrique par une réponse dipolaire ? .....	47
<b>II.4 La relaxation diélectrique</b> .....	<b>47</b>
II.4.1 Définition de la polarisation diélectrique .....	47
II.4.2 Modèle de relaxation diélectrique d'un moment dipolaire permanent .....	49
II.4.3 Les différents types de polarisation diélectrique .....	51
II.4.4 La loi de Kramers-Kronig .....	54
II.4.5 La relaxation de type Debye .....	55
II.4.6 Les différents types de relaxations .....	55
II.4.7 Comparaison des modèles de relaxation .....	56
<b>II.5 Description des outils d'analyse de la relaxation diélectrique</b> .....	<b>57</b>
<b>II.6 Conclusion</b> .....	<b>59</b>
<b>CHAPITRE III. REALISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DE JONCTIONS METAL/OXYDE/SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE/METAL</b> .....	<b>61</b>
<b>III.1 Réalisation des échantillons</b> .....	<b>61</b>
III.1.1 Les substrats utilisés .....	62
III.1.2 Le dépôt du semi-conducteur .....	62
III.1.3 La métallisation .....	64
<b>III.2 Influence du recuit sur la morphologie du pentacène</b> .....	<b>65</b>
<b>III.3 Caractérisation des transistors</b> .....	<b>69</b>
<b>III.4 Protocoles expérimentaux de la mesure</b> .....	<b>71</b>
III.4.1 Influence de la résistance de contact .....	71
III.4.2 Influence du détournage .....	73
III.4.3 Influence de l'électrode de top contact .....	74
<b>III.5 Réponses diélectriques de jonctions MOS organiques</b> .....	<b>76</b>
III.5.1 Description de la jonction de « Référence » .....	77
III.5.2 Description de la jonction MOS organique .....	78
<b>III.6 Conclusion</b> .....	<b>80</b>
<b>CHAPITRE IV. ANALYSE D'UNE JONCTION METAL/OXYDE/PENTACENE/METAL</b> .....	<b>81</b>
<b>IV.1 Etude en basses fréquences</b> .....	<b>81</b>
IV.1.1 Modèle de diffusion à basses fréquences .....	83
<b>IV.2 Etude à hautes fréquences</b> .....	<b>87</b>
IV.2.1 Réponse à hautes fréquences de la jonction MIM .....	88
IV.2.2 Réponse à hautes fréquences de la structure MOS .....	90

---

---

<b>IV.3 La relaxation diélectrique organique</b>	<b>91</b>
<b>IV.4 Modèle d'une jonction MOS pentacène</b>	<b>95</b>
<b>IV.5 Conclusion</b>	<b>97</b>
<b>CHAPITRE V. ETUDES DES REPONSES DIELECTRIQUES DE DIFFERENTES JONCTIONS METAL/OXYDE/SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE/METAL</b>	<b>99</b>
<b>V.1 Procédure d'ajustement de la réponse diélectrique</b>	<b>99</b>
V.1.1 Description de la routine d'ajustement.....	100
V.1.2 Exemples d'applications sur deux échantillons .....	103
<b>V.2 Introduction d'une contribution supplémentaire dans la contribution organique</b>	<b>106</b>
<b>V.3 Analyse de la réponse diélectrique du pentacène</b>	<b>110</b>
V.3.1 Réponses diélectriques en fonction de l'épaisseur de pentacène .....	110
V.3.2 Réponses diélectriques en fonction du recuit post dépôt.....	113
<b>V.4 Analyse de l'électrostatique du film de pentacène</b>	<b>114</b>
V.4.1 Type de réponse électrostatique attendue .....	114
V.4.2 Réponses électrostatiques en fonction de l'épaisseur de pentacène et du recuit post dépôt ....	115
<b>V.5 Réponse diélectrique du P3HT</b>	<b>118</b>
V.5.1 Réponse électrostatique du P3HT .....	123
<b>V.6 Sources possibles de la relaxation diélectrique du semi-conducteur organique</b>	<b>124</b>
<b>V.7 Conclusion</b>	<b>126</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>129</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>133</b>
<b>ANNEXE MESURES EXPERIMENTALES ET SIMULATIONS</b>	<b>143</b>
<b>TABLE DES FIGURES</b>	<b>157</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX</b>	<b>167</b>
<b>RESUME :</b>	<b>169</b>

---





# Introduction

De nos jours, les composants électroniques sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. Ces produits offrent continuellement de nouvelles applications et, peut être parmi les plus prometteuses, celles développées sur des substrats souples. Ces composants électroniques peuvent être fabriqués à partir de molécules organiques (à base de carbone) offrant les propriétés électriques (conductrice, isolant, semi-conductrice) nécessaires à leurs fonctionnements. Depuis plus d'une vingtaine d'années, ces matériaux font l'objet de nombreuses recherches afin de développer les applications électroniques possibles à partir de matériaux organiques. Dans ce contexte, l'électronique organique est devenue un vecteur de développement industriel, économique et scientifique important. Ces matériaux peuvent préserver leurs propriétés électriques sous contraintes mécaniques lorsqu'ils sont déposés sur des substrats flexibles leur donnant ainsi un caractère unique jusqu'ici inaccessible avec des matériaux inorganiques. De plus, ils peuvent être déposés par solution liquide ouvrant la voie à des méthodes de productions empruntées à l'industrie de l'impression, réduisant considérablement les étapes et les coûts de fabrication et augmentant, du même coup, les surfaces de dépôt. De nombreuses applications sont visées par ce domaine émergent de l'électronique. Un premier axe de recherche s'intéresse au développement de composants photovoltaïques (OPV) et de diodes électroluminescentes (OLED) qui sont des produits déjà commercialisés. Un second axe s'intéresse plus particulièrement au développement des transistors organiques à effet de champ. Ils permettent d'envisager des applications en électronique intelligente, comme notamment la réalisation de circuits logiques pour des étiquettes RFID (Radio Frequency Identification), pour la commande des écrans, ou encore la réalisation de capteurs à gaz ou biologiques. Toutes ces applications nécessitent des composants les plus rapides possibles et présentant une stabilité dans le temps et une durée de vie acceptable pour garantir un fonctionnement optimal des dispositifs. Pour cela, il faut encore largement pouvoir augmenter leurs performances électriques qui restent un frein à leur développement commercial. Dans ce cadre, un investissement est encore nécessaire, d'une part pour mieux comprendre les phénomènes de transport des charges dans ces composants et d'autre part pour comprendre les mécanismes de dégradation de ces composants dans le but de prédire leur comportement durant leur fonctionnement dans un dispositif.

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse. Des mesures par spectroscopie d'admittance ont été effectuées sur des jonctions MOS organiques afin de caractériser les propriétés électriques des semi-conducteurs organiques et plus précisément les propriétés d'un film de pentacène. Ces mesures ont été réalisées sur plusieurs échantillons, mais contrairement aux analyses classiques développées pour les semi-conducteurs inorganiques (charges libres piégées, distributions de niveaux de pièges...) cette thèse propose une approche issue des matériaux diélectriques amorphes en associant la réponse fréquentielle à des comportements dipolaires qui pourraient être responsables des limitations électriques de ce type de semi-conducteurs.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre introduit l'électronique organique dans le contexte actuel à travers les applications commerciales, les procédés de fabrications par jet de matière et les principaux verrous technologiques. Ensuite, un bref rappel des propriétés des semi-conducteurs inorganiques seront exposées afin de souligner les similitudes avec les semi-conducteurs organiques. Puis, nous présenterons brièvement le fonctionnement d'un transistor et nous nous focaliserons sur le comportement électrostatique d'une jonction Métal/oxyde/Semi-conducteur/métal.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description de la technique de mesure que nous avons utilisée lors de cette thèse: la spectroscopie d'admittance. Nous décrirons cette technique ainsi que son utilisation dans le cadre de composants Métal/Oxyde/Semi-conducteur. Cette approche a été adaptée aux semi-conducteurs organiques et nous expliquerons quelles sont les limitations de ces interprétations. Nous proposerons alors l'interprétation de la mesure de spectroscopie d'admittance, non pas en terme de piégeage /dépiégeage de porteur de charge, mais en terme de relaxation diélectrique du semi-conducteur organique. Pour cela, les notions de polarisation, de fréquence de relaxation, de susceptibilité d'un matériau seront présentées. Enfin, nous justifierons cette approche sur les semi-conducteurs organiques et nous présenterons les outils d'analyses utilisés dans cette thèse.

Dans le troisième chapitre, nous avons voulu mettre l'accent sur les réalisations des structures étudiées et sur les conditions expérimentales de mesures. Nous présenterons dans un premier temps la procédure de fabrication du semi-conducteur organique principalement utilisée dans cette thèse ; le pentacène, puis sa caractérisation morphologique de surface obtenue par mesures AFM et les performances électriques de transistors organiques. Ces études permettent de vérifier la cristallinité et les propriétés électriques des films déposés. Dans un second temps, nous nous attarderons sur le protocole expérimental que nous avons mis en place pour la caractérisation électrique des jonctions Métal/Oxyde/Semi-conducteur/Métal (MOS) par spectroscopie d'admittance. Pour conclure ce chapitre, nous commenterons une réponse typique de jonctions MOS organiques qui présente trois comportements en fonction de la fréquence.

Dans le quatrième chapitre, nous proposerons une analyse de la relaxation diélectrique du pentacène. Pour cela, nous analyserons la réponse d'un échantillon présentant le comportement caractéristique observé. Dans un premier temps, nous identifierons, à basses fréquences ( $10^{-1}$  Hz – 10 Hz), un phénomène de diffusion d'ions à travers l'oxyde. Ce phénomène est modélisé par une équation de diffusion anormale. Dans un second temps, la relaxation diélectrique de l'oxyde et du semi-conducteur organique sera analysée aux fréquences supérieures (10 Hz –  $10^5$  Hz). Ces phénomènes sont dus à la présence de dipôles permanents et nous proposerons de les modéliser par des équations décrivant la relaxation de ces matériaux. Nous montrerons que ces trois contributions permettent de décrire l'ensemble des mesures sur toute la gamme de fréquences et que les paramètres extraits de ce modèle nous renseignent alors sur les propriétés électriques de la structure.

Dans le cinquième chapitre, nous appliquerons le modèle développé à un panel d'échantillons. Pour cela, nous présenterons dans un premier temps la routine que nous avons développée et qui nous permet de décrire l'ensemble des mesures dynamiques et d'extraire automatiquement les paramètres. Nous analyserons alors la variation de ces paramètres en fonction des différences technologiques des

composants réalisés. Cette étude met en évidence la présence de dipôles ainsi que leur influence sur la permittivité totale de la structure. Elle permet également d'obtenir le comportement électrostatique d'une structure MOS organique en s'affranchissant de l'influence des dipôles. Nous analyserons cette caractéristique électrostatique et nous montrerons que l'approche développée dans cette thèse peut être un outil de caractérisation électrique de semi-conducteur organique. Enfin, nous proposerons des sources possibles de la relaxation diélectrique dans le pentacène. Cette démarche sera également appliquée sur un autre semi-conducteur organique, le Poly-3-HexylThiophène. Enfin nous terminons par une conclusion générale et quelques perspectives.

Ce manuscrit comporte également une annexe qui présente toutes les mesures expérimentales utilisées ainsi que les résultats des modélisations effectuées.



# Chapitre I. Les semi-conducteurs organiques

Dans la première section de ce chapitre, nous introduisons brièvement l'électronique organique dans son contexte actuel et nous nous intéresserons particulièrement au développement des semi-conducteurs organiques. C'est pourquoi nous présenterons dans une deuxième section quelques rappels de la physique électronique d'un semi-conducteur idéal que nous étendrons ensuite aux semi-conducteurs organiques. Nous montrerons que les outils de caractérisations électriques de semi-conducteurs organiques peuvent être empruntés à ceux utilisés pour les semi-conducteurs inorganiques. Nous introduirons les notions d'état électronique, de mécanisme d'injection de charge entre un métal et un semi-conducteur ainsi que le principe de fonctionnement d'un transistor. A partir de ces notions nous montrerons les différences physiques importantes entre les semi-conducteurs idéaux et les semi-conducteurs organiques qui nous amènent à développer un outil de caractérisation électrique plus adapté aux spécifications des semi-conducteurs organiques. Pour cela, nous nous focaliserons sur le comportement électrostatique d'une jonction MOS. Cette structure est indispensable à la création d'un canal de porteurs de charges dans lequel le courant du transistor circule, c'est pourquoi son étude nous semble importante afin de mieux comprendre les phénomènes électriques présent dans les transistors organiques.

## I.1 L'électronique organique

Depuis les années 1950 (premier transistor en 1947), l'électronique est dominée par les matériaux semi-conducteurs inorganiques tels que le Silicium ou le Germanium. Les performances obtenues ont doublé tous les dix-huit mois confortant les prédictions de la célèbre loi de Moore [Moore1965]. Parallèlement, d'autres technologies ont commencé à apparaître offrant de nouvelles applications. Ces technologies s'intéressent aux matériaux dont les critères de performances ne sont plus indispensables mais dont certaines propriétés physiques (flexibilité, légèreté, facilité de manipulation) sont recherchées. L'industrie microélectronique s'intéresse alors à une autre classe de matériaux à base d'atomes de carbone répondant à ces exigences. C'est ainsi que de nouvelles applications apparaissent et que l'électronique organique est destinée à devenir un secteur industriel et commercial prometteur dans les années à venir. Selon IDTechEx<sup>1</sup>, le marché de l'électronique organique (au sens large du terme), passera de 9,46 milliards de dollars en 2012 à 63,28 milliards de dollars en 2022.

Ces matériaux ne sont pas nouveaux et de nombreuses études montrent leurs intérêts scientifiques depuis 1862. A cette époque, le Dr. H. Letheby a réussi à produire des pigments partiellement métalliques en traitant du sel d'aniline avec de l'acide sulfurique après l'avoir oxydé électriquement [Letheby1862]. Il faudra attendre un demi-siècle (1910) pour voir apparaître les premières études sur les semi-conducteurs organiques. C'est en 1960 que des travaux sur l'électroluminescence à partir de cristaux moléculaires ont été reportés par Pope *et al.* [Pope1963]. Et ce n'est qu'en 1977, quand

---

<sup>1</sup> <http://www.idtechex.com>

Chiang, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont décrit les propriétés électriques du polyacétylène dopé (prototype des polymères conjugués) [Chiang1977] que l'histoire de l'électronique organique a véritablement commencé.

Ces chercheurs ont présenté en 1982 un modèle mathématique décrivant les aspects semi-conducteurs des matériaux organiques à travers les concepts physiques (diagrammes de bande) des semi-conducteurs inorganiques [Etemad1982]. Ces travaux ont été récompensés par le prix Nobel de Chimie en 2000. Pendant les années 1980 – 1990, la communauté scientifique s'est efforcée de synthétiser et d'analyser de nouvelles molécules notamment solubles dans l'eau. Par exemple, le PEDOT : PSS (mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS)) est actuellement un composé largement utilisé dans l'électronique organique. Dans la même période, plusieurs exemples de fabrications et d'études de composants organiques tels que le transistor à effet de champ [Ebisawa1983] [Peng1990], les diodes électroluminescentes [Tang1987], et les cellules photovoltaïques [Weinberger1982] ont fait émerger l'expression « électronique organique ». Celle-ci qualifie donc les composants dans lesquels les matériaux actifs sont des composés organiques et marque la différence avec l'électronique « classique » ou « traditionnelle » basée sur des semi-conducteurs inorganiques.

Durant ces dix dernières années, des progrès considérables ont été apportés à la synthèse de nouvelles molécules et aux techniques de fabrications. Ces efforts ont permis de concrétiser de nouveaux produits possédant des propriétés mécaniques intéressantes et ouvrant le champ à de nombreuses applications (circuits logiques [Gelinck2010], cellules photovoltaïques [Wright2012] [Shirota2000], écrans OLED [Kalyani2012] [Prache2001], capteurs RFID [Kelley2004], [Park2012]).

### **I.1.1 Les applications**

Tout comme les matériaux « classiques », les matériaux organiques sont électriquement actifs et peuvent être utilisés comme conducteurs, semi-conducteurs ou isolants. On retrouve ces trois propriétés dans tous composants électroniques. Un des avantages principal par rapport aux matériaux inorganiques réside dans la possibilité d'être fabriqué sur support flexible, ouvrant des perspectives de développement industriel.

Les principaux vecteurs de développement actuel de cette électronique sont le photovoltaïque (OPV), les écrans (OLED) et les transistors dans les circuits logiques (pour des applications RFID). Ces composants peuvent être intégrés à des secteurs industriels tels que la santé, l'éclairage, l'emballage... Quelques exemples d'applications vont être développés ci-après.

#### Le photovoltaïque souple

Le photovoltaïque souple est un vecteur de développement (industriel, recherche) important en électronique organique. Ces matériaux permettraient de fabriquer des panneaux solaires de grandes tailles, à moindre coût et la flexibilité permettrait de les intégrer facilement sur des supports mobiles (voitures, bateaux...). De plus, son développement s'inscrit dans la recherche de production d'énergie

renouvelable. Un exemple de panneau solaire photovoltaïque souple ainsi qu'un schéma de principe de fonctionnement d'une cellule sont présentés sur la figure I-1.

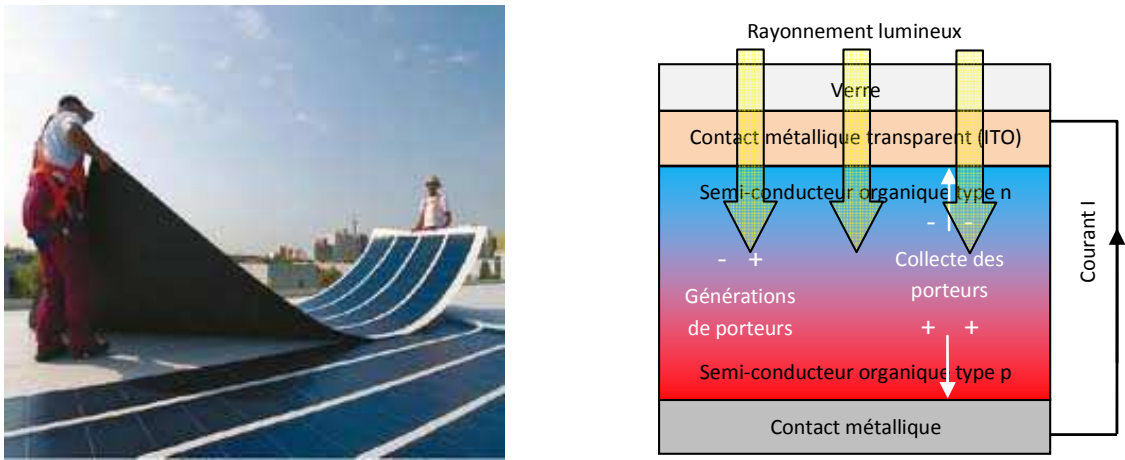


figure I-1 : Exemple de panneau solaire photovoltaïque souple (composé de silicium amorphe) et schéma d'une vue de coupe d'une cellule photovoltaïque. Un rayonnement lumineux est converti en porteurs de charges (électrons et trous) qui se déplacent sous l'action d'un champ électrique et sont collectés par les électrodes créant ainsi un courant.

Le photovoltaïque organique souple est encore au stade de la recherche expérimentale. Un rendement de 10% a été obtenu par Mitsubishi Chemical Corporation en février 2012 [Green2012]. Les efficacités des différents systèmes inorganiques et organiques obtenues en laboratoire sont résumées sur le tableau I-1.

	2001	2006	2012
Cellules organiques	4%	5%	10%
Technologie silicium film mince	18%	19%	20%
Cellules silicium cristallines	22%	23%	23%
Multi-jonctions	34%	40%	43%

tableau I-1: Historique de l'efficacité de conversion photovoltaïque de différentes technologies obtenues en laboratoire d'après National Renewable Energy Laboratory<sup>2</sup>.

Actuellement, les meilleures performances des cellules organiques ne sont obtenues que sur une petite surface (1cm<sup>2</sup>) [Zheng2012]. Ce tableau met en évidence les progrès effectués ces 10 dernières

<sup>2</sup> National Renewable Energy Laboratory <http://www.nrel.gov/>.

années sur l'efficacité de conversion énergétique d'une cellule photovoltaïque organique. Il présente aussi l'écart important entre différentes technologies et place le photovoltaïque organique loin derrière les multi-jonctions. Cependant, quelques produits commencent à être commercialisés en vue de recharger par exemple des appareils portables<sup>3</sup>.

### Les écrans et éclairages souples

Les écrans et éclairages à base d'OLED profitent des mêmes avantages que les panneaux photovoltaïques souples. Ils peuvent être fabriqués sur de grandes surfaces, à moindre coût et leur flexibilité offrent toute une gamme de nouvelles applications. Un exemple d'écran flexible et le principe de fonctionnement de cette technologie sont présentés sur la figure I-2.

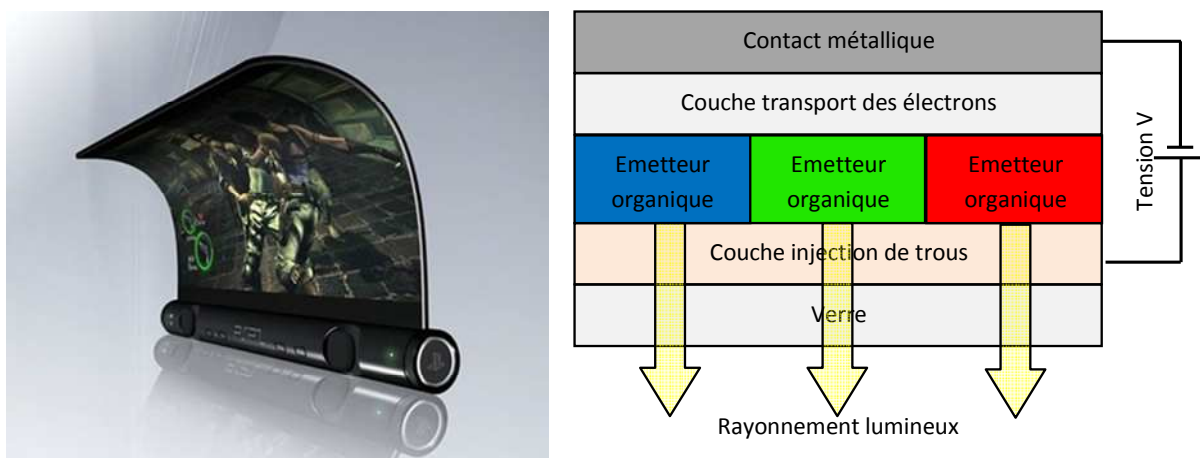


figure I-2 : Exemple d'écran flexible et schéma d'une vue de coupe d'une diode électroluminescente. Une tension appliquée aux électrodes injecte des charges dans les émetteurs (semi-conducteur) organiques. Les charges injectées se combinent et créent un photon lumineux. La longueur d'onde du photon (couleur de la lumière) est modulée par la tension et la nature du matériau.

Les écrans flexibles pourraient s'enrouler (comme un journal) pour l'insérer dans une poche par exemple. Des écrans TV sont déjà commercialisés en technologie OLED mais c'est surtout l'attrait pour la flexibilité et leur résistance qui motivent les industriels ; par exemple, Samsung a annoncé le 10 avril 2012 la toute première commercialisation d'un écran flexible : le Samsung Youm.

Une autre application en fort développement est l'éclairage OLED. En effet, il est possible d'intégrer des cellules lumineuses dans des systèmes souples offrant de nouvelles perspectives d'architecture et de design. Actuellement, le principal défaut est leur durée de vie plus faible que les composants LED, mais les recherches tendent à améliorer ces performances [Matsueda2008a].

<sup>3</sup> [www.wattcube.com](http://www.wattcube.com).



### Les applications transistors

Les transistors sont la base de toute fonction logique, et par conséquent au cœur de « l'intelligence artificielle » [Gelinck2010]. Ils peuvent aussi être utilisés comme capteurs chimiques [Sokolov2009], gazeux [Mabeck2006] [Roberts2008], mécaniques [**Unsupported source type (Patent) for source US7894644.**]. D'un point de vue commercial, une attention particulière est portée au développement d'étiquettes RFID organiques [**Unsupported source type (Misc) for source Cien2011.**] qui pourraient réduire considérablement le prix des étiquettes en silicium actuel et, à plus long terme, remplacer le code barre.

Ces composants permettent d'étudier les problématiques liées aux interactions entre les trois matériaux essentiels : l'isolant, le conducteur et le semi-conducteur. Un exemple de transistor souple et transparent ainsi qu'un schéma en vue de coupe sont présentés sur la figure I-3.

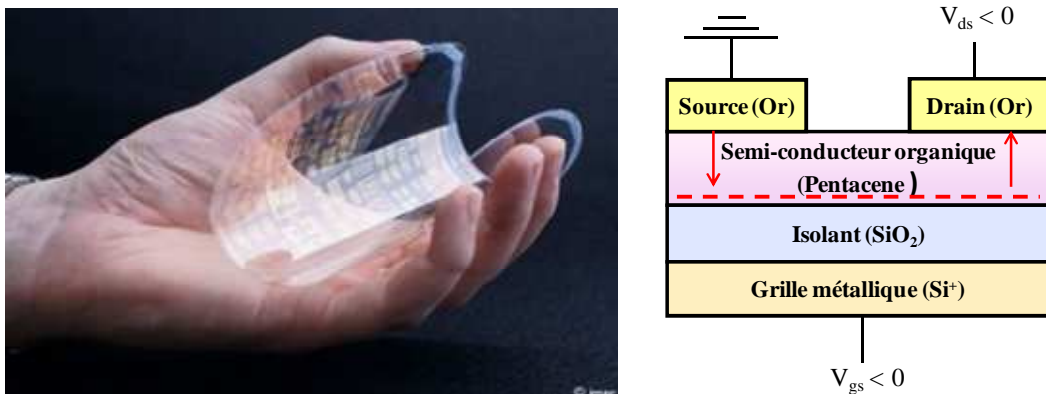


figure I-3 : Exemple de transistor organique souple et schéma en coupe d'un transistor. Un potentiel appliqué sur la grille crée un canal de porteur de charge. Une différence de potentiel entre la source et le drain crée un courant. Ce courant est modulé par les différents potentiels appliqués aux trois électrodes.

Des circuits souples composés de transistors silicium ont été étudiés [Dodabalapur1996] [Hsu2002] mais ce semi-conducteur est limité principalement par son procédé de fabrication à haute température et sa rigidité. Une solution envisagée est l'utilisation de semi-conducteurs organiques souples, mais les contraintes mécaniques appliquées au transistor induisent des déformations structurelles affectant les performances électriques (augmentation de la tension de seuil et baisse de la mobilité lorsque la contrainte augmente) [Kim2012]. Afin de limiter cela, les études s'orientent vers une solution technologique où l'idée serait de placer le canal de conduction du semi-conducteur dans un plan neutre où la contrainte est minimale. Des efforts de compréhension des phénomènes physiques liés à la technologie de réalisation sont encore nécessaires.

### Les procédés de fabrication

Au-delà de leur attrait pour la souplesse et robustesse, les matériaux organiques présentent un énorme avantage pour l'industrie de l'électronique. En effet, les nombreux procédés de fabrication et

les dépôts par voie soluble permettraient d'obtenir des composants à bas coût et sur de grandes surfaces. Nous résumons ici uniquement les procédés ayant un fort intérêt industriel, à savoir les techniques d'impressions. Il n'existe pas de procédés standards. Quelques exemples schématisés sont présentés dans le tableau I-2.

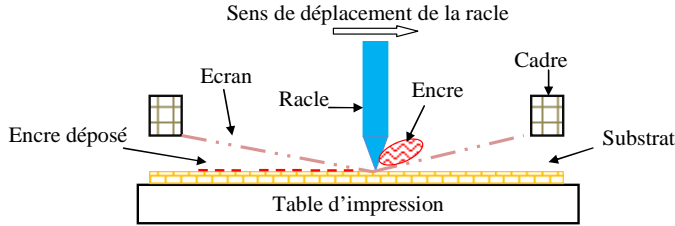
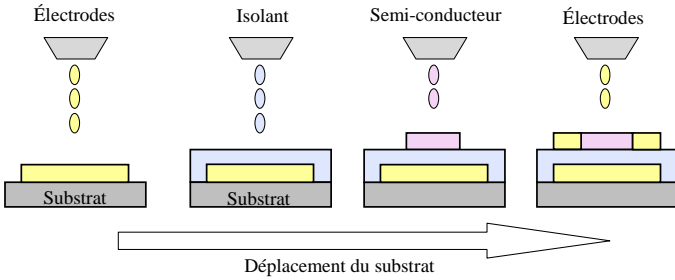
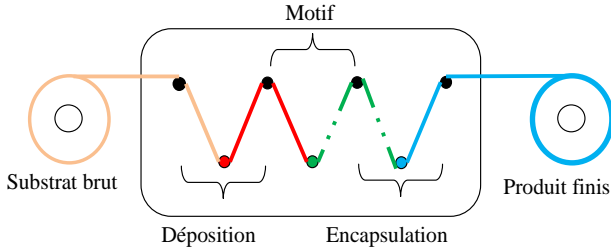
Procédé de fabrication	Schéma de principe de fonctionnement	Particularités
<p>Sérigraphie [Blayo2007]</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• bonne répétitivité</li> <li>• procédé lent</li> <li>• faible résolution</li> </ul>
<p>Jet de matière [Lee2008] [Lim2008].</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• précis</li> <li>• petites gouttes déposées</li> <li>• applications aux nanotechnologies</li> </ul>
<p>Roll to roll [Schwartz, 2006] [Voigt2012]</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Production sur de grandes surfaces à bas coût</li> </ul>

tableau I-2: Exemples de procédés d'impressions ayant un attrait industriel.

### I.1.2 Les verrous technologiques

Les matériaux organiques sont beaucoup moins performants que le silicium cristallin [Dong2010], mais les travaux actuels pourraient permettre d'atteindre des performances suffisantes pour obtenir des applications commercialisables [Brütting, 2006]. Par exemple, une mobilité de trous de  $5.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a été obtenue pour le pentacène [Lee2006]. Cette valeur est légèrement supérieure au silicium amorphe ( $\sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) mais nettement inférieure à la mobilité de trous dans le silicium

cristallin ( $\sim 450 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Dans les semi-conducteurs organiques  $\pi$ -conjugués étudiés dans cette thèse les performances électriques dépendent des conditions, de la technique de dépôts, des solvants utilisés et de la qualité des interfaces. Des progrès doivent encore être réalisés dans ce domaine en terme de traitements de surface et de techniques de dépôt afin d'optimiser les performances des composants. De plus, les matériaux organiques sont particulièrement sensibles à l'environnement (eau, températures élevées) ce qui implique de les encapsuler. Un facteur limitant le transport de charges électriques est lié aux faibles organisations des molécules [Coropceanu2007]. Un effort soutenu de la compréhension du transport de charges électriques dans ces matériaux est encore nécessaire. Cela permettrait de mieux interpréter les phénomènes physiques présents et proposer des solutions afin d'améliorer la mobilité des porteurs de charges. Le travail de cette thèse s'inscrit directement dans cet effort commun. Nous étudions le comportement du semi-conducteur organique sous l'action d'un champ électrique et traiterons spécifiquement de jonctions Métal/Oxyde/Semi-conducteur organique/Métal. Cette jonction a largement été utilisée pour le développement de la technologie à base de silicium.

## **I.2 Rappels des notions d'électroniques des semi-conducteurs dans le cas idéal**

Parmi les trois types de matériaux organiques présents dans les composants électroniques, le travail de cette thèse s'intéresse tout particulièrement aux semi-conducteurs. Dans ce cadre, quelques notions physiques fondamentales des semi-conducteurs inorganiques seront présentées dans le cas idéal, c'est dire sans pièges. Le but n'étant pas de détailler tous les phénomènes physiques présents mais juste de rappeler quelques outils couramment utilisés pour leurs caractérisations électriques.

Dans un premier temps, l'état électronique particulier de ces matériaux sera présenté puis nous expliquerons les origines possibles des charges électriques. Dans un second temps, le fonctionnement d'un transistor sera brièvement expliqué. Enfin, nous nous attarderons sur l'extraction du comportement électrostatique d'une jonction MOS responsable des modes de fonctionnement du transistor et point central de notre étude.

### **I.2.1 Les états électroniques dans les semi-conducteurs**

D'un point de vue général, le semi-conducteur est un matériau dont les propriétés électriques sont proches de l'isolant mais sa résistivité varie en fonction du champ électrique et de la température.

Dans les semi-conducteurs minéraux, le comportement électrique est modélisé à partir de la théorie des bandes d'énergies. Ces matériaux étant cristallins et parfaitement organisés, les atomes sont « rangés » aux nœuds d'un réseau périodique. On distingue quatre familles de solides cristallisés : les cristaux ioniques, les cristaux covalents, les métaux et les cristaux moléculaires. Les électrons périphériques au noyau sont associés comme des particules quasi-libres qui vont pouvoir participer à la conduction.

Les semi-conducteurs « classiques » (Si, Ge) sont des cristaux covalents et appartiennent à la colonne IV du tableau périodique des éléments (également appelé table de Mendeleïev). Tous les cristaux covalents de la colonne IV ont quatre électrons périphériques qu'ils mettent en commun avec quatre voisins. Cette énergie de liaison est importante dans le diamant (à base de carbone), ce qui en fait un isolant ; elle est nulle dans l'étain, ce qui en fait un conducteur. Dans le Silicium et le Germanium cette énergie a une valeur intermédiaire.

Les propriétés électriques d'un matériau dépendent donc des énergies de liaison entre les atomes. La conduction électrique correspond au déplacement des électrons entre ces bandes d'énergie. Sous l'action d'un champ électrique, l'électron acquiert une énergie suffisante qui lui permettra d'atteindre, un niveau énergétique plus élevé. Cette notion de bandes correspond aux niveaux énergétiques que peut prendre l'électron à l'intérieur d'un solide. Une représentation des trois matériaux électriquement actifs est schématisée sur la figure I-4.

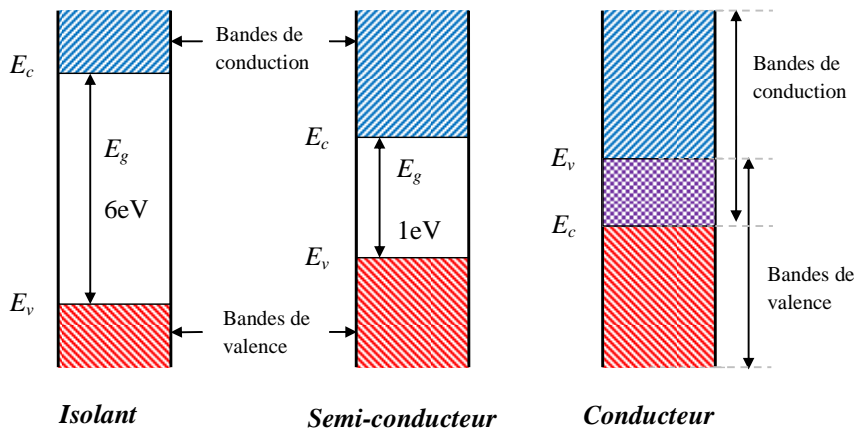


figure I-4 : Représentation des bandes d'énergies des trois matériaux électriquement actifs. Un matériau isolant présente une bande interdite  $E_g$  importante. Un matériau conducteur présente une bande interdite nulle. Un semi-conducteur se place entre ces deux cas.

Dans les semi-conducteurs inorganiques, la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie  $E$  par un électron, à la température  $T$  est décrit par la fonction de distribution  $f(E)$ , nommée fonction de Fermi-Dirac [Sze & Kwok, 2007]. La température joue un rôle déterminant puisqu'elle ajoute de l'énergie à la charge électrique par vibration thermique et modifie donc la fonction de distribution  $f(E)$ .

A l'équilibre thermodynamique, les densités totales d'électrons  $n$  dans la bande de conduction et de trous  $p$  dans la bande de valence sont données par le produit de la fonction de distribution  $f_n(E)$  ou  $f_p(E)$  par la densité d'états d'énergie  $N_c(E)$  ou  $N_v(E)$ . Le calcul représenté par l'équation (I-1) détermine le nombre de charges positives dans le semi-conducteur.

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) f_p(E) dE \quad (I-1)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur parfaitement cristallin, les densités d'états  $N_c(E)$  de la bande de conduction et  $N_v(E)$  de la bande de valence sont proportionnelles aux masses effectives des électrons ( $m_c$ ) et des trous ( $m_v$ ) et augmentent en fonction de  $\sqrt{E}$ .

Les densités de porteurs dans les bandes permises, les distributions des niveaux d'énergie et la fonction de Fermi sont représentées sur la figure I-5.

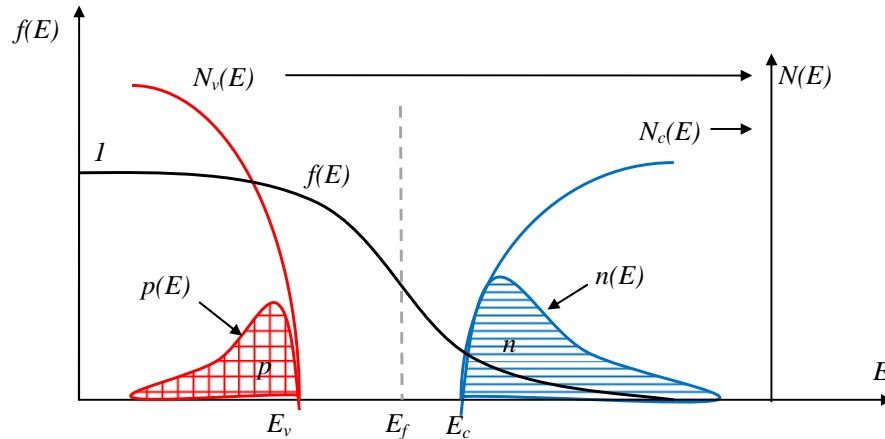


figure I-5 : Densités de porteurs  $p$  et  $n$  dans les bandes permises. Les surfaces hachurées représentent les intégrales.  $N_v(E)$  et  $N_c(E)$  sont les distributions des niveaux d'énergie.  $E_v$  correspond à la bande de valence et  $E_c$  à la bande de conduction.  $F(E)$  est la fonction de Fermi.

La position du niveau de Fermi est définie lorsque la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie est égale à  $1/2$ , soit  $f(E_f) = 1/2$ . Dans un semi-conducteur intrinsèque, la position du niveau de Fermi est généralement au milieu de la bande interdite. Une modification de la densité de porteurs de charges par addition volontaire d'impuretés en augmentant le nombre d'électrons (dopage n) ou le nombre de trous (dopage p) déplace cette position d'équilibre [Sze & Kwok, 2007]. Il est souvent utile de définir la position du niveau de Fermi par sa distance au niveau de Fermi intrinsèque  $E_{Fi}$  du matériau soit  $e\phi_{Fi} = E_f - E_{Fi}$ . Si  $e\phi_{Fi}$  est positif, le semi-conducteur est dopé de type n, si  $e\phi_{Fi}$  est négatif le semi-conducteur est dopé de type p.

## I.2.2 Le mécanisme d'injection de charges dans un semi-conducteur idéal

Dans notre étude le semi-conducteur est en contact avec une électrode métallique. Nous allons définir ici le mécanisme d'injection de charges qui caractérise cette interface et conditionne les propriétés électriques du semi-conducteur donc les performances d'un transistor.

Afin d'expliquer le principe de ce phénomène, nous présentons tout d'abord les niveaux d'énergies d'une jonction Métal / Semi-conducteur (type p) sans polarisation. La structure de bandes au voisinage de l'interface est conditionnée par la différence entre le travail de sortie du métal noté  $q\Phi_m$  et l'affinité électronique du semi-conducteur, noté  $q\chi_e$  (avec  $q$  la charge élémentaire).

Dans la mesure où le travail de sortie du métal ( $\Phi_m$ ) est égal au travail de sortie du semi-conducteur ( $\Phi_s$ ), on dit que le système est en régime de bandes plates. Dans le cas où les travaux de sorties des deux matériaux sont différents, le système se stabilise à un régime d'équilibre défini par l'alignement des niveaux de Fermi. Les diagrammes énergétiques d'un semi-conducteur de type p, sans polarisation, en fonction de la différence des travaux de sortie sont représentés sur la figure I-6.

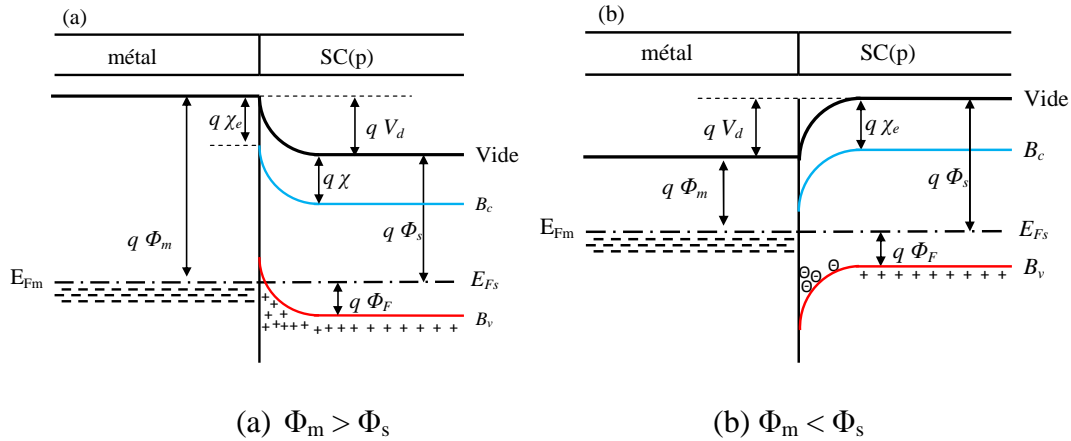


figure I-6 : Contact métal/semi-conducteur (type p) à l'équilibre thermodynamique avec (a)  $\Phi_m > \Phi_s$  et (b)  $\Phi_m < \Phi_s$ . Dans le cas (a) une accumulation de charge se crée à l'interface, dans le cas (b) une zone de déplétion est créée à l'interface. Le transfert de charges d'un matériau à l'autre dépend de cette interface.

Pour  $\Phi_m > \Phi_s$  (figure I-6 (a)) les électrons diffusent du semi-conducteur vers le métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Il apparaît une zone de charge d'espace positive dans le semi-conducteur. Cette zone de charge d'espace est accompagnée d'une courbure vers le haut de la bande de valence et de la bande de conduction qui se traduit par une accumulation de trous. Inversement, pour  $\Phi_m < \Phi_s$  (figure I-6 (b)), les électrons passent du métal dans le semi-conducteur. Il apparaît un déficit d'électrons à la surface du métal et une zone de déplétion est créée dans le semi-conducteur.

Dans ce type de mécanisme l'objectif est de réduire au maximum la hauteur de barrière d'énergie entre le métal et le semi-conducteur afin de minimiser la zone de charge d'espace. Cette barrière revient à aligner le dernier niveau occupé par les porteurs de charges (Niveau de Fermi) dans le métal à la bande de valence pour l'injection de trous et la bande de conduction pour l'injection d'électrons. L'effet d'un potentiel sur le métal aura pour conséquence de perturber cet équilibre et de forcer l'injection de charges dans le semi-conducteur [Fong2009].

A l'équilibre thermodynamique, si la tension de polarisation du semi-conducteur est positive, les bandes sont abaissées et la barrière de potentiel que doivent franchir les trous pour passer dans le métal est réduite ; le courant circule librement, on dit alors que la structure est « passante ». Inversement, si la tension semi-conducteur/métal est négative, les bandes de conduction et de valence s'élèvent et la courbure de bande augmente. La barrière de potentiel est amplifiée, le courant ne circule pas ; la structure est polarisée en inverse [Sze & Kwok, 2007]. Dans cette représentation, nous ignorons la présence éventuelle d'états d'interfaces qui peuvent jouer un rôle important si les niveaux

d'énergies associés sont situés dans le gap du semi-conducteur. Il en résulterait une charge d'espace supplémentaire localisée à la surface même du semi-conducteur. Cet aspect sera développé dans la section I.4.

### I.2.3 Le principe physique du transistor

L'étude de jonctions Métal/Isolant/Semi-conducteur (MOS) est le point central de cette thèse. Cette jonction créée par effet électrostatique un canal de porteur de charges à l'interface oxyde / semi-conducteur nécessaires aux déplacements de charges électriques, elle est donc un élément important dans la compréhension des phénomènes électrostatiques du composant. Dans cette section, nous présenterons brièvement le fonctionnement d'un transistor puis nous étudierons plus précisément le comportement d'une jonction MOS sous polarisation.

Il existe plusieurs architectures de transistor ; nous ne présenterons ici que les *bottom contact, top electrode* car l'essentiel est d'expliquer son fonctionnement et montrer l'importance de la jonction MOS. Ce type de transistor est représenté en 3D et en vue de coupe sur la figure I-7 :

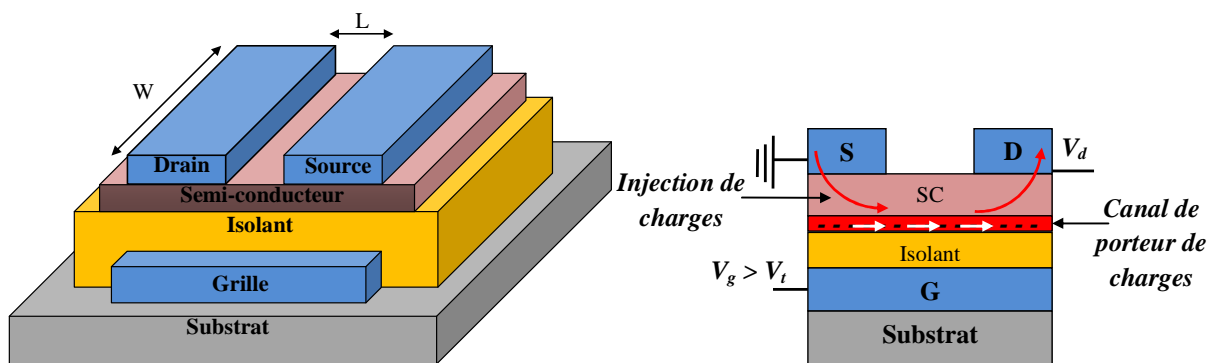


figure I-7 : Représentation d'un transistor à effet de champ (qui peut être étendu aux transistors organiques) et son principe de fonctionnement.

Les paramètres géométriques sont L à la longueur du canal et W la largeur du canal. La Grille métallique est isolée du semi-conducteur par un oxyde. La Source est prise comme référence de potentiel. En absence de potentiel, il n'y a pas de création de canal, le transistor est bloqué. Lorsque la polarisation de la grille ( $V_g$ ) augmente, des charges libres sont attirées vers l'interface grâce au champ électrostatique. Lorsque  $V_g$  est supérieur à la tension de seuil, on considère qu'un canal de porteurs de charges est créé à l'interface entre l'oxyde et le semi-conducteur. Sous une différence de potentiel entre la Source et le Drain ces charges peuvent alors circuler.

La tension appliquée sur la Grille module la quantité de charges à l'interface et donc le courant entre la Source et Drain. Pour une tension de drain faible, le courant est proportionnel à  $V_d$ . C'est le régime linéaire. En augmentant  $V_d$ , le courant  $I_d$  varie de façon quadratique jusqu'à la saturation. Lorsque  $V_d$  atteint la tension de saturation ( $V_{dsat}$ ) le canal se pince et le courant sature. C'est le régime de saturation. Ces différents régimes de fonctionnement sont représentés sur la figure I-8.

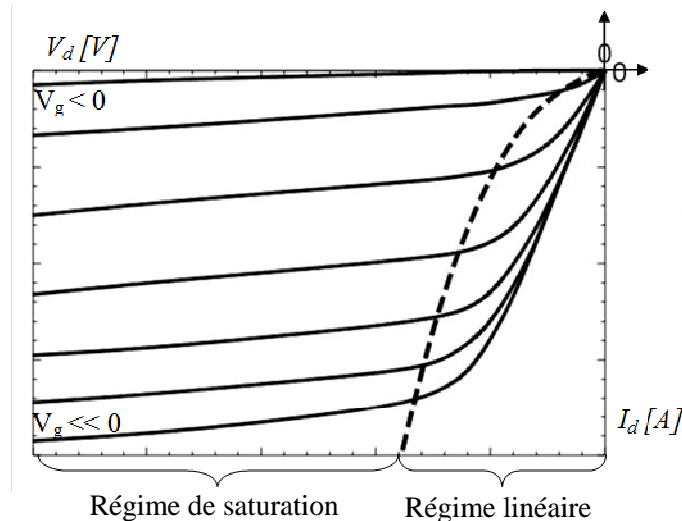


figure I-8 : Caractéristique idéale  $I_d(V_d)$ , pour différentes tensions  $V_g$  négatives d'un transistor MOS à effet de champ (canal p). La courbe en pointillés représente le courant en fonction de la tension de Grille  $V_g$  pour  $V_d$  en régime linéaire.

Les deux régimes de fonctionnement du transistor (linéaire et saturation) sont couramment décrits dans la littérature par des équations simplifiées [Sze & Kwok, 2007]. Ces approximations ont été établies dans le cas d'un transistor MOS à effet de champ avec un semi-conducteur « parfait » dans lequel les porteurs de charge ont une mobilité constante.

Il y a donc deux expressions traduisant respectivement le régime linéaire et le régime de saturation. Dans la gamme des faibles valeurs de  $V_d$ , le régime linéaire du courant est décrit par l'équation (I-2).

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_{ox} (V_g - V_t) V_d \quad (I-2)$$

Avec  $V_t$  correspondant à la tension de seuil du transistor.  $W$  et  $L$  sont les paramètres géométriques définis sur la figure I-7.  $\mu$  est la mobilité des porteurs (en  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ),  $V_g$  et  $V_d$  sont les potentiels appliqués aux électrodes de grille et de drain respectivement.

Quand la tension  $V_d$  augmente au-delà du régime linéaire, le courant de saturation est décrit par l'équation suivante :

$$I_{dsat} \approx \frac{W}{2L} \mu C_{ox} (V_g - V_t)^2 \quad (I-3)$$

On utilise cette dernière équation pour calculer la mobilité  $\mu$  et la tension de seuil  $V_t$  directement à partir d'une mesure  $I_d(V_g)$ . Le courant dans un transistor est directement lié à la formation d'un canal de conduction à l'interface entre l'oxyde et le semi-conducteur.



## I.2.4 L'électrostatique d'une structure MOS idéal

Le phénomène électrostatique d'une structure MOS conditionne la création d'un canal de porteur de charge dans lequel le courant peut circuler. C'est ce phénomène que nous analyserons dans cette thèse. C'est pourquoi nous présentons le comportement électrostatique d'une jonction MOS dans le cas idéal.

Comme nous l'avons montré sur la figure I-6 à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi des matériaux en contacts s'alignent. Ce phénomène est bien sûr présent lorsque l'intervalle entre le métal et le semi-conducteur est rempli par un isolant. Dans ce cas, le diagramme énergétique est représenté sur la figure I-9 pour un semi-conducteur de type p en fonction de la polarisation.

La hauteur de barrière entre le métal et le semi-conducteur s'étend en partie dans le semi-conducteur et en partie dans l'isolant. La forme de la barrière dans le semi-conducteur est fonction de la distribution de la charge d'espace. Dans l'isolant supposé parfait, l'absence de charges entraîne  $d^2V/dx^2=0$  et par suite une variation linéaire de  $V$ .

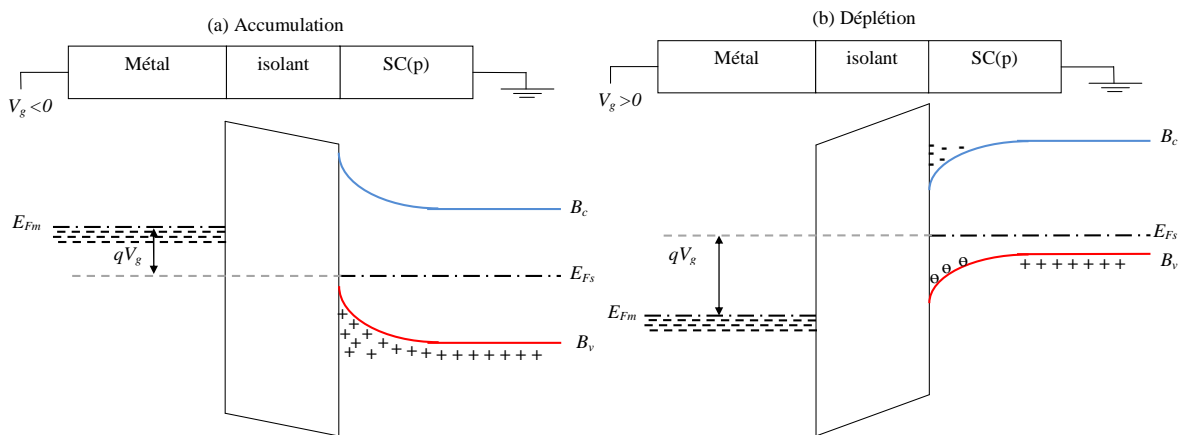


figure I-9 : Structure MOS à l'équilibre thermodynamique sous polarisation

Le gradient de potentiel entre le métal et le semi-conducteur a deux origines. D'une part la différence des travaux de sortie, et d'autre part de la différence de potentiel résultant de la polarisation du métal. Sous l'action de la polarisation la structure évolue d'un régime d'accumulation à un régime de déplétion en passant par le régime de bandes plates.

La courbure des bandes dans le semi-conducteur représente la variation de l'énergie potentielle  $qV$  des électrons, c'est-à-dire, au signe près la variation du potentiel. Ce potentiel varie de  $V=0$  dans la région neutre du semi-conducteur à  $V=V_s$  à l'interface isolant/semi-conducteur. On appellera  $V_s$  le potentiel de surface. Nous remarquons que même sous polarisation, le niveau de Fermi reste constant dans tout le semi-conducteur, traduisant l'absence de courant résultant de la présence de l'isolant.

La densité totale de charges développées dans le semi-conducteur est obtenue en intégrant l'équation (I-4), dite équation de Poisson:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \quad (I-4)$$

Où  $\epsilon_s$  représente la constante diélectrique du semi-conducteur et  $\rho(x)$  décrit la répartition de charges dans le semi-conducteur. Le détail du calcul de la résolution de cette équation est bien connu [Sze & Kwok, 2007] c'est pourquoi nous ne la développerons pas ici, mais nous rappellerons simplement que la capacité totale de la structure est donnée par l'équation :

$$C_{sc} = -\frac{d Q_{sc}(V_s)}{dV_s} \quad (I-5)$$

Avec  $Q_{sc}(V_s)$  la quantité de charges dans la structure et  $V_s$  le potentiel de surface.

Le principal problème de ce calcul est de déterminer la variation du potentiel de surface  $V_s$  en fonction de la polarisation. Or d'après la conservation des potentiels ce calcul revient à résoudre l'équation (I-6) :

$$V_g - V_{fb} - V_s + \frac{Q_{sc}(V_s)}{C_{ox}} = 0 \quad (I-6)$$

Avec  $V_g$  le potentiel appliqué  $V_{fb}$  la tension de bandes plates et  $C_{ox}$  la capacité de l'oxyde. Ce calcul ne peut être résolu que de façon analytique et différentes procédures ont été proposées [Berglund1966] [Bernardini, 2004].

Un exemple de variation obtenue avec une résolution numérique [Bernardini, 2004] est présenté sur la figure I-10 :

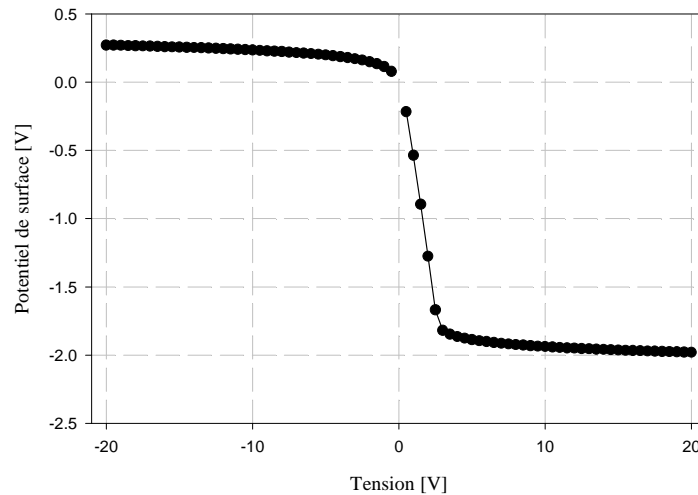


figure I-10 : Evolution du potentiel de surface en fonction de la polarisation du métal pour un semi-conducteur dopé p sans pièges.

Nous remarquons les deux régimes de fonctionnement. Lorsque la tension est négative, le potentiel de surface est positif, c'est le régime d'accumulation. Inversement, lorsque la tension est positive, le potentiel de surface est négatif ce qui correspond au régime de déplétion. Le potentiel de surface est directement relié aux charges présentes à l'interface et est représentatif du phénomène électrostatique dans une jonction MOS.

### I.2.5 Le cas non idéal

Ces quelques rappels physiques présentent certaines caractéristiques d'un semi-conducteur cristallin aussi bien au niveau de sa structure de bande qu'à l'application dans un transistor. Cette section présente le cas d'un semi-conducteur et d'une jonction dans le cas idéal. Or, même dans ces matériaux nous rencontrons rarement des conditions idéales et des défauts sont présents dans la structure modifiant le réseau cristallin et donc les niveaux d'énergie. Par exemple une rupture de la périodicité du réseau peut entraîner des liaisons pendantes et donc des états électroniques dans la bande interdite. A cela, on peut aussi ajouter la présence d'atomes étrangers à l'interface du semi-conducteur pouvant entraîner, ici aussi, des états électroniques d'interfaces différents de ceux de chacun des matériaux. Ces défauts peuvent devenir des pièges de porteurs de charges et jouent un rôle important sur la courbure de bandes [Sze & Kwok, 2007]. Par exemple, dans le cas d'un mécanisme d'injection, il se peut que le métal se mette en équilibre avec les états d'interface. En d'autres termes, la zone de déplétion du semi-conducteur n'est plus affectée par le métal mais par les défauts induits à l'interface. Ces pièges sont généralement caractérisés par spectroscopie d'admittance en régime de déplétion.

Afin de prendre en compte ces états d'interface dans la modélisation de l'électrostatique d'une jonction MOS plusieurs approches ont été proposées sur silicium [Nicollian & Brews, 2003]. Ces modèles sont basés sur une distribution de pièges localisés dans la bande interdite et décrivent le

comportement du courant, ils permettent une caractérisation rapide de transistors et une vision générale des phénomènes physiques présents dans les semi-conducteurs.

### I.3 Notions d'électronique des semi-conducteurs organiques

Cette section a pour objectif de marquer les différences entre l'électronique organique et les notions d'électronique « fondamentales » présentées précédemment. Certains phénomènes présentés dans la section précédente sont toujours utilisés dans la caractérisation des semi-conducteurs organiques. En effet, les comportements des transistors présentent les mêmes caractéristiques électriques mais avec généralement des tensions de fonctionnement plus élevées et une mobilité moins importante. Cependant, certaines notions doivent être adaptées aux semi-conducteurs organiques. Dans un premier temps, nous rappellerons la notion de diagrammes de bandes d'énergies particulier des semi-conducteurs organiques. Celui-ci se rapproche de certaines propriétés présentées dans le paragraphe précédent. Ensuite, nous expliquerons l'influence des charges dans la structure moléculaire qui engendre un mode de transport différent. Enfin, nous présenterons les adaptations utilisées dans la description d'une jonction MOS dans le cas des semi-conducteurs organiques.

#### I.3.1 Les états électroniques dans les semi-conducteurs organiques

Nous venons de montrer le caractère semi-conducteur des cristaux covalents. Cette propriété est aussi présente dans les cristaux moléculaires. Comme leur nom l'indique, ils sont bâtis sur une unité de base qui n'est plus l'atome mais la molécule. Dans notre étude, nous traiterons des films polycristallins présentant des propriétés semi-conductrices. Ces films peuvent être constitués, comme nous allons le décrire ci-dessous, de petites molécules ou de polymères.

##### Les petites molécules

Les petites molécules sont des monomères qui peuvent se déposer, soit par évaporation sous vide [Siegrist2001], soit à partir de précurseurs solubles [Campbell1962]. Théoriquement, ces petites molécules possèdent l'avantage de pouvoir s'ordonner naturellement améliorant ainsi les performances des composants [Wang2008]. La figure I-11 présente la structure du pentacène et du sexithiophène, deux exemples de molécules utilisées en électronique organique comme semi-conducteur.

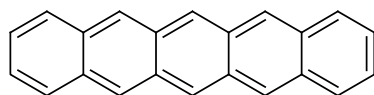
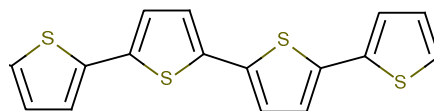


figure I-11 : (a) Molécule de pentacène



(b) Molécule de  $\alpha$ -Sexithiophène

Dans de cette thèse, nous travaillons avec le pentacène, largement étudié dans le développement des transistors organiques [Gu2005] [Cheng2007] [Fiebig2010]. Ces caractéristiques seront développées dans la section III.2.

## Les polymères

Les polymères sont des molécules de masse moléculaire élevée et constituées de monomères (identiques ou différents) unis les uns aux autres par des liaisons covalentes. Ces molécules ont un poids moléculaire élevé et les forces de cohésions intermoléculaires sont extrêmement importantes. En revanche, les liaisons entre molécules sont plus faibles (liaison de type Van Der Waals). A haute température ( $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ) le polymère se dégrade et se décompose en ses monomères, donc celui-ci n'existe pas en phase gazeuse. Les procédés de fabrications se font donc par voie soluble (spin coating, sérigraphie..). La figure I-12 présente deux monomères de polythiophene et poly(phénylènevinylène) communément utilisés :

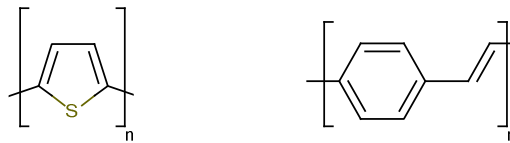


figure I-12 : (a) Elément de Polythiophene. (b) Elément de poly(phénylènevinylène) (PPV)

Il existe différents types de solides polymères qui sont définis en fonction de leur degré de cristallinité [Fichou2000]. Le degré de cristallinité est le rapport entre le volume cristallin et le volume complet. Ce ratio varie donc de 0 (complètement amorphe) à 1 (complètement cristallin). Cependant, les chaînes moléculaires sont si importantes et emmêlées que les films de polymères ne sont jamais complètement cristallins. Trois types de solides polymères peuvent être distingués :

- Polymères fortement cristallins (cristallinité  $> 0,9$ ) : dans ce cas les chaînes polymères sont rangées en forme lamellaire.
- Polymères semi-cristallins ( $0,3 < \text{cristallinité} < 0,9$ ) : ces polymères présentent une région cristalline dans laquelle les molécules sont soigneusement rangées. Ces régions sont entourées de zones amorphes où les molécules sont orientées aléatoirement et complètement emmêlées. Ces matériaux sont aussi appelés solides poly cristallins.
- Polymères amorphes (cristallinité  $< 0,3$ ) : les molécules de ces matériaux sont enroulées aléatoirement et enchevêtrées.

Le degré de cristallinité est actuellement un des verrous technologiques les plus travaillés car les performances électriques sont directement liées à l'organisation des molécules [Fichou2000] [Wang2008].

Ces deux classes de matériaux (petites molécules et polymères) ont un point commun : l'origine du caractère semi-conducteur. Ce caractère est dû à la présence d'un système dit «  $\pi$ -conjugué ».

### Le système $\pi$ -conjugué

L'atome de carbone est l'élément clé des semi-conducteurs organiques. Dans son état fondamental, sa configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

L'orbitale atomique 1s est plus basse en énergie que l'orbitale 2s, cette dernière est elle-même plus basse en énergie que les orbitales 2p. Les 3 orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  sont dégénérées en énergie donc les 2 électrons s'y répartissent aléatoirement. Si un électron de l'orbitale 2s est excité et occupe l'orbitale  $2p_z$ , la répartition des orbitales est différente et l'atome de carbone est hybridé.

Les quatre orbitales 2s et 2p s'organisent et forment une hybridation de type  $sp^2$  ou les trois orbitales  $sp^2$  sont dans le même plan (chacun avec un électron) et une orbitale  $p_z$  perpendiculaire à ce plan. Une représentation des orbitales de l'atome de carbone est présentée sur la figure I-13 :

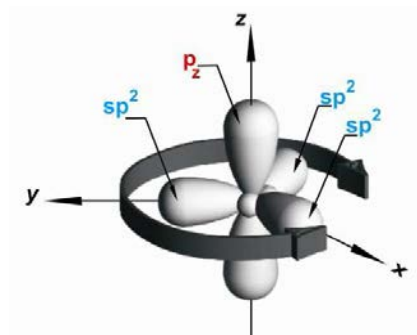


figure I-13 : Représentation des orbitales de l'atome de carbone hybridé.

Lorsque deux atomes de carbones se lient entre eux par un partage d'électrons périphériques, une liaison simple dite « covalente » est formée résultant du recouvrement d'une des orbitales hybrides  $sp^2$  de chaque atome de carbone. Cette liaison (de type  $\sigma$ ) est très stable et assure la cohésion du squelette du polymère. En revanche, les électrons ne participent pas au transport de charges et un matériau possédant uniquement ce type de liaison est isolant. Une représentation de cette liaison de type  $\sigma$  entre C-C et C-H est proposée pour une molécule d'éthylène sur la figure I-14.

Lorsque deux atomes sont reliés par une double liaison, l'atome de carbone possède toujours ses quatre électrons de valence, mais il n'a plus que trois voisins. Dans ce cas, l'un des électrons de valence appelé électron  $\pi$ , se situe sur l'orbitale atomique  $2p_z$  (perpendiculairement aux orbitales hybrides  $sp^2$ ). Le recouvrement latéral de deux orbitales  $2p_z$  de deux carbones voisins forment une orbitale moléculaire  $\pi$  (liaison  $\pi$ ).

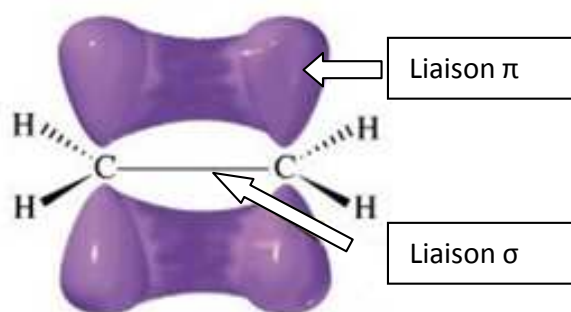


figure I-14 : Représentation des liaisons  $\pi$  (recouvrement de l'orbitales  $p_z$ ) et  $\sigma$  (recouvrement des orbitales  $sp^2$ ) d'une molécule d'éthylène.

C'est l'alternance de ces liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne polymère qui permet aux électrons présents dans cette orbitale  $\pi$  de passer librement d'un atome de carbone à un autre : ils sont dits « délocalisés ». Ces électrons  $\pi$  délocalisés ne sont donc pas assignés à un atome particulier : c'est le phénomène de conjugaison. Ce système continu d'électrons  $\pi$  est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques conjugués.

Le caractère semi-conducteur est dû à la présence d'un système d'électrons  $\pi$ , qui induit leur délocalisation et autorise le transport de charge à travers la molécule. Dans un film, les orbitales  $\pi$  de molécules voisines doivent se chevaucher afin de permettre le déplacement de charges entre les molécules (transport intermoléculaire).

#### La structure de bandes : de la molécule au polymère

Comme nous l'avons expliqué dans la section précédente, le caractère semi-conducteur d'un matériau est lié à la présence d'une bande interdite dans sa structure électronique. Cette notion est évidente dans les matériaux cristallins mais la complexité des films polymères ne permet pas une analogie aussi directe. Cette description permet cependant d'aborder de manière qualitative les phénomènes observés.

Les orbitales moléculaires issues de l'association de deux orbitales atomiques peuvent avoir deux niveaux d'énergie, une liante ( $\sigma$  ou  $\pi$ ) et l'autre anti-liante ( $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ). Cette énergie désigne un type de liaison qui s'oppose à la stabilité de la molécule. En effet, si les électrons occupent des orbitales anti-liantes, ils se repoussent et tendent à dissocier la molécule. D'un point de vue énergétique on comprendra qu'une orbitale liante est plus basse en énergie. Lorsque la chaîne moléculaire atteint un nombre infini d'orbitales moléculaires, celles-ci deviennent très proches en énergie et constituent une bande continue d'état d'énergie. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, la bande d'énergie la plus basse (liante), nommée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) pourrait correspondre à la bande de valence, alors que la plus haute (anti liante), nommée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), pourrait correspondre à la bande de conduction. Un diagramme d'évolution des orbitales moléculaires en fonction de la longueur d'une molécule est schématisé sur la figure I-15.

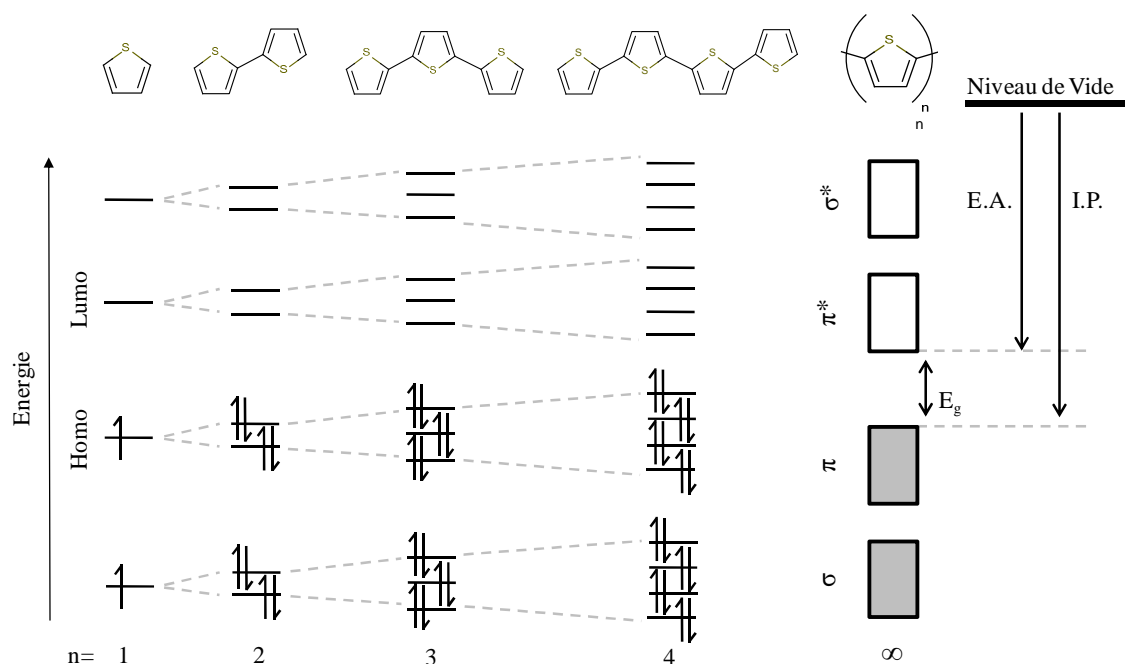


figure I-15 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la longueur de chaîne d'oligothiophènes ( $n = 1-4$ ) et du polythiophène ( $n = \infty$ ). La position de la HOMO par rapport au vide correspond approximativement à l'énergie d'oxydation de la molécule ou au potentiel d'ionisation (I.P.). L'écart entre le vide et la LUMO correspond à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron, c'est-à-dire l'affinité électronique (E.A.).

L'énergie nécessaire pour amener un électron de la HOMO à la LUMO (gap du polymère) correspond à la bande interdite. La longueur du système conjugué influence les propriétés électroniques de la molécule, ainsi plus la chaîne est longue plus il y a d'états d'énergie et plus les niveaux liant / anti-liant sont proches, la bande interdite diminue [Moliton, 2008].

L'ordre de grandeur de la bande interdite place les semi-conducteurs organiques dans la catégorie des semi-conducteurs à large gap. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, le potentiel d'ionisation (I.P.) correspond à la différence entre le niveau du vide et la HOMO et l'affinité électronique (E.A.) à la différence entre le niveau de vide et la LUMO.

Ces deux paramètres sont opposés. En effet, le potentiel d'ionisation détermine l'énergie qu'il faut apporter au système pour arracher un électron et former un cation tandis que l'affinité électronique correspond à l'énergie dégagée par la molécule lorsqu'elle capte un électron et forme un anion. Le potentiel d'ionisation est proche du travail de sortie (énergie minimum nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi) et est une grandeur importante afin de comprendre et de modéliser la conception des jonctions métal / semi-conducteur.

### I.3.2 Le polaron dans les semi-conducteurs organiques

Lorsque le semi-conducteur organique est en contact avec une électrode métallique, le mécanisme d'injection de charges présenté par des diagrammes de bandes permet toujours de décrire



ce phénomène. Cependant l'introduction d'une charge ne se traduit pas directement par la présence d'un trou dans la HOMO (ou d'un électron dans la LUMO) mais crée une déformation locale de la chaîne ; cette quasi particule est appelé polaron. Une illustration d'un polaron et d'un bipolaron et des bandes polaroniques est proposée sur la figure I-16.

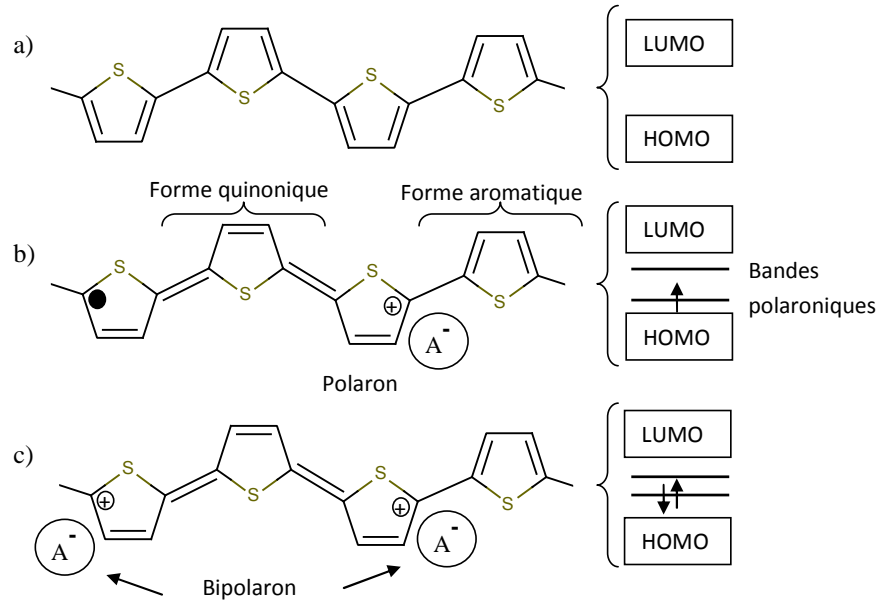


figure I-16 : Chaîne de polythiophène et structure de bandes associées (a) cas neutre, (b) introduction d'un polaron, (c) introduction d'un bipolaron.

La structure  $\pi$  conjuguée s'accommode de la charge injectée par une modification de sa géométrie via les orbitales  $\pi$  [Walzer2007]. La déformation de la chaîne moléculaire se produit au niveau des simples et doubles liaisons. Localement la molécule passe donc d'une forme aromatique à une forme quinonique (doubles liaisons) présentée sur la figure I-16 (b). L'interaction charge-déformation engendre l'apparition d'un polaron. La molécule résultante possède alors deux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite ; on parle de bandes polaroniques. La forme aromatique est plus stable énergiquement. Si on introduit une deuxième charge, un polaron supplémentaire est créé sur la chaîne et forme un bipolaron représenté sur la figure II-17 (c). Lorsque le nombre de charges augmente cela accroît le nombre de bipolarons, en conséquence, des niveaux d'énergies intermédiaires dans la bande interdite se créent [Hill2000]. Cette formation de polaron / bipolaron maintient la HOMO pleine et la LUMO vide. La conduction se fait donc par ces défauts localisés. Les charges ainsi créées ne restent pas sur un site initial mais se propagent le long de la chaîne du polymère.

Sous l'effet d'un champ électrique ce polaron est capable de se déplacer le long de la chaîne conjuguée (déplacement intramoléculaire) ou de chaîne à chaîne (inter chaîne). C'est ce mouvement combiné intra et inter chaîne du polaron et du bipolaron qui est à l'origine d'une partie du courant électrique. Ce processus est fondamentalement différent de celui décrit par les semi-conducteurs inorganiques mais engendre tout de même un déplacement de charges.

### I.3.3 Les modes de transport

Il existe deux modes de transport pour décrire les propriétés de conduction dans les semi-conducteurs organiques : l'un considère le transport des charges par bandes et implique une très bonne organisation du film, l'autre concerne le transport de charges par sauts (hopping) et est plus adapté au film présentant un faible taux de recouvrement moléculaire.

#### Le transport par bandes

Dans les semi-conducteurs cristallins (organiques ou inorganiques) le mode de transport se fait via les bandes énergétiques (de HOMO et LUMO). On considère que les porteurs de charges s'y déplacent librement et sont donc délocalisés. Dans ce cas, seul les mécanismes de diffusion vont limiter le transport de charges. L'agitation thermique est en particulier responsable de la vibration des mailles cristallines qui vont osciller autour de leur position moyenne (phonon) modifiant ainsi l'interaction charge-réseau. Cette perturbation peut être considérée comme une collision charge-phonon au cours de laquelle le phonon est absorbé (ou émis). La charge diffuse ensuite à travers le réseau. Dans ce mode de transport, lorsque la température croît, les collisions charge-phonon augmentent, et donc la mobilité a tendance à diminuer. La mobilité suit la loi  $\mu \propto T^{-n}$  avec  $n$  caractéristique du matériau [Warta1985] [Pernstich2008].

#### Transport par hopping

Dans ce type de modèle de transport, le désordre spatial va induire une distribution énergétique des orbitales moléculaires (densité d'état ou *Density Of State* (DOS)) créant ainsi des sites localisés (polaroniques) dans la bande interdite dans lesquels les charges vont se retrouver piégées. Ces sites peuvent se superposer aux états étendus de la HOMO et de la LUMO, et les charges vont ensuite pouvoir « sauter » d'un site à l'autre grâce aux perturbations extérieures. Une représentation du transport par *hopping* est présentée sur la figure I-17.

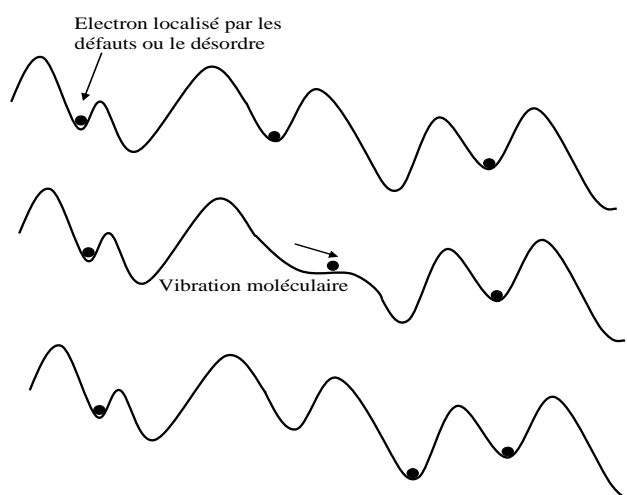


figure I-17 : Représentation du transport par hopping. Une vibration modifie localement les états énergétiques permettant aux charges de « sauter » d'un site à l'autre.

Dans ce mode de transport, l'agitation thermique favorise la mobilité puisqu'elle fait osciller la charge autour de sa position d'équilibre et amène, par déformation du réseau, le site de départ au même niveau que le site suivant. Le porteur peut passer au nouveau site par « saut » et les deux sites retrouvent leurs positions d'équilibre. La mobilité croît avec la température et suit la dépendance en  $\exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$ .  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température en Kelvin.

Il est admis que la distribution d'états d'énergie peut être représentée par :

- Une queue de bande d'états superficiels localisée à proximité de chacune des deux distributions d'états étendus (valence et conduction)
- Une distribution d'états profonds au milieu de la bande interdite.

Différents modèles ont été développés afin de modéliser et de décrire les mécanismes de conduction par sauts entre états localisés. Ils se nomment le *Gaussian Disorder Model* (GDM) [Bassler1993], le *Multiple Trapping and Release Model* (MTR) [LeComber1970] [Horowitz1995] et le *Variable Range Hopping Theory* (VRH) [Vissenberg1998].

*Gaussian Disorder Model (GDM) :*

Le *Gaussian Disorder Model* (GDM) décrit par Bässler et al. [Bassler1993], il est basé sur l'existence d'un désordre moléculaire qui induit un désordre énergétique et spatial. En effet, une charge piégée modifie son environnement et interagit avec les charges voisines. Le mécanisme de transport par saut proposé est modélisé par une distribution d'énergie gaussienne de sites accessibles aux porteurs de charges. Cette distribution est donnée par l'équation (I-7).

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{I-7})$$

Où  $E$  est l'énergie, placée au centre de la DOS, et  $\sigma$  décrit la largeur de la gaussienne. Le transport est supposé être contrôlé par une probabilité de saut d'un site occupé  $i$  vers un site vide  $j$  sur une distance  $R_{ij}$  décrite par la probabilité de Miller-Abrahams [Miller1960]. Une représentation de ce modèle est présentée sur la figure I-18.

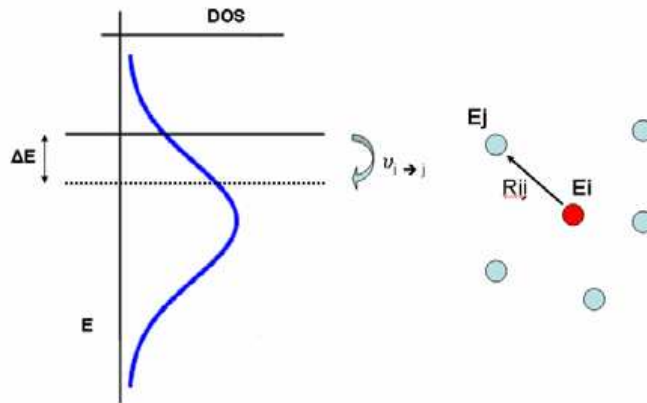


figure I-18 : Représentation de la probabilité de Miller-Abrahams. Celle-ci décrit la probabilité d'un saut entre un site occupé  $i$  et un site vide  $j$  distant d'une longueur  $R_{ij}$ . Cette probabilité dépend d'une distribution d'énergie.

Cette probabilité vaut 1 pour un saut vers un site plus bas en énergie. La probabilité  $v_{ij}$  de saut entre un site occupé  $i$  et un site vide  $j$  répond à l'équation (I-8) :

$$v_{i \rightarrow j} = \begin{cases} v_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) & \text{pour } E_j < E_i \\ v_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) & \text{pour } E_j > E_i \end{cases} \quad (I-8)$$

Où  $E_i$  et  $E_j$  sont les énergies des différents sites séparés par une distance  $R_{ij}$ ,  $\gamma^{-1}$  représente la longueur de décroissance de la fonction d'onde,  $v_0$  est un facteur de proportionnalité. Ce modèle utilise la méthode de Monte Carlo car la distance entre les sites et les niveaux énergétiques associés ne sont pas connue avec précision.

*Multiple Trapping and Release (MTR) :*

Dans le modèle MTR, le transport provient de la conduction de porteurs dans une bande délocalisée en interaction avec les niveaux localisés, qui jouent le rôle de pièges [Guo2007].

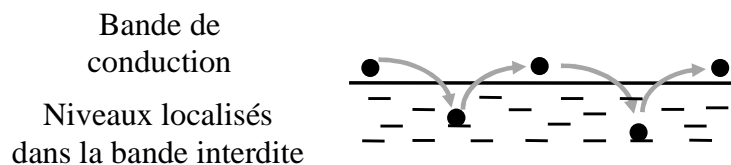


figure I-19 : Représentation du modèle MTR. Les charges « sautent » par hopping entre la bande de conduction et les niveaux de pièges dans la bande interdite.

La majeure partie des porteurs piégés se situent dans les états localisés. Le piégeage est quasi instantané et est peu dépendant de la température contrairement au dépiégeage qui lui est activé thermiquement [LeComber1970] [Horowitz1995]. Cependant l'existence d'états délocalisés ne peut s'étendre sur une longue distance dans les semi-conducteurs organiques.

*Variable Range Hopping Theory (VRH):*

Vissenberg et Matters ont proposé une théorie (VRH) sur le transfert par effet tunnel thermiquement activé des porteurs de charges entre états localisés plutôt que l'activation des porteurs vers un niveau de transport. Les porteurs de charges peuvent sauter sur une courte distance avec une énergie d'activation élevée, ou sauter sur une longue distance avec une énergie d'activation faible. Ainsi, tout porteur de charge additionnel va occuper un site énergétique plus élevé, cela nécessitera donc moins d'énergie pour activer le saut vers un site voisin [Vissenberg1998].

Actuellement, aucun de ces modèles ne permet de décrire précisément les mesures expérimentales. Certains comportements observés peuvent varier drastiquement suivant de nombreux paramètres physiques (matériaux, température, atmosphère ambiante, conditions de dépôts...).

Il nous semble important de comprendre que chacune des distributions d'énergie modifie en profondeur le calcul de la quantité de charges présentes dans le film de semi-conducteur. En effet, il est nécessaire de distinguer deux types de charges. Les charges libres, délocalisées et participant au courant, et les charges piégées, présentes dans le film mais « statiques ». Dans un transistor, les courants mesurés seront affectés par ces charges ainsi que l'équilibre électrostatique d'une jonction MOS. Les adaptations proposées dans la littérature pour prendre en compte ces charges piégées seront présentées dans le paragraphe suivant.

## **I.4 L'électrostatique d'une jonction MOS organique**

En électronique organique le fonctionnement d'un transistor est exactement le même que celui présenté dans la section I.2.3. Les réponses observées sur les transistors organiques ont montré des comportements similaires aux transistors inorganiques ; les outils décrits dans la section I.2.3 ont quant à eux permis une caractérisation simple et rapide de la mobilité et de la tension de seuil des composants.

Cependant, les performances des transistors organiques sont encore faibles (dans le cas du pentacène, une mobilité de  $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> et jusqu'à  $6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sur un diélectrique polymère [Yakuphanoglu2012]) et l'amélioration de leur performances nécessite de mieux comprendre les phénomènes électriques mis en jeu dans ce type de semi-conducteur. A ce titre, nous nous efforcerons, dans cette thèse, d'étudier le comportement électrique d'une jonction Métal/Oxyde/Semi-conducteur (MOS) dans le but de caractériser le comportement du semi-conducteur organique.

Dans les semi-conducteurs organiques, on considère qu'il n'y pas ou très peu de charges déjà présentes dans le film. Les charges participant au courant proviennent donc essentiellement de

l'injection par le métal via les processus décrits précédemment (I.2.2 et I.3.2). Ceci pourrait expliquer l'absence du régime d'inversion dans les semi-conducteurs organiques.

La présence d'états localisés dans la bande interdite modifie les diagrammes de bandes. Des modèles analytiques basés sur une distribution de pièges localisés dans la bande interdite ont donc été développés [Horowitz1991] [Paasch2007] [Xu2011]. Nous allons présenter certains d'entre eux.

### I.4.1 Un seul niveau de piège

La première approche [Horowitz1991] introduit l'effet de ces états d'interfaces de densité  $N_t$  à un niveau d'énergie  $E_t$ . Lorsque la jonction est polarisée, la courbure de bande induit une densité de porteur de charges piégées à l'interface. En régime d'accumulation, cette densité est noyée sous le nombre de porteurs de charges majoritaires. En revanche, en régime de déplétion, ces charges piégées ajoutent une charge supplémentaire. La représentation du diagramme énergétique est présentée sur la figure I-20.

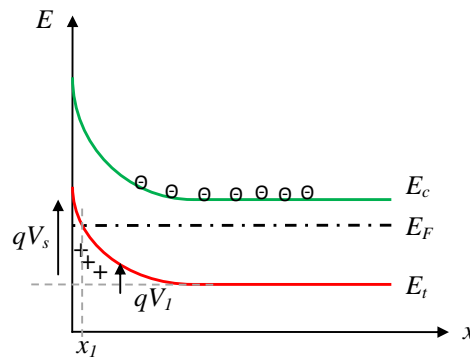


figure I-20 : Schéma énergétique de la couche d'accumulation pour un semi-conducteur de type p avec un seul niveau de piège  $E_t$ . L'intersection entre ce niveau de piège et le niveau de Fermi au point  $x_1$  correspond la courbure de bande  $V_1 = (E_t - E_F) / q$ .

La charge totale de surface,  $Q_{tot}$  se divise donc en deux charges distinctes, d'une part, une densité de charges libres,  $Q_{s,f}$ , qui participent au transport, et d'autre part une densité de charges piégées  $Q_{s,t}$  (trapped) qui représente toutes les charges piégées à l'interface. On obtient donc :  $Q_{tot} = Q_{s,f} + Q_{s,t}$ .

La densité de charges piégées  $Q_{s,t}$  est liée à la densité de porteurs piégés  $n_t$ . Le calcul présenté par l'équation (I-9) est similaire à celui donné par l'équation (I-1).

$$n_t = \frac{N_t}{1 + e^{\frac{E_t - E_f - qV}{k_b T}}} \quad (I-9)$$

Ici le paramètre  $N_t$  correspond à la densité d'états de pièges localisée à l'énergie  $E_t$ . Cette quantité est simplement ajoutée à la densité de porteurs libres. La densité d'états de pièges peut être mesurée et calculée par spectroscopie d'admittance. Nous présenterons cette méthode dans le prochain chapitre.

### I.4.2 Une densité de niveaux de piège

Une autre approche, proposée par Paasch et Scheinert [Paasch2007] introduit, non plus un seul niveau de piège, mais une densité d'états exponentielle ( $DOS_{exp}$ ) et/ou une densité d'états gaussiens ( $DOS_{Gauss}$ ) dans la bande interdite. Ces densités sont représentées par les équations (I-10) (I-11) respectivement.

$$DOS_{exp}(E) = \frac{N_0}{k_b T} e^{\frac{E-E_c}{k_b T}}, E < E_v, DOS_{exp}(E) = 0, E > E_c \quad (I-10)$$

$$DOS_{Gauss}(E) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}E_a} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E-E_c}{E_a}\right)^2} \quad (I-11)$$

Ces équations décrivent les densités d'états par rapport à la bande de conduction  $E_c$ .  $N_0$  est le maximum des densités d'états,  $E_a$  correspond à la largeur de la gaussienne. Une représentation possible des densités d'états décrite par ces fonctions dans la bande interdite est présentée sur la figure I-21.

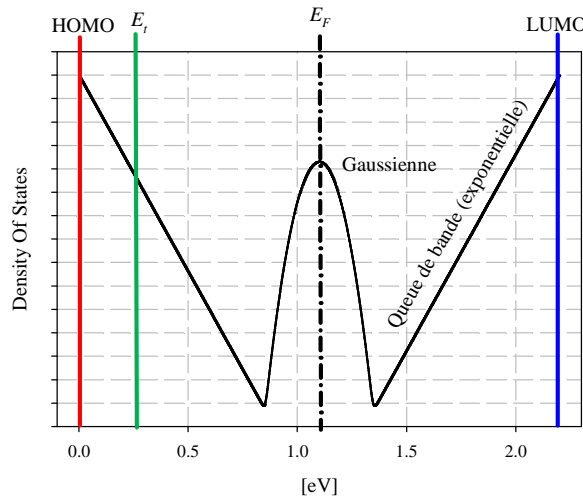


figure I-21 : Représentation possible d'un niveau de piège et des densités gaussienne et exponentielle d'états dans la bande interdite.

Ces densités d'états définissent le nombre de charges piégées dans le semi-conducteur à travers le même calcul que celui présenté par l'équation (I-1). Dans le cas d'une jonction MOS la résolution du potentiel de surface et de l'équation de Poisson, en prenant compte cette distribution d'état, nécessite une résolution numérique puissante, généralement effectuée par le logiciel SILVACO [Paasch2007]. Ces équations sont alors introduites dans des modèles analytiques pour décrire le comportement des charges libres et piégées dans le film de semi-conducteur organique. De ces modèles il devient possible de résoudre l'équation de Poisson et de décrire les caractéristiques courant/tension des transistors organiques.

Afin de conclure cette section, les principales différences relevées entre les semi-conducteurs organiques et les semi-conducteurs inorganiques sont présentées dans le tableau I-3.

Propriété	Semi-conducteur organique	Semi-conducteur inorganique
Type de liaison	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible</li> <li>• Van der Waals</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forte</li> <li>• Covalente</li> </ul>
Organisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence d'impuretés</li> <li>• Facilité de mise en oeuvre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cristalline</li> <li>• Géométrie planaire</li> </ul>
Structure de bande	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Localisé HOMO et LUMO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Délocalisé (Bande de conduction, bande de valence)</li> </ul>
Electronique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Légèrement semi-conducteur</li> <li>• Couches minces</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dopage maîtrisé</li> <li>• Modification de la conductivité</li> </ul>
Conduction électrique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hopping ou bande</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Par bande</li> </ul>
Thermique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résistance thermique modérée (&lt;200°C)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne résistance thermique</li> </ul>

tableau I-3 : Comparaison des propriétés entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques.

Ce tableau met en évidence les différences fondamentales entre les deux types de semi-conducteurs. Les semi-conducteurs inorganiques sont généralement bien organisés et possèdent des performances électriques élevées. Leurs structures de bande et le mode de transport sont bien maîtrisés. Les semi-conducteurs organiques présentent des performances plus faibles liées essentiellement à leur organisation polycristalline. Les modèles analytiques proposés nécessitent des techniques de calculs complexes pour décrire leurs réponses électriques.

## I.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons brièvement introduit l'électronique organique dans son contexte scientifique. Nous avons présenté les avantages (flexibilité, coûts de fabrication) et les inconvénients (performances électriques, efficacité énergétique) des composants électroniques à bases de matériaux organiques. Nous avons choisi de travailler sur le comportement électrique du semi-conducteur afin de proposer une méthode d'analyse électrique permettant d'extraire les propriétés électrostatique de ces matériaux. Pour cela, nous avons rappelé quelques notions importantes qui seront utilisées au cours de cette thèse.



Nous avons d'abord expliqué les particularités d'un semi-conducteur idéal puis, nous avons étendu ces quelques principes physiques aux semi-conducteurs organiques. Nous avons montré les différences fondamentales de structure de bandes d'énergie, de mécanisme d'injection et de transport de charges justifiant le développement d'un outil de caractérisation adapté aux semi-conducteurs organiques. Nous avons attaché une attention toute particulière aux outils décrivant le comportement électrostatique d'une jonction MOS ; jonction qui nous semble indispensable d'étudier afin de mieux comprendre la formation du canal de porteur de charges nécessaire au passage du courant dans les transistors. Les outils actuellement utilisés pour décrire le comportement électrostatique de cette jonction nécessitent des efforts de calcul conséquent pour prendre en compte les différents aspects des états électroniques dans les semi-conducteurs organiques (description des niveaux d'énergie et des densités d'états de pièges...).



## **Chapitre II. La spectroscopie d'admittance appliquée aux structures MOS organiques**

Ce chapitre est dédié à la description de la spectroscopie d'admittance utilisée dans cette thèse et à l'interprétation de cette mesure. La spectroscopie d'admittance est couramment utilisée pour calculer les densités d'états d'interfaces entre l'oxyde et le semi-conducteur inorganique. Cette technique appliquée aux jonctions MOS a permis de comprendre de façon précise les comportements des différentes charges dans un semi-conducteur. Nous avons choisi d'appliquer cette technique aux jonctions MOS organiques. Dans une première section, nous présenterons le principe de mesure ainsi que les appareils utilisés dans cette thèse. Dans une seconde section, nous expliquerons comment cette mesure est interprétée dans la littérature et nous montrerons les limites de ces approches dans notre cas. Nous considérons que le semi-conducteur organique peut se comporter comme un matériau diélectrique polarisable. Nous proposerons un outil d'analyse qui nous semble plus adapté aux spécificités des semi-conducteurs organiques à travers les phénomènes de relaxation diélectrique mesurée par spectroscopie d'admittance.

### **II.1 La spectroscopie d'admittance**

Le principe général de la spectroscopie d'admittance est d'appliquer une perturbation électrique (une tension ou un courant connu) entre deux électrodes métalliques et de mesurer la réponse induite. Comme chaque matériau réagit à une perturbation extérieure avec un temps caractéristique, chaque réponse observé dépend du temps et donc de la fréquence. Nous pouvons alors identifier le comportement dynamique des charges électriques présentes dans le milieu en fonction de la perturbation électrique. Dans notre cas, l'appareil applique une tension sinusoïdale de fréquence et d'amplitude variable et procède simultanément à la mesure du courant résultant de cette perturbation aux bornes de l'échantillon. Un convertisseur courant / tension permet alors d'obtenir la tension de sortie associée ( $V_i(t)$ ). L'amplitude ainsi que le déphasage sont comparés à la tension d'entrée  $V_e(t)$ . Ce principe de mesure est présenté sur la figure II-1.

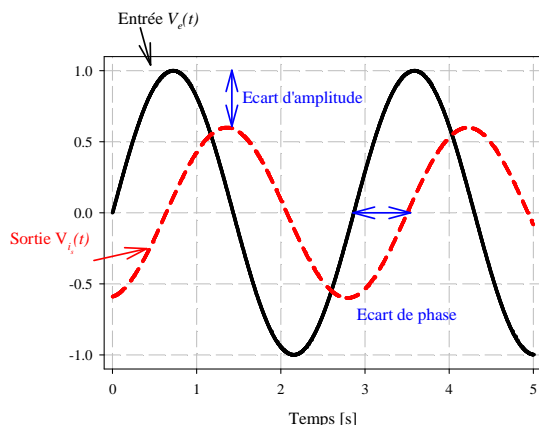
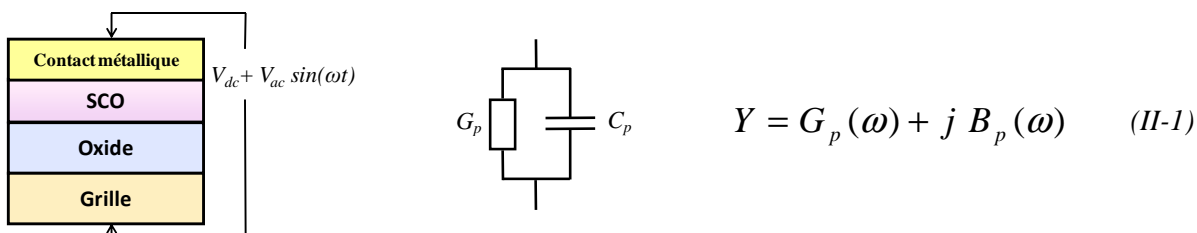


figure II-1 : Représentation du principe de mesure de spectroscopie d'admittance

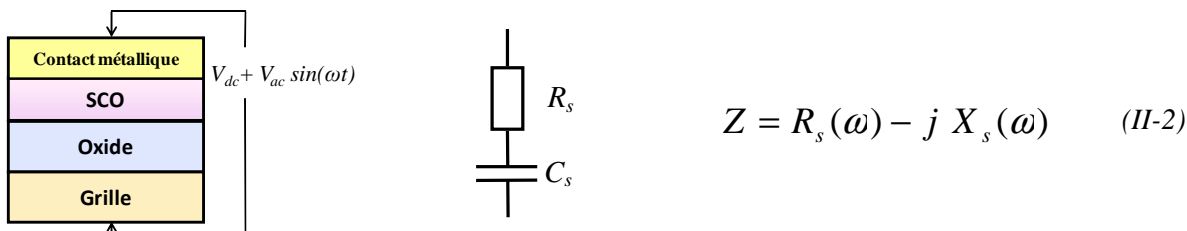
A partir de ces deux résultats (module et phase), une conversion est faite suivant le type de modèle équivalent demandé par l'utilisateur. Ces deux modèles sont présentés ci-dessous :

L'admittance :



$G_p(\omega)$  est la conductance et  $B_p(\omega) \equiv \omega C_p(\omega)$  la susceptance.

L'impédance :



$R_s$  est la résistance série et  $X_s(\omega) \equiv [\omega C_s(\omega)]^{-1}$  est la réactance.

Les indices  $s$  et  $p$  indiquent si les schémas électriques équivalents sont en série ou en parallèle. Ces deux circuits sont simplement liés par la relation :  $Y \equiv 1/Z$ . Le choix de l'un ou de l'autre circuit équivalent se fait en fonction de la structure étudiée et de la pertinence d'interprétation des paramètres.

Par exemple, le choix de l'impédance sera judicieux lors d'études sur la résistance de contact : ainsi, à hautes fréquences, on obtiendra  $R_s = R_c$ .

Quels que soient les paramètres extraits, deux catégories de phénomènes peuvent être décrits :

- La première concerne les propriétés internes au matériau tel que la constante diélectrique, la mobilité des charges ou le taux de générations/recombinaisons.
- La seconde se situe au niveau des interfaces et des constantes d'adsorption / réaction, les capacités d'interfaces ou des coefficients de diffusion peuvent être analysés.

Dans cette thèse, par soucis d'homogénéité avec la mesure, nous avons choisi de toujours représenter la mesure d'admittance. Une fois les mesures effectuées, l'objectif est de décrire le plus exactement possible le comportement dynamique du matériau. Pour cela les réponses peuvent être analysées suivant deux approches présentées sur la figure II-2 :

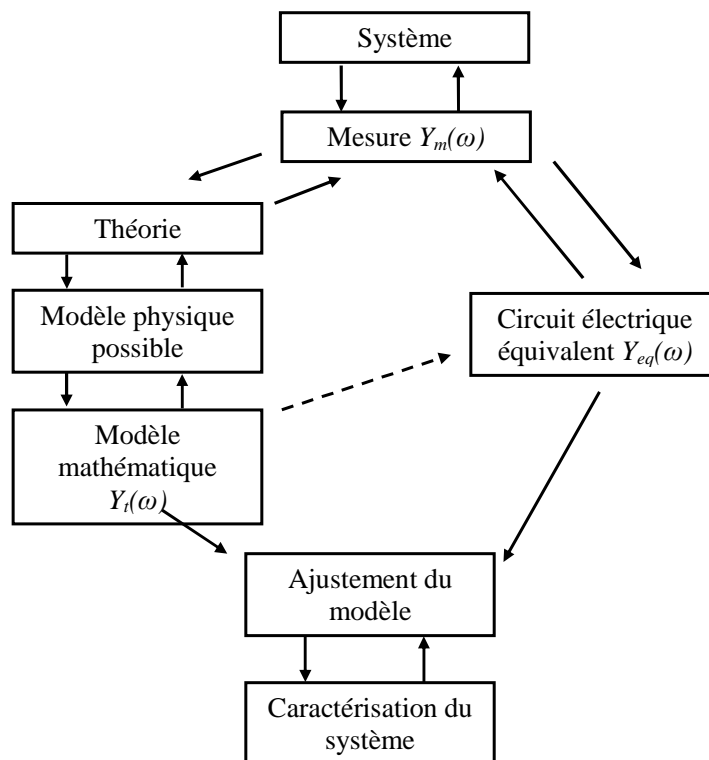


figure II-2 : Diagramme de mesure et de caractérisation par spectroscopie d'admittance (adapté de [Barsoukov & Macdonald, 2005]).

La première approche utilise un modèle mathématique lié à des théories physiques. Il est alors nécessaire de bien identifier les phénomènes observés et les paramètres décrivant les équations mathématiques doivent être rattachés à des notions physiques (niveau d'énergie, densité d'état..). La seconde est basée sur l'analogie avec un circuit électrique équivalent (empirique) composé de capacités, résistances et même d'inductances. Cette approche peut conduire à une possible ambiguïté

dans l'interprétation. Par exemple, les deux circuits schématisés sur la figure II-3 présentent la même réponse pour toutes les fréquences [Barsoukov & Macdonald, 2005].

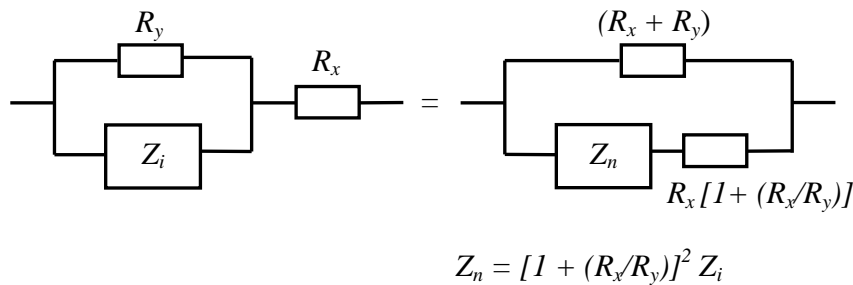


figure II-3 : Un exemple de circuit différent avec la même impédance sur toute la gamme de fréquence.

Afin de limiter ces ambiguïtés, nous privilégierons les analyses à partir de modèles physiques que nous présenterons dans la troisième section de ce chapitre.

## II.2 Le dispositif de mesure

Il existe plusieurs types d'appareil en fonction de la gamme de fréquences étudiées qui sont répertoriés sur la figure II-4.

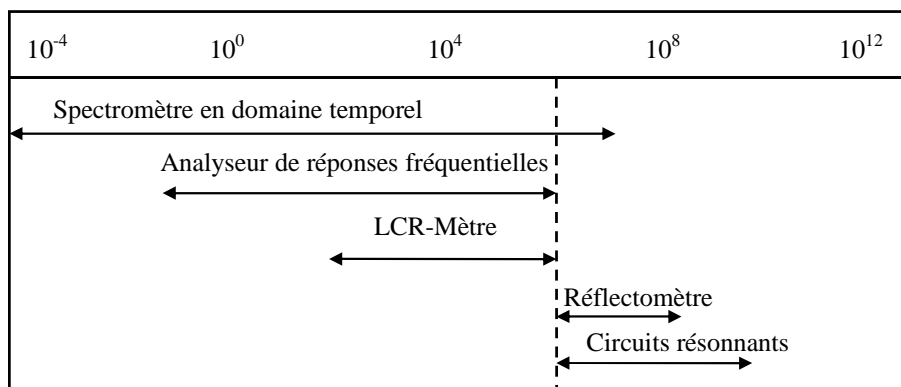


figure II-4 : Représentation des différents types d'appareil en fonction de la gamme de fréquence étudiée. Nous travaillerons sur une gamme  $10^{-2}$ - $10^6$  Hz.

Nous avons utilisé deux appareils dans la gamme de fréquence  $10^{-2}$  Hz -  $10^6$  Hz. Le premier est un LCR-Mètre Agilent 4284 et le second est un analyseur de réponses en fréquences (FRA) de Solartron 1260 couplé à une interface diélectrique 1296. Le tableau II-1 répertorie les caractéristiques des appareils utilisés.

	HP4284A (LCR meter)	Solartron 1260 (FRA)	Solartron 1260 / Solartron 1296
Gamme de fréquence	40 Hz – 1 MHz	10 $\mu$ Hz – 32 MHz	10 $\mu$ Hz – 10 MHz
Tension continue	+/- 40 V	+/- 46 V	+/- 40 V
Gamme d'impédance	10 m $\Omega$ – 100 M $\Omega$	10 m $\Omega$ – 100 M $\Omega$	100 $\Omega$ – 100 T $\Omega$

tableau II-1 : Description des performances des appareillages.

On remarque que le Solartron 1260 peut être utilisé seul ou être couplé avec un Solartron 1296. Lorsqu'il est couplé, la gamme d'impédance (admittance) mesurable est beaucoup plus élevée. En effet, le Solartron 1296 est une interface diélectrique. Cet appareil est indispensable pour mesurer des matériaux possédant une haute impédance, ce qui est le cas des jonctions MOS à basses fréquences.

Les basses fréquences étant inaccessibles par le HP 4284, nous avons surtout utilisé le Solartron 1260 couplé à son interface diélectrique 1296 dans la gamme 0,1 Hz à 1 MHz. Les Solartrons ont été achetés durant la première année de la thèse. Le HP4284 nous a permis d'effectuer les premières mesures de vérifier le protocole de mesure ainsi que les résultats obtenus avec le nouveau matériel. La figure II-5 présente la précision du Solartron1260 couplé à l'interface diélectrique 1296.

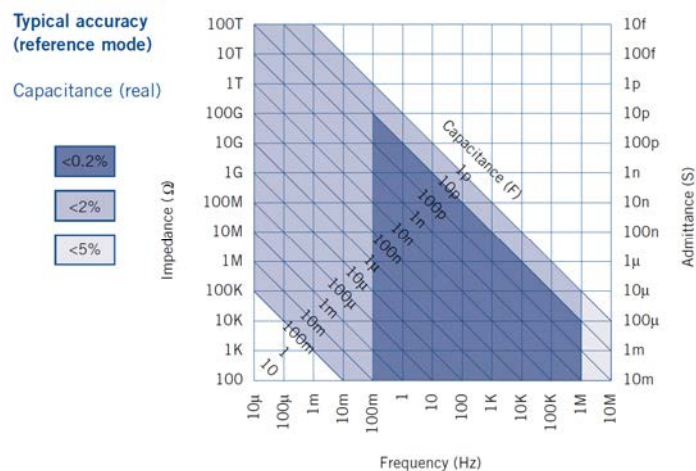


figure II-5 : Précision du Solartron 1260 + 1296 (reference mode)<sup>4</sup>

Ces précisions marquent les limites de l'appareil. Dans notre cas nous attacherons une attention particulière aux mesures à haute fréquence (> 1 MHz) pour lesquelles l'impédance mesurée ne doit pas dépasser 100k $\Omega$ .

Ces deux appareils sont connectés à un testeur sous pointes comme représenté sur la figure II-6 :

<sup>4</sup> <http://www.solartronanalytical.com/>

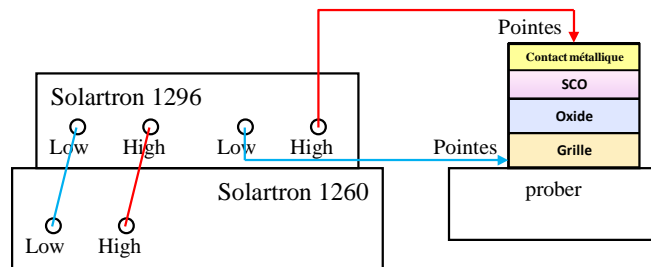


figure II-6 : Solartron 1260 +1296 connecté à un prober sous pointe

La particularité du Solartron est de pouvoir étendre la mesure aux basses fréquences (jusqu'à  $10 \mu\text{Hz}$ ) ce qui permet d'observer des phénomènes de charges lentes. Cela présente un intérêt dans l'interprétation des différentes contributions tout particulièrement pour le stress en tension.

### II.3 La spectroscopie d'admittance appliquée aux jonctions MOS

Dans le Chapitre I, nous avons expliqué que le potentiel appliqué à une structure MOS vient déplacer la position du niveau de Fermi de sa position intrinsèque, la jonction passe alors à un régime de fonctionnement différent : soit une accumulation de charges à l'interface, soit une déplétion de charges à l'interface. Dans cette jonction les états d'interface entre l'oxyde et le semi-conducteur peuvent modifier l'équilibre électrostatique et dégrader les performances électriques des transistors.

La densité d'état de pièges peut être mesurée par spectroscopie d'admittance. La perturbation sinusoïdale fait osciller la position du niveau de Fermi autour de son niveau d'équilibre et ainsi les pièges se chargeront et déchargeront successivement. Deux capacités séries sont alors observées, une capacité statique liée à l'oxyde et une capacité dynamique liée au semi-conducteur. Cette dernière représente la somme des pièges à l'interface et des charges dans le semi-conducteur. Une représentation montrant l'état d'occupation de la charge d'interface est proposée sur la figure II-7.



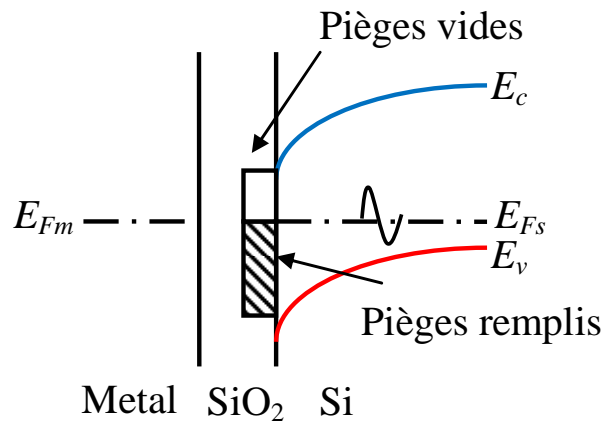


figure II-7 : Diagramme des courbures de bande montrant le changement d'état d'occupation de la charge d'interface sous perturbation sinusoïdale.

$E_{Fm}$  est le niveau de Fermi du métal et  $E_{Fs}$  est le niveau de Fermi de surface du semi-conducteur.  $E_v$  et  $E_c$  sont les bandes de valences et de conduction respectivement.

### II.3.1 La méthode « classique »

Dans les semi-conducteurs cristallins, la capture et l'émission d'électrons ou de trous à un niveau d'énergie dans la bande interdite répond à la théorie de génération-recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH) représenté figure II-8.

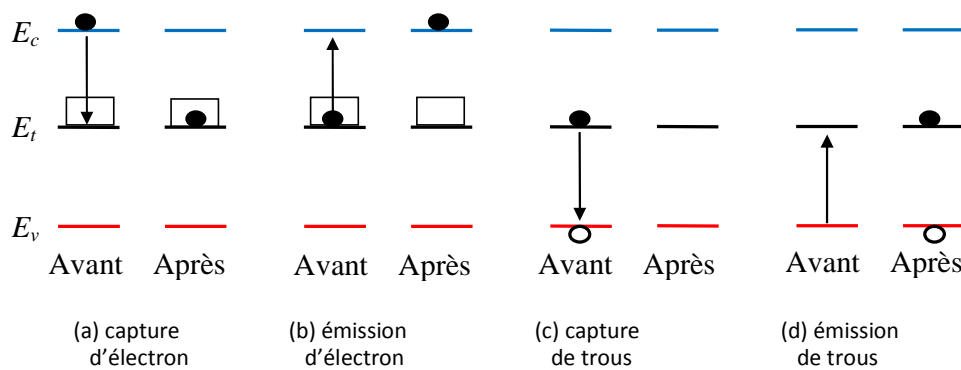


figure II-8 : Illustration de la capture et de l'émission de charges à travers un piège intermédiaire. Les flèches désignent la direction de la transition [Nicollian & Brews, 2003]

Cette théorie s'appuie sur trois conditions :

- L'occupation d'un piège ne se fait que par une seule charge. Un piège chargé par un électron (ou un trou) devient neutre uniquement s'il n'est occupé que par un accepteur (ou donneur). De la même façon, un piège neutre ne se charge (positivement ou négativement) que par un électron (ou un trou).

- Le niveau énergétique d'un piège est stable quels que soit son état d'occupation. Il n'y a donc pas de phénomènes de relaxation dû à la capture ou à l'émission de la charge.
- La capture d'un électron ou d'un trou est instantanée.

En terme de représentation électrique, un piège est vu comme une capacité et l'énergie de génération / recombinaison d'un site correspond à une conductance. A partir de cette représentation, l'analogie entre le diagramme de bande présenté Chapitre I et un schéma électrique équivalent est proposé sur la figure II-9 [Nicollian & Brews, 2003].

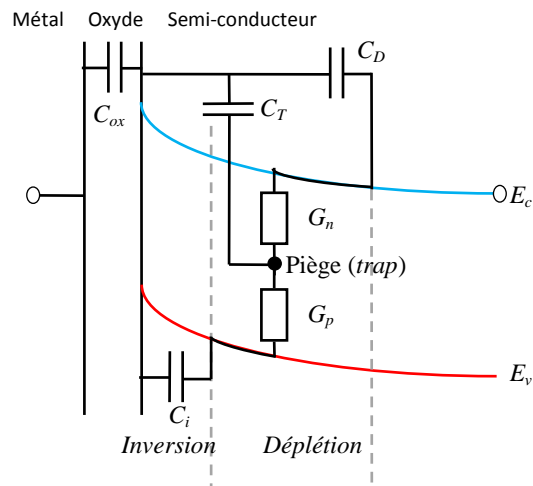


figure II-9 : Circuit électrique équivalent d'une jonction MOS avec un seul niveau de piège.  $C_{ox}$  est la capacité fixe de l'oxyde,  $C_d$  est la capacité de déplétion,  $C_i$  la capacité d'inversion et  $C_T$  la capacité de la charge piégée.  $G_p$  est la perte énergétique correspondant au piégeage d'un trou,  $G_n$  est l'équivalent pour un électron. Les cercles vides schématisent les points de mesures (contact pris entre le métal de grille et le semi-conducteur).

Ce schéma correspond à une interface oxyde / semi-conducteur silicium type n avec un niveau de piège. En régime d'accumulation, toutes les charges, libres et piégées, sont à l'interface. Il est alors impossible de les distinguer les uns des autres. Seul le régime de déplétion permet de mesurer les pièges d'interfaces. Le schéma électrique équivalent évolue, nous le représentons sur la figure II-10.

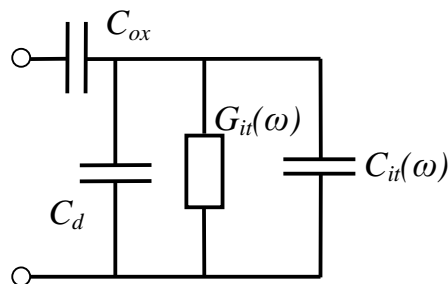


figure II-10 : Circuit électrique équivalent d'une structure MOS en régime de déplétion.  $C_{ox}$  est la capacité d'oxyde,  $C_d$  est la capacité de déplétion.  $G_{it}(\omega)$  et  $C_{it}(\omega)$  représente la réponse d'une distribution de niveaux de pièges.

Dans le cas où il y a une distribution de niveaux d'énergie de pièges, chaque piège étant indépendant des autres, celui-ci peut être caractérisé par un circuit RC en parallèle. Cette cellule  $G_p(\omega)$  en parallèle avec  $C_{it}(\omega)$  décrit la distribution d'état d'interface. Dans le cas des approximations décrites par la théorie de SRH, la densité maximum d'états d'interface  $D_{it}$  mesurée par spectroscopie d'admittance à une tension donnée, est calculée par l'équation suivante [Nicollian & Brews, 2003] :

$$D_{it} = \frac{(G_p / \omega)_{\max}}{0.4q} \quad (II-3)$$

Avec  $(G_p/\omega)_{\max}$  est le maximum de conductance et  $q$  est la charge élémentaire.

Cette équation permet d'extraire directement la densité des pièges d'interface à partir d'une mesure du maximum de pertes diélectriques. L'utilisation de cette équation nécessite d'appliquer les approximations liées à la théorie de SRH. Cette approche a été utilisée pour les semi-conducteurs organiques [Scheinert2003] [Grecu2004] [Taylor2008] et nous allons présenter modifications apportées pour ces semi-conducteurs organiques dans la section suivante.

### II.3.2 La méthode classique étendue aux jonctions MOS organiques

Le principe de la caractérisation des états d'interface par la méthode classique est couramment utilisé pour la caractérisation des semi-conducteurs organiques. Nous présentons ici les adaptations proposées afin de prendre en compte les caractéristiques du semi-conducteur organique. Généralement, les comportements mesurés sont analysés par des schémas électriques équivalents qui peuvent être simplement simulés. Dans ce cas, la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction de transfert de la jonction MOS étudiée correspondent directement à l'admittance complexe mesurée (II-1). La valeur des composants des circuits traduisent alors le comportement des charges dans la structure. Afin de prendre en compte les spécificités des semi-conducteurs organiques les schémas électriques équivalents ont été modifiés [Grecu2004] [Torres2005] [Taylor2008]. Une représentation des schémas électriques d'une jonction MOS organique sont présentés sur la figure II-11.

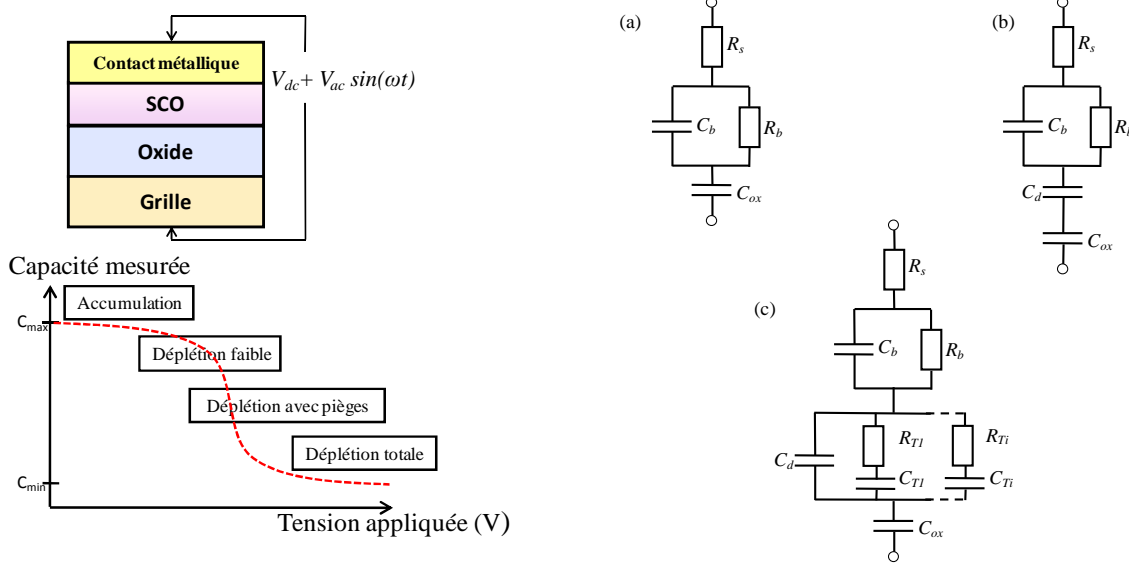


figure II-11 : Représentation de la structure MOS ainsi qu’une représentation de mesure de capacité obtenue en fonction de la tension à basse fréquence. Les circuits équivalents correspondants aux différents régimes de fonctionnement (a) en accumulation, (b) partiellement déplétée ou complètement déplétée (c) avec des états d’interfaces.

Dans ces circuits,  $C_{ox}$  est la capacité de l’oxyde,  $C_b$  et  $R_b$  sont la capacité et la résistance qui représentent les propriétés diélectriques du film organique.  $C_d$  est la capacité de déplétion et  $R_s$  est la résistance série de contact avec les électrodes. Celle-ci est très faible lorsqu’on considère les contacts ohmiques.

L’introduction de la cellule  $C_b//R_b$  prend en compte le temps de relaxation du film organique. En régime d’accumulation, la fréquence de relaxation du circuit,  $f_R$  est donnée par l’équation (II-4) :

$$f_R = \frac{1}{2\pi R_b (C_{ox} + C_b)} \quad (II-4)$$

Lorsque la fréquence est supérieure à  $f_R$ , les porteurs de charges n’ont plus le temps de suivre la perturbation, la capacité mesurée correspond à la déplétion dynamique. La figure II-12 présente une mesure de capacité obtenue en fonction de la fréquence pour différentes tensions, faisant apparaître une fréquence de coupure.

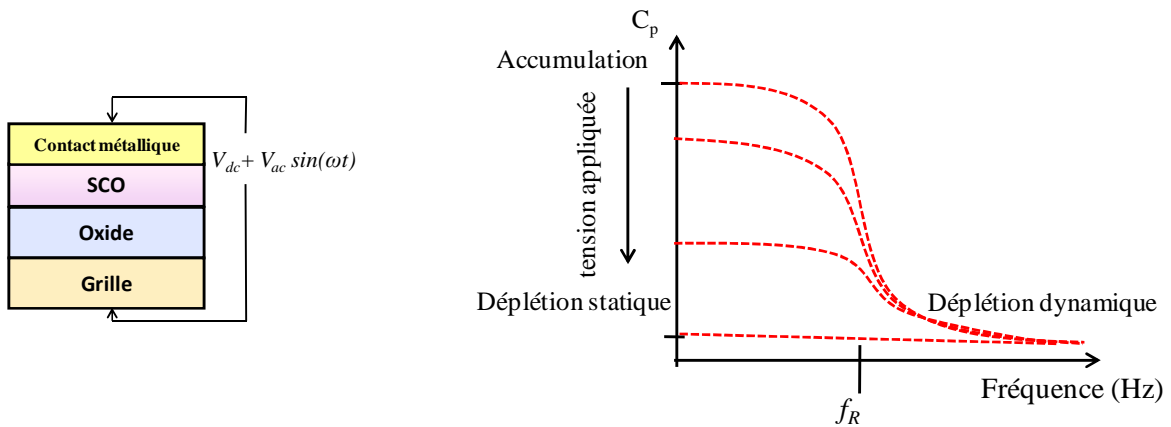


figure II-12 : Représentation de la structure MOS ainsi qu'une représentation de mesure de capacité obtenue en fonction de la fréquence pour différentes tensions.

En régime de déplétion on peut déduire la capacité  $C_b$  et la longueur de déplétion du film organique en utilisant les équations (II-5) et (II-6) :

$$C_s = \frac{C_{ox} C_b}{C_{ox} + C_b} \quad (II-5)$$

$$C_b = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (II-6)$$

$C_s$  est la capacité équivalente des deux capacités série  $C_{ox}$  et  $C_b$ .  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du semi-conducteur organique.  $A$  correspond à la surface de l'électrode et  $d$  est l'épaisseur du film semi-conducteur.

Pour les fréquences inférieures à  $f_R$ , il est nécessaire d'introduire la capacité de déplétion statique,  $C_d$ . On peut alors extraire la longueur de déplétion de la structure en fonction de la tension appliquée à partir des équations (II-5) et (II-6).

Les variations électrostatiques de tous les éléments du schéma électrique de la figure II-11 (b) sont résumées par les paramètres suivants :

$$C_d(V) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{X_d(V)} \quad C_b(V) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{(d - X_d(V))} \quad R_b(V) = \frac{\rho(d - X_d(V))}{A} \quad (II-7)$$

$\rho$  est la résistivité du film et  $X_d$  est la longueur de déplétion du film organique.

Ces paramètres décrivent le comportement d'une structure sans pièges. Les états d'interfaces  $C_T$   $R_T$  (figure II-11(c)) sont alors introduits afin de simuler entièrement les comportements observés.

Le cas le plus simple est de considérer un seul état d'interface avec un temps de relaxation  $\tau = C_T R_T$ . Dans ce cas, le modèle représenté permet d'extraire la densité d'états d'interfaces par l'équation  $D_{it} = C_T / (q A)$ . Une description complète nécessiterait d'introduire une distribution d'états d'interfaces et les variations du potentiel de surface, dans ce cas les paramètres  $C_{Ti}$  et  $R_{Ti}$  sont introduits. Chaque cellule  $C_{Ti}$  et  $R_{Ti}$  décrit un niveau de piège, il devient alors compliqué d'identifier chaque niveau de pièges mais un comportement global peut être décrit.

### II.3.3 Les limitations de la méthode étendue aux jonctions MOS organiques

La méthode utilisée jusqu'à présent est issue de la caractérisation de pièges dans le semi-conducteur inorganique. Nous avons présenté dans le Chapitre I les nombreuses différences qu'ils existent entre ces deux matériaux. L'utilisation de la spectroscopie d'admittance permet d'identifier la densité de pièges à l'interface entre l'oxyde et le semi-conducteur, cependant l'analyse classique que nous venons de présenter considère des phénomènes physiques qui ne nous semblent pas adaptés aux semi-conducteurs organiques.

Par exemple, la distribution de pièges est régie par la théorie de SRH. Celle-ci considère un déplacement de charges entre la bande de valence et la bande de conduction en passant par un niveau de piège et s'appuie sur les points suivants :

- le temps de capture d'une charge est considéré instantané.
- chaque piège possède un seul niveau d'énergie qui est indépendant de son état d'occupation.
- il n'y pas d'énergies de relaxation du milieu lorsqu'un piège change d'état.
- un piège ne peut contenir qu'une seule charge.

Ces points permettent une bonne approximation des mesures expérimentales obtenues dans un semi-conducteur inorganique mais ils nous semblent moins adaptés aux notions de polarons et bandes polaroniques décrites dans les semi-conducteurs organiques.

Des comportements similaires entre les deux types de semi-conducteurs ont été mesurés justifiant l'utilisation de ces outils. La variation apportée est l'ajout d'une cellule  $C_b/R_b$  traduisant la réponse diélectrique du semi-conducteur organique [Grecu2004] [Torres2005] [Alves2008]. Les circuits électriques traduisent correctement les mesures expérimentales mais les propriétés électriques ne peuvent pas être extraites de ces schémas. C'est pourquoi, nous proposerons dans la section II.3.4 une approche différente issue de la caractérisation de matériaux diélectriques. Nous expliquerons ce choix et présenterons les outils nécessaires à l'analyse des mesures par le phénomène de relaxation diélectrique.

### **II.3.4 Pourquoi analyser la relaxation diélectrique par une réponse dipolaire ?**

La méthode classique d'interprétation des mesures de jonction MOS par spectroscopie d'admittance est le piégeage / dépiégeage de porteurs libres via les pièges. Les temps caractéristiques mis en jeu sont alors liés au déplacement de la charge entre deux niveaux d'énergies. En termes de relaxation diélectrique, ce processus considère qu'il n'y a aucune interaction entre la charge piégée et le matériau et que le temps de capture et d'émission du porteur de charge correspond à une fréquence moyenne. Ce phénomène se produit dans les matériaux cristallins tels que les semi-conducteurs inorganiques.

Nous proposons une approche alternative qui considère la réponse diélectrique mesurée non plus comme étant un mécanisme de piégeage / dépiégeage via les impuretés, mais comme un processus dipolaire. Dans les semi-conducteurs organiques, nous considérons qu'il existe plusieurs types d'impuretés. Par exemple, celles-ci peuvent être associées à des espèces chimiques différentes portant chacune un dipôle permanent situé à différents endroits du film qui réagissent avec le milieu environnant et qui mettra un certain temps à retourner à l'équilibre. Ce temps de relaxation peut être lié à la taille de l'impureté, aux conditions expérimentales (pression, température, polarisation) et aux interactions entre l'impureté et le semi-conducteur organique. Nous présenterons les notions générales de la relaxation diélectrique nécessaires afin d'interpréter les réponses dipolaires.

## **II.4 La relaxation diélectrique**

Dans cette section nous rappelons les définitions et les modèles permettant l'interprétation des réponses diélectriques obtenues par spectroscopie d'admittance. Ces modèles ont été établis essentiellement par l'étude d'isolant. Néanmoins, leurs utilisations peuvent être appliquées à d'autres matériaux. Les observations que nous avons obtenu seront présentées dans le Chapitre III.

Nous présenterons tout d'abord, certaines notions fondamentales telles que la polarisation des diélectriques (permittivité relative), les pertes diélectriques, et les phénomènes de relaxation. Elles décrivent les propriétés physiques intrinsèques du matériau et ont un effet direct sur leur comportement électrique. Nous introduirons ensuite quelques modèles numériques décrivant les mécanismes de relaxation diélectrique qui apparaissent sous polarisation sinusoïdale dans la gamme de fréquence de 0,1 Hz à 1 MHz. Enfin, nous appliquerons ces mécanismes de relaxation dans le cas d'un semi-conducteur organique.

### **II.4.1 Définition de la polarisation diélectrique**

Quelque soit le matériau considéré (isolant, conducteur, semi-conducteur), les charges présentes sont susceptibles de se déplacer dans un volume confiné sous l'effet d'un champ électrique, on dit qu'il est polarisé.

Lorsqu'on applique une tension  $V(t)$  sur deux électrodes métalliques placées dans le vide, la relation entre le déplacement électrique induit  $\vec{D}$  et le champ électrique entre ces deux armatures métalliques s'écrit :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (II-8)$$

Où  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$  est la permittivité du vide et  $\vec{E}$  est le champ électrique  $\text{V.m}^{-1}$  appliqué entre les électrodes.

Si l'on introduit un matériau, il faut alors prendre en compte l'aptitude qu'il possède à pouvoir se polariser sous l'action du champ.

Le déplacement électrique induit devient :

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}(t) \quad (II-9)$$

Avec

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{E} \quad (II-10)$$

$\vec{P}$  représente la polarisation diélectrique (ou densité volumique des moments dipolaires du milieu). Il s'exprime en  $\text{C.m}^{-2}$ . Des charges qui peuvent être déplacées sur une longue distance entraînent un moment dipolaire important et donc une grande susceptibilité, nommée  $\chi$ . Celle-ci est liée à la permittivité relative (ou constante diélectrique). Ces deux paramètres sont sans dimension et caractérisent les propriétés de polarisation du matériau. Une permittivité relative égale à 1 ne produit aucune polarisation. Une valeur s'éloignant de 1 décrit la capacité du matériau à se polariser.

Dans un matériau soumis à un champ électrique alternatif, la polarisation ne suit pas le champ de façon instantanée, la relaxation diélectrique indique le retour à une position d'équilibre du système et induit des pertes énergétiques. La grandeur caractéristique du phénomène est la durée de relaxation  $\tau$ .

La fonction de réponse du diélectrique en fonction du temps, notée  $f(t)$ , caractérise la réponse du matériau à cette excitation électrique (perturbation électrique sinusoïdale dans notre cas). En intégrant cette fonction et le champ électrique, on obtient alors la polarisation :



$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} f(\tau) E(t-\tau) d\tau \quad (II-11)$$

Le calcul de la transformée de Fourier de cette équation permet d'obtenir la polarisation en fonction de la fréquence.

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi^*(\omega) E(\omega) \quad (II-12)$$

Où  $\chi^*$  correspond à la susceptibilité complexe, soit :

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega) \quad (II-13)$$

Où  $\chi'$  représente l'amplitude de la polarisation en phase avec le champ électrique et  $\chi''$  représente l'amplitude de la polarisation en quadrature avec le champ électrique (pertes diélectriques).

### II.4.2 Modèle de relaxation diélectrique d'un moment dipolaire permanent

Dans les semi-conducteurs organiques, nous avons considéré que chaque dipôle est indépendant les uns des autres. C'est-à-dire que les interactions entre dipôles sont de type champ moyen. Avec cette approximation nous pouvons nous concentrer sur l'étude d'un dipôle unique. Une représentation d'un dipôle permanent est présentée sur la figure II-13 :

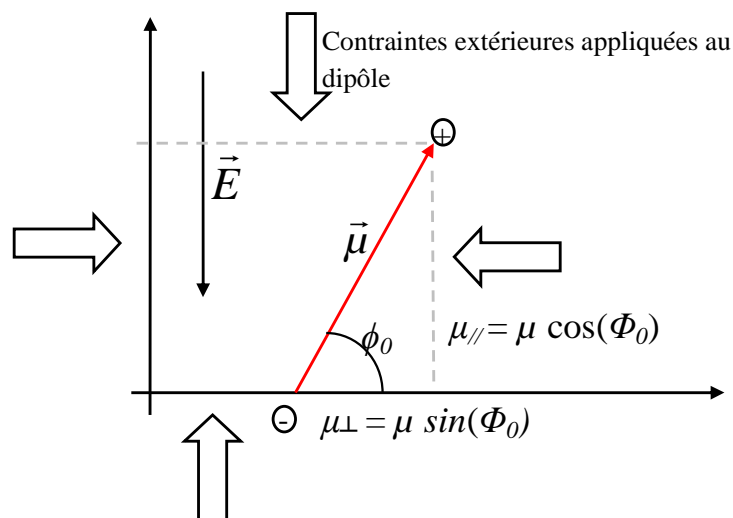


figure II-13 : Représentation mathématique d'un dipôle permanent soumis à un champ électrique  $\vec{E}$  et contraint par son environnement.

Par convention un dipôle est orienté vers la charge positive. Ce dipôle est incliné d'un angle  $\phi_0$  par rapport à la normale à l'interface et  $\vec{E}$  correspond au champ électrique appliqué.

Le dipôle est dans un environnement fortement contraint qui est décrit par la fonction  $f(t)$ . Il pourrait être légèrement réorienté par le champ électrique et sa position peut varier à cause des vibrations du film. Ce mouvement restreint est supposé se produire dans le plan défini par le dipôle et l'axe du champ électrique appliqué par conséquent nous considérons que ce mouvement n'est présent que dans une seule dimension. Le mouvement angulaire dynamique se traduit par  $\phi = \phi_0 + \delta\phi$  avec  $\phi_0$  le moment permanent du dipôle est  $\delta\phi$  la variation angulaire du moment dipolaire.

Afin de décrire le mouvement du dipôle en fonction du potentiel appliqué nous avons défini les différentes interactions en présence :

- Le dipôle possède un moment d'inertie  $J$ . Il est confiné dans un potentiel harmonique  $k(\delta\phi)^2/2$ .
- Le champ électrique local vu par le dipôle se décompose en deux composantes  $E_{ac}(t) + E_{dc}$  où  $E_{dc}$  est la composante continue et  $E_{ac}$  une petite perturbation alternative.
- Les effets de l'environnement entourant le dipôle se décompose aussi en deux composantes : une constante de raideur élastique  $k$ , un terme de viscosité  $\eta$  qui décrit d'interaction avec un champ aléatoire  $\xi(t)$ .

Toutes ces interactions décrivent le comportement d'un dipôle soumis à une perturbation dans un environnement contraint. L'équation du mouvement pour des fluctuations angulaires prend la forme d'une équation de Langevin généralisée (II-14). Cette équation équivaut à celle d'un oscillateur harmonique dans laquelle nous avons détaillé les interactions avec le milieu.

$$J\delta\ddot{\phi}(t) + \int_0^t \eta(t-t')\delta\dot{\phi}(t')dt' + (k + \mu_{//}E_{dc})\delta\phi(t) = \xi(t) + \mu_{\perp}E_{AC}(t) \quad (II-14)$$

Pour écrire cette équation, nous avons pris en compte la modification de la position d'équilibre du dipôle induit par le champ continu en changeant de variable:  $\delta\phi \rightarrow \delta\phi + \frac{\mu_{\perp}}{k + \mu_{//}E_{dc}}$

Dans l'équation,  $\xi(t)$  décrit les petites vibrations aléatoires entre le milieu et le dipôle. Ce terme et la composante de friction sont liés par le théorème de fluctuation-dissipation suivant :

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = k_B T \eta (|t - t'|) = k_B T \eta_s f(|t - t'|) \quad (II-15)$$

où  $\langle \rangle$  est la moyenne sur le bruit thermique. Pendant la durée de notre expérience nous avons supposé que le système est en équilibre avec la température T.  $\eta_s$  est le coefficient de viscosité du milieu (coefficient de Stoke) et  $f(t)$ , une fonction sans dimension. Elle correspond à la fonction  $f(t)$  décrite dans l'équation (II-11) et décrit la « mémoire du milieu ».

La susceptibilité diélectrique,  $\chi$ , associée à l'équation de Langevin Généralisée à été résolue dans les travaux de Pleutin *et al.* [Pleutin2010], l'équation suivante est obtenue :

$$\chi(\omega) = \chi_0 \frac{1}{1 + s\tau \tilde{f}(s)} \quad (II-16)$$

avec  $\chi_0 = 1/k$ ,  $s = j\omega$  et  $\tilde{f}(s)$  la transformée de Laplace suivante  $\tilde{f}(s) = \int_0^{+\infty} f(t) \exp(-st) dt$

Ici la variation  $1/k$  montre que plus la constante de raideur élastique est importante et plus la susceptibilité est faible. Le temps caractéristique de la relaxation dépend du champ appliqué et correspond à l'équation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k + \mu_{//} E_{dc}}{\eta_s} \quad (II-17)$$

Cette équation met en évidence l'influence des forces appliquées au dipôle sur le temps de relaxation. Ainsi, plus la constante de raideur  $k$  est importante et plus le retour à l'équilibre sera rapide. Inversement plus la force de friction  $\eta_s$  est grande et plus le temps de relaxation sera grand. De plus, en suivant les changements de la fréquence caractéristique avec le champ électrique, nous pouvons déduire l'orientation du dipôle.

Les mesures de spectroscopie d'admittance appliquées aux jonctions MOS organiques fournissent des informations sur la manière dont le dipôle interagit avec son environnement.

### II.4.3 Les différents types de polarisation diélectrique

On distingue en général quatre grands types de polarisations diélectriques : électronique, atomique, d'orientation et interfaciale [Dubois1998].

La polarisation électronique :

---

L'application d'un champ électrique induit un léger déplacement du nuage électronique de l'atome par rapport à son noyau. Un dipôle est alors créé. La durée de relaxation étant très courte, cette polarisation intervient pour des fréquences supérieures aux fréquences optiques (de l'ordre de  $10^{15}$  Hz).

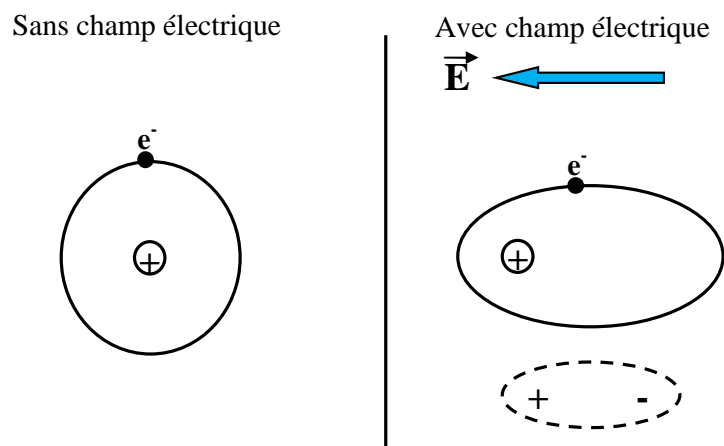


figure II-14 : Représentation d'une polarisation électronique de l'atome. Le dipôle créé suit le champ électrique.

Polarisation atomique (ou polarisation ionique) :

Lorsqu'on soumet un champ électrique à une molécule, le déplacement des atomes les uns par rapport aux autres au sein de cette molécule laisse apparaître un moment dipolaire atomique (polarisation atomique). Cette dernière intervient dans la gamme des fréquences infrarouges ( $10^{12}$  à  $10^{14}$  Hz).

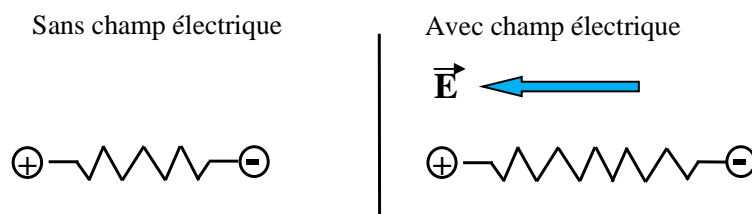


figure II-15 : Représentation d'une polarisation atomique au sein d'une molécule.

Polarisation d'orientation (ou dipolaire ou de Debye) :

Cette polarisation apparaît lorsqu'une molécule possède un moment dipolaire permanent. L'application d'un champ électrique induit l'orientation des dipôles dans le sens du champ électrique. Le temps d'orientation des dipôles correspond à des fréquences comprises entre le domaine des audiofréquences et celui des radiofréquences ( $\sim 10^2$  à  $10^8$  Hz). C'est la gamme de fréquence sur laquelle nous travaillons.

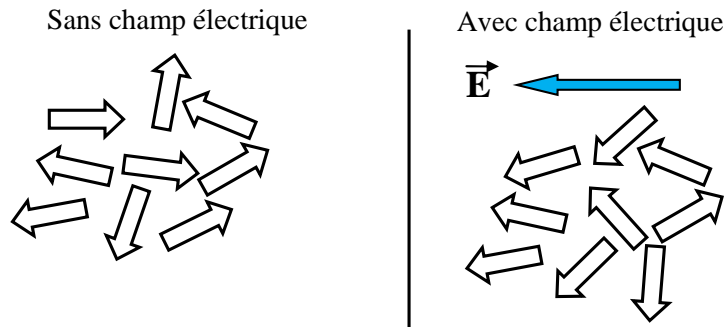


figure II-16 : Représentation de la polarisation d'orientation. Le champ électrique oriente les dipôles permanents.

Polarisation interfaciale (ou d'électrode) :

L'application d'un champ électrique induit un déplacement de charges entre des pièges qui a pour effet l'accumulation de charges au voisinage des électrodes. Cette polarisation apparaît dans les matériaux hétérogènes lorsque ceux-ci possèdent des permittivités et des conductivités différentes. Son temps d'établissement étant très long, on la retrouvera à des fréquences basses.

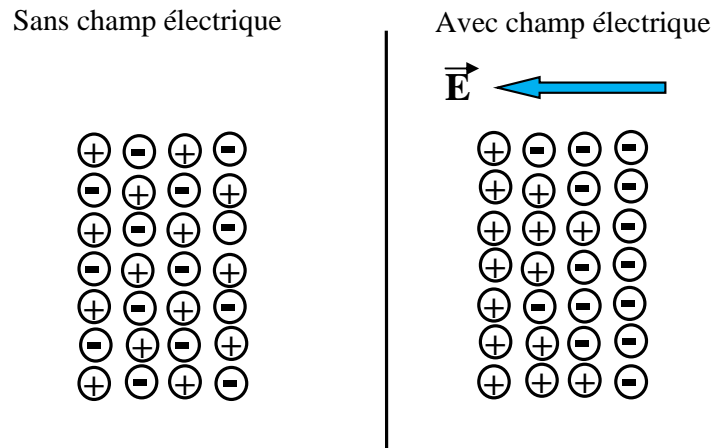


figure II-17 : Représentation d'une polarisation interfaciale. Les charges mobiles suivent le champ électrique appliqué créant un dipôle moyen entre les deux électrodes.

Les gammes de fréquences de la polarisation interfaciale interviennent aussi dans notre fenêtre de mesure.

La figure II-18 présente de manière schématique ces différentes polarisations selon leur temps de relaxation ainsi que leurs influences sur les parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe.

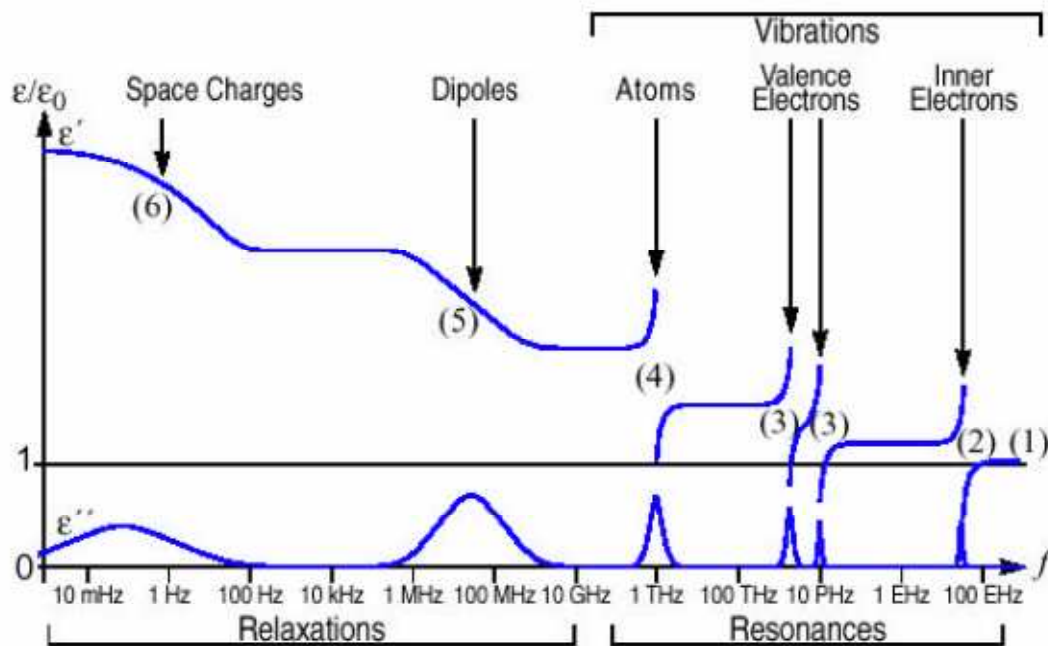


figure II-18 : Présentation des pertes diélectriques et des modes de relaxations des différentes polarisations [Jonscher1977]

Une durée de relaxation  $\tau$  dans le domaine temporel correspond à une fréquence de coupure caractéristique  $f_c = 1 / (2\pi \tau)$  dans le domaine fréquentiel. Une polarisation moins élevée se caractérise par une chute de la permittivité autour de la fréquence caractéristique et d'une augmentation du facteur de pertes. Les polarisations électroniques et atomiques sont des phénomènes de résonances. Les polarisations dipolaires et charges d'espace (interfacial) sont des phénomènes de relaxation.

Dans la gamme de fréquence étudiée ( $10^{-1}$  à  $10^5$  Hz), l'influence des polarisations électroniques et atomiques est négligeable face aux polarisations d'orientations et interfaciales et par conséquent nous ne parlerons que des phénomènes de relaxation.

#### II.4.4 La loi de Kramers-Kronig

La figure II-18 montre que chaque type de polarisation induit une diminution de la permittivité avec la fréquence ainsi qu'un pic de pertes diélectriques. Cette imbrication est décrite par les équations de Kramers-Kronig.

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \chi''(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (II-18)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \omega \int_0^{\infty} \frac{\chi'(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (II-19)$$

Ces équations permettent d'obtenir les variations de la susceptibilité  $\chi$  réelle à partir des pertes diélectriques ou inversement et de vérifier la cohérence entre deux mesures. En effet, il est possible qu'un phénomène mesuré masque totalement un autre phénomène. Par exemple, des fuites importantes à travers l'oxyde, se traduisant par une conductivité (pertes diélectriques importantes), peuvent masquer les phénomènes de relaxation. Ces équations peuvent alors soustraire l'influence de la conductivité et retrouver les phénomènes de relaxations.

#### II.4.5 La relaxation de type Debye

Il existe plusieurs modèles qui décrivent le comportement de la susceptibilité, au début du XXème siècle, en étudiant les diélectriques liquides, Debye a montré que si tous les dipôles ont le même temps de relaxation  $\tau$  et n'interagissent pas entre eux, la permittivité complexe suit la loi suivante [Debye, 1929] [Raju, 2003] :

$$\epsilon_{Debye}^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (II-20)$$

Avec  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$  ou  $\epsilon_s$  est la permittivité basses fréquences,  $\epsilon_{\infty}$  est la permittivité hautes fréquences,  $\tau$  est le temps caractéristique de la relaxation et  $\omega$  est la pulsation (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ). Cette relaxation est un cas particulier pouvant décrire le mécanisme de piégeage / dépiégeage de charges libre dans un semi-conducteur inorganique. Dans ce cas un tel mécanisme indiquerait que le dipôle perturbe le milieu qui se relaxe instantanément, il n'y a donc pas d'effets de « mémoire » du milieu.

#### II.4.6 Les différents types de relaxations

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un temps de relaxation moyen est visible, il existe plusieurs modèles dérivés de l'équation de Debye qui permettent de décrire ces comportements. Contrairement à l'approche classique qui suppose une distribution de temps de relaxation (*Distribution of Relaxation Time*), dans notre cas, le temps de relaxation est fixé par la constante de raideur  $k$  et le terme de viscosité  $\eta$ . Les lois de puissances décrivent la relaxation du milieu après avoir été perturbé par le dipôle. Les différents modèles proposés sont présentés ci-dessous :

Relaxation de type Cole-Cole :

Cette équation permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus « aplatie » qu'une réponse de type Debye [Cole1941].

$$\mathcal{E}_{colecole}^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (j\omega\tau)^{\alpha}} \quad (II-21)$$

Le paramètre  $\alpha$  est compris entre 0 et 1. Cette équation est couramment utilisée dans le cas de diélectriques amorphes

Relaxation de type Davidson-Cole :

Cette équation décrit une réponse fréquentielle asymétrique. Elle est de type Debye dans les basses fréquences et une pente plus faible dans les hautes fréquences [Davidson1951].

$$\mathcal{E}_{Davidson-Cole}^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + j\omega\tau]^{\beta}} \quad (II-22)$$

Avec  $\beta$  compris entre 0 et 1. Cette équation est utilisée dans les diélectriques liquides.

Relaxation de type Havriliak-Negami :

Cette équation décrit une réponse fréquentielle asymétrique. On peut moduler les pentes en basses et en hautes fréquences avec les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  [Havriliak1966].

$$\mathcal{E}_{Havriliak-Negami}^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (j\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} \quad (II-23)$$

Avec  $0 < \alpha \leq 1$  et le produit  $\alpha.\beta \leq 1$

Pour  $\alpha=\beta=1$ , nous retrouvons une réponse de type Debye. Ces différentes lois de puissances décrivent indirectement la propriété des dipôles à suivre le champ appliqué.

### II.4.7 Comparaison des modèles de relaxation

Ces modèles ont été simulés afin de visualiser les différents comportements. Les résultats sont présentés pour la permittivité réelle  $\mathcal{E}'(\omega)$  et les pertes diélectriques  $\mathcal{E}''(\omega)$  sur la figure suivante.



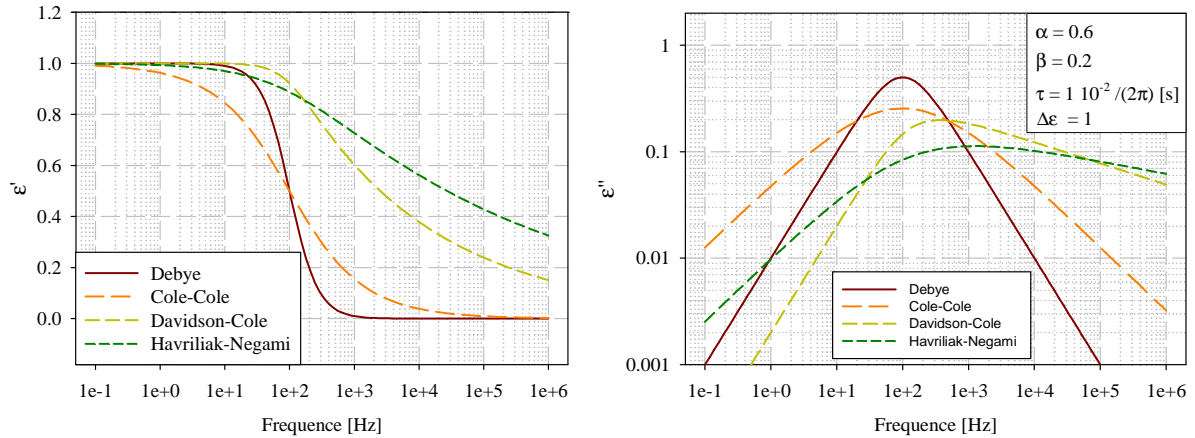


figure II-19 : Variation de la permittivité réelle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les différents modèles.  $\Delta\epsilon = 1$ ,  $\tau = 10^{-2}/(2\pi)$  en seconde,  $\alpha = 0.6$  et  $\beta = 0.2$ .

Ces courbes montrent l'influence des différentes lois de puissances, une loi de puissance élevée réduit légèrement le maximum du pic de conductance. Pour l'équation de Debye, la valeur du maximum du pic est égale à la moitié de la permittivité réelle. Le maximum des pertes diélectriques correspond au maximum des variations de permittivité réelle.

## II.5 Description des outils d'analyse de la relaxation diélectrique

Les fonctions que nous avons utilisées afin de décrire les comportements sont présentées dans cette section. Nous proposerons alors une simulation complète composée de paramètres physiques permettant de décrire la relaxation diélectrique d'une jonction MOS.

Ces outils ne sont utilisables que pour un système dont l'oxyde empêche le courant de circuler entre les électrodes. Les contributions résultantes se ramènent alors à une capacité décrite par l'équation :

$$\frac{Y_m(\omega)}{\omega} = jC^*(\omega) \quad (II-24)$$

Avec  $Y_m$  l'admittance mesurée et  $C^* = C' - jC''$

Or

$$C^*(\omega) = \frac{\epsilon_0 \epsilon^* A}{d} \quad (II-25)$$

Où  $A$  et  $d$  représentent respectivement la surface et l'épaisseur du diélectrique. Les équations (II-24) et (II-25) conduisent à l'équation suivante (dans le cas d'une relaxation de type Debye) :

$$\frac{Y_m(\omega)}{\omega} = j(C'(\omega) - jC''(\omega)) = j\left(\frac{\epsilon_0}{d}\left(\epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + \omega^2\tau^2} - j\frac{\Delta\epsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\right)\right) \quad (II-26)$$

$$\frac{Y_m(\omega)}{\omega} = jC'(\omega) + C''(\omega) = jC_\infty + \frac{\epsilon_0}{d} \frac{\Delta\epsilon}{1 - j\omega\tau}$$

Avec  $C_\infty = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{d}$  la capacité surfacique à haute fréquence. Ce paramètre décrit les contributions participant uniquement à la polarisabilité du matériau (charges libres, polarons, etc...), donc le comportement d'une jonction dans laquelle les contributions lentes ont été supprimées. La variation de  $C_\infty(V)$  en fonction de la tension fournit des informations sur les propriétés électrostatiques de la jonction idéale, donc sans défauts. On y extrait notamment la permittivité relative du matériau.

Par souci de clarté et de cohérence avec les mesures, nous avons choisi le formalisme suivant :

$$\Re\left(\frac{Y_m(\omega)}{\omega}\right) = C''(\omega) \propto \chi''(\omega) \quad \text{et} \quad \Im\left(\frac{Y_m(\omega)}{\omega}\right) - C_\infty = C'(\omega) \propto \chi'(\omega) \quad (II-27)$$

Cela revient à utiliser les fonctions complexes suivantes :

Dans le cas d'une réponse de type Debye :

$$F_D(\omega) = \frac{A_D}{1 - j\omega\tau} \quad (II-28)$$

Dans le cas d'une réponse de type ColeCole :

$$F_{cc}(\omega) = \frac{A_{cc}}{1 + (-j\omega\tau)^\alpha} \quad (II-29)$$

$A_D = \frac{\epsilon_0 \Delta\epsilon_{Debye}}{d}$  et  $A_{cc} = \frac{\epsilon_0 \Delta\epsilon_{ColeCole}}{d}$  sont les amplitudes de la réponse de type Debye et de

type ColeCole respectivement. Le paramètre  $\Delta\epsilon = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$  décrit la permittivité des contributions

---

« lentes ». Il ne dépend que de la tension appliquée.  $\tau$  est le temps caractéristique de la relaxation et  $\omega$  est la pulsation (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ).

En résumé nous décrivons les comportements dynamiques des réponses diélectriques par des représentations de type Debye ou ColeCole. Celles-ci sont associées aux comportements fréquentiels des oscillateurs harmoniques. Les paramètres extraits décrivant leurs relaxations et leurs permittivités sont résumés dans le tableau II-2 :

	Oxyde de silicium	Pentacène
Permittivité relative $\epsilon_\infty$	3,9	3,61 [Kim2011]
Permittivité liée à la contribution dipolaire $\Delta\epsilon$	$\Delta\epsilon_{\text{oxyde}}$ Cette valeur est constante.	$\Delta\epsilon_{\text{organique}}$ Cette valeur dépend de la tension appliquée.
Permittivité totale $\epsilon_r$ en accumulation	$3,9 + \Delta\epsilon_{\text{oxyde}}$	$3,61 + \Delta\epsilon_{\text{organique}} (V_{\text{accu}})$
Permittivité totale $\epsilon_r$ en déplétion	$3,9 + \Delta\epsilon_{\text{oxyde}}$	$3,61 + \Delta\epsilon_{\text{organique}} (V_{\text{dep}})$

tableau II-2: Récapitulatif des permittivités extraites à partir de la relaxation diélectrique.

Le tableau II-2 résume tout les paramètres liés à la permittivité extrait du modèle. Nous étudierons les variations des permittivités du pentacène en fonction de la tension.

## II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la technique de spectroscopie d'admittance. Cette mesure est utilisée quotidiennement dans les semi-conducteurs inorganiques afin de déterminer la densité de charges piégées dans la structure. Nous avons présenté les adaptations de cette méthode pour les semi-conducteurs organiques. Nous avons montré que la mesure par spectroscopie d'admittance est décrite par l'intermédiaire de circuits électriques équivalent qui ne traduisent pas toujours le comportement de relaxation du milieu. C'est pourquoi, nous nous sommes orientés vers une description différente en considérant le matériau non plus comme un semi-conducteur mais comme un diélectrique polarisable, la réponse diélectrique mesurée correspond à un processus de relaxation lié à des impuretés présentes dans la structure porteuses de moments dipolaires permanents. Afin d'analyser ces réponses

diélectriques, nous avons présenté les notions élémentaires de la relaxation diélectrique d'un matériau et nous avons proposé un modèle de relaxation diélectrique dû à un dipôle permanent qui peut être mesuré par spectroscopie d'admittance. Les modèles mathématiques présentés décrivent les phénomènes de relaxation comme des oscillateurs harmoniques soumis à une perturbation. Nous utiliserons ces outils afin de décrire les comportements mesurés et interpréterons les résultats à travers les variations des paramètres d'ajustements utilisés.

## Chapitre III. Réalisation et protocoles expérimentaux de jonctions Métal/Oxyde/Semi-conducteur organique/Métal

Nous présenterons dans ce chapitre les structures Métal/Oxyde/Semi-conducteur organique/Métal (MOS) utilisés dans cette thèse. Les procédés de fabrication seront développés dans la section III.1 de ce chapitre. Nous avons utilisé un substrat  $\text{Si}^+/\text{SiO}_2$  sur lequel nous avons réalisé plusieurs échantillons avec des épaisseurs de pentacène différentes et des recuits post dépôts. Dans la section III.2, nous décrirons l'analyse morphologique surfacique que nous avons effectuée par des images AFM afin de visualiser l'influence du recuit post dépôt et la morphologie du pentacène. Des transistors ont été fabriqués en suivant le même procédé de fabrication que les jonctions MOS et leurs caractéristiques seront présentées dans la section III.3. Ensuite, dans la section III.4 nous présenterons le protocole de mesure par spectroscopie d'admittance qui a été mis en place afin de limiter les influences expérimentales. Enfin, les réponses diélectriques obtenues avec ce protocole sur des jonctions MOS seront présentées dans la section III.5 de ce chapitre.

### III.1 Réalisation des échantillons

Dans le cadre du projet ANR CADISCOM (Caractérisation Dynamique des pièges aux Interfaces diélectriques/Semi-Conducteurs Organiques. Application aux polymères obtenus par Métathèse), la réalisation des échantillons a été effectuée à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (I.E.M.N.) à Lille. La figure III-1 présente le composant « type » réalisé durant cette thèse.

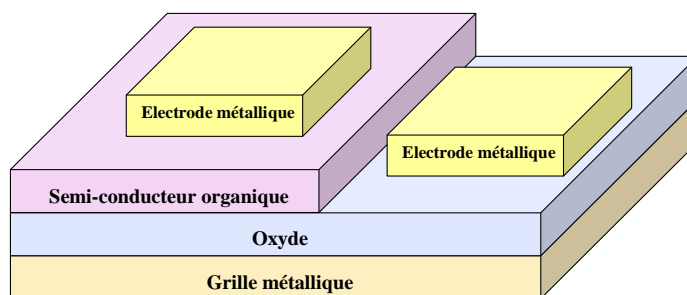


figure III-1 : Echantillon type fabriqué à l'IEMN. Il est composé de deux jonctions : à gauche une jonction Métal/Oxyde/Semi-conducteur organique/Métal (MOS), à droite une jonction Métal/Oxyde/Métal (MIM), nommée jonction de « référence ». Des structures « transistors » ont été également réalisées sur le même principe.

Le semi-conducteur organique est déposé sur un substrat  $\text{Si}^+/\text{SiO}_2$  couramment utilisé dans l'industrie de la microélectronique. Ensuite, des électrodes métalliques sont déposées à travers un masque mécanique. Une partie du substrat est protégée du dépôt afin de fabriquer une jonction MIM

dans le but de mesurer la réponse diélectrique de l'oxyde. Cette jonction Métal/isolant/Métal sera appelée jonction de « référence ».

### III.1.1 Les substrats utilisés

Le contact métallique (face arrière) utilisé dans cette thèse est composé de silicium (d'orientation 100) fortement dopé avec du phosphore (dopage type n). La résistivité est comprise entre 1 et 3 m $\Omega$ .cm. Un substrat (nommé SiO<sub>2</sub> « Reims ») composé d'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub> de 70 nm ( $\pm$  7 nm) est fabriqué par l'industriel Siltronix.

Nous avons utilisé d'autres épaisseurs d'oxydes (70 nm, 87 nm et 200 nm) qui ont été fabriquées en cours de thèse à la centrale technologique de Lille. Ils sont nommés SiO<sub>2</sub> « Lille ». Tous les échantillons caractérisés sont énumérés dans l'Annexe.

### III.1.2 Le dépôt du semi-conducteur

Avant chaque dépôt de semi-conducteur organique, le substrat de silicium est plongé dans un bain à ultrason à l'acétone puis à l'isopropanol respectivement pendant 10 min. Ces solvants permettent de retirer les impuretés de la surface de l'oxyde. Ensuite, il est placé dans une enceinte UV-Ozone pendant 30 min afin d'enlever les contaminants organiques résiduels par photodissociation. Au cours de cette thèse, deux semi-conducteurs organiques ont été déposés, le pentacène et le polymère P3HT (poly(3-hexylthiophène)). Ce dernier a été utilisé à la fin de ma thèse et permettra de montrer la similitude des comportements mesurés.

#### Le dépôt du pentacène

Le pentacène (d'une pureté supérieure à 99%<sup>5</sup>) est déposé par évaporation sous vide (de l'ordre de 2 10<sup>-2</sup> Torr). Ce procédé est schématisé sur la figure III-2.

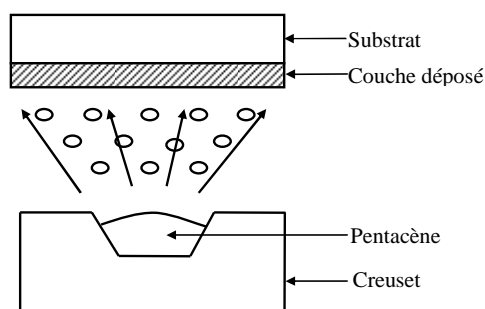


figure III-2 : Principe d'évaporation du pentacène. Les molécules de pentacène sont chauffées et évaporées dans un bâti sous vide. Elles se condensent naturellement sur le substrat.

Le bâti est placé dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (inférieure à 0,1 ppm d'O<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O). Le chauffage du creuset est effectué par effet Joule dont la température permet de contrôler la

<sup>5</sup> <http://www.polysis.co.kr/>

vitesse du dépôt. Une balance à quartz mesure les vitesses et les épaisseurs déposées. Les vitesses de dépôt sont de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-2}$  à  $0,1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$  ceci dans le but de favoriser l'organisation des molécules entre elles [Wang2008]. Les films de pentacène réalisés ont des épaisseurs comprises entre 40 nm et 165 nm. Certains d'entre-eux ont été recuits entre  $60^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes après la métallisation car il a été montré [Ahn2009] [Chou2011] qu'un recuit post dépôt permettait d'augmenter la cristallinité, et par conséquent les caractéristiques électriques. L'impact du recuit sera étudié dans la section III.2.

### Le dépôt du P3HT

Nous avons également étudié des films de P3HT. Le P3HT régiorégulier permet d'obtenir des films bien organisés, et par conséquent des propriétés électriques intéressantes [Urien2008]. Il offre une mobilité de trou de l'ordre de  $0,1 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [Sirringhaus1999]. Ce semi-conducteur est utilisé dans le cadre de la réalisation de transistors [Qiu2012] mais aussi dans les applications photovoltaïques [Zheng2012]. La figure III-3 présente un groupement de P3HT dans sa forme régiorégulière.

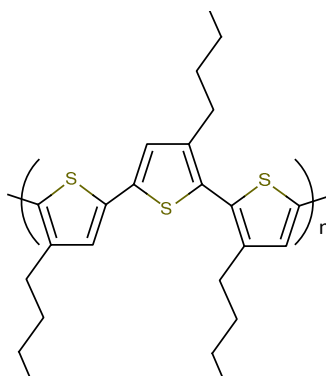


figure III-3 : Représentation d'un groupement régiorégulier de P3HT.

La taille des molécules ne lui permet pas d'être évaporé comme le pentacène. En revanche ce matériau est soluble et il peut être déposé par la technique de *spin-coating*, présentée brièvement sur la figure III-4.

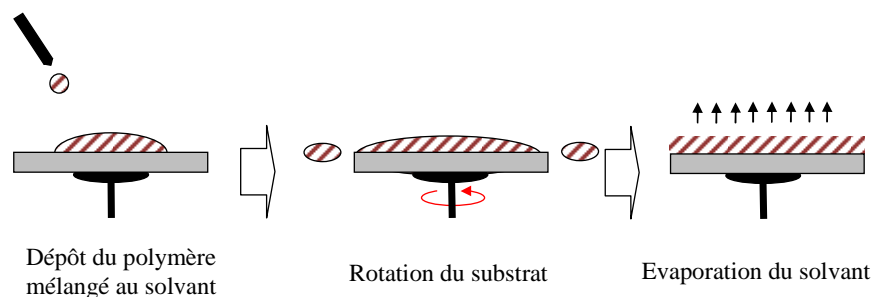


figure III-4 : Principe du dépôt du P3HT. Le polymère est déposé en solution sur le substrat. La rotation de la tournette forme un film uniforme. Pour finir, le recuit permet d'évaporer le solvant et d'auto-organiser les molécules.

Dans notre travail, le P3HT est dissous dans du chloroforme avec un rapport de 1 mg/ml. Cette solution est préservée des agitations dans le but de protéger au maximum les longueurs des polymères. Lors du dépôt par spin-coating, la vitesse de rotation et l'accélération du substrat contrôlent l'épaisseur du film. Dans notre cas, nous avons réalisé des échantillons de 20 nm d'épaisseur, avec une vitesse de 600 tr/min atteinte en 500 ms. Enfin, l'échantillon est chauffé à 100 °C pendant 1h afin d'évaporer le solvant et de former le film.

### III.1.3 La métallisation

Après chaque dépôt de semi-conducteur, les contacts métalliques sont déposés à travers un masque. Cette métallisation est un dépôt de film mince pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. C'est une technique d'évaporation simple qui consiste à chauffer un métal qui, une fois vaporisé, va se condenser sur le substrat.

Dans notre cas, le métal déposé (or ou aluminium) est rendu dans sa phase liquide par bombardement électronique. Des électrons sont émis par effet thermo-électronique à partir d'un filament de tungstène chauffé. Ceux-ci sont attirés vers la cible par une différence de potentiel de 10 kV. Le substrat étant à température moins élevée, le métal vaporisé se condense à la surface. Un exemple d'échantillons réalisés est présenté sur la figure III-5. Cette photographie montre les différentes architectures obtenues par le masque mécanique.

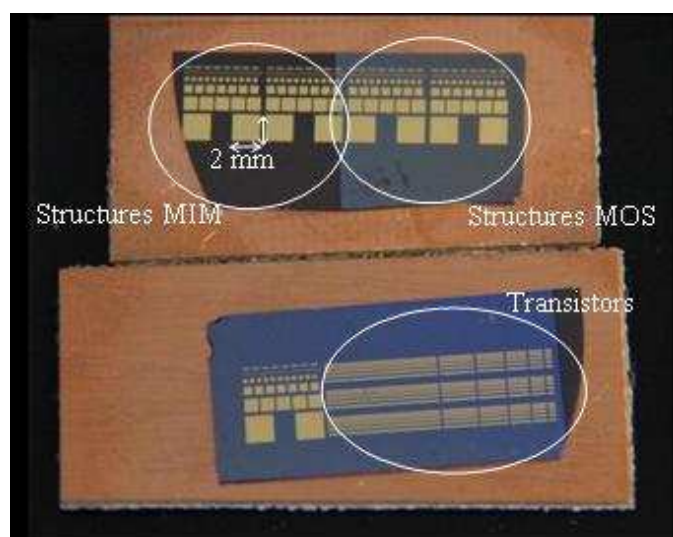


figure III-5 : Photographie des échantillons fabriqués. Les structures sont repérées par les cercles blancs. Sur l'échantillon supérieur les électrodes de gauche sont des structures MIM (jonctions de « références »), à droite des structures MOS. Au niveau inférieur, les électrodes en ligne correspondent à des architectures transistor (bottom gate, top contact).

Sur ces photographies, les électrodes carrées correspondent aux « capacités » et les électrodes en ligne représentent les composants transistors (bottom gate, top contact). Les couleurs différentes du premier échantillon correspondent à gauche aux capacités MIM et à droite (la partie bleutée) aux jonctions MOS. Les échantillons ainsi fabriqués ont été caractérisés physiquement et électriquement



sous atmosphère ambiante. Entre les campagnes de mesures ils sont stockés sous vide ( $10^{-3}$  mbar) afin de limiter le vieillissement dû à l'air ambiant [Lu2011].

### III.2 Influence du recuit sur la morphologie du pentacène

Les performances électriques du film de pentacène obtenues dépendent directement de nombreux facteurs (épaisseur du semi-conducteur, fonctionnalisation de surface,...) et des conditions expérimentales (température, pression, vitesse de dépôt, influence de l'oxygène,...) [Ruiz2003] [Gu2005] [Lohani2010] [Simeone2011]. Les propriétés du pentacène à s'auto-organiser ont été largement étudiées [Shtein2002] [Yang2005] [Kim2010] [Ruiz2003]. Tous ces paramètres qui influencent les propriétés électriques des films peuvent être étendus à l'ensemble des semi-conducteurs organiques.

D'un point de vue chronologique la détermination de la structure du pentacène remonte à 1962 [Campbell1962]. A cette époque Campbell déposait le pentacène par solution. Plus tard (2001), Siegrist *et al.* ont augmenté la cristallinité, améliorant ainsi les performances électriques en le déposant par évaporation. Ce mode de dépôt, largement utilisé depuis, permet de purifier et de densifier le film [Siegrist2001].

#### Morphologie du pentacène

Le pentacène est une petite molécule de formule  $C_{22}H_{14}$  appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il est formé de cinq noyaux benzéniques fusionnés linéairement représenté sur la figure III-6 (a). Sa morphologie en vue de côté est représentée sur la figure III-6 (b) et en vue de dessus sur la figure III-6 (c).

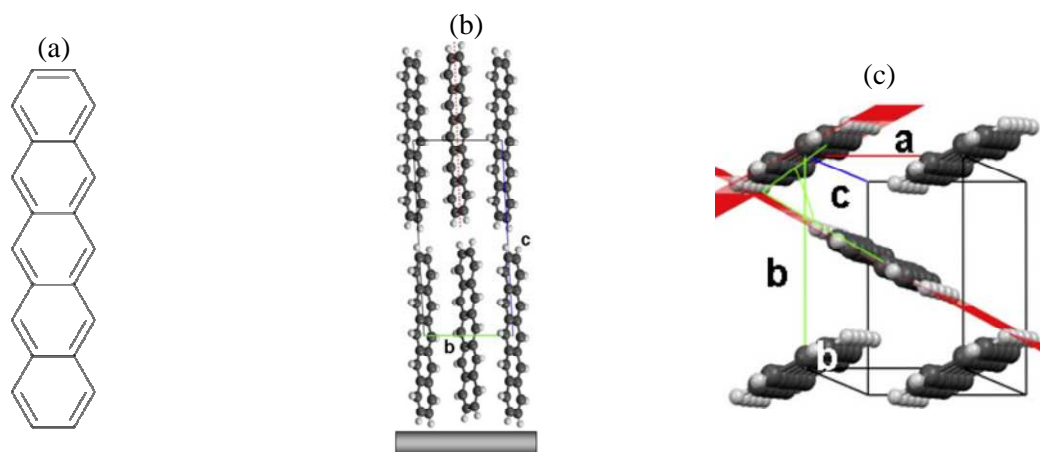


figure III-6 : (a) structure moléculaire du pentacène. (b) Représentation en vue de côté des molécules de pentacène (c) en vue de dessus [Nickel2008].

Sa structure  $\pi$ -conjugué est représentée par les doubles liaisons  $\pi$ . La structure cristalline est triclinique avec les unités cellulaires (représentée par le volume figure III-6 (c)) suivantes :

---

$a = 5,958 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,596 \pm 0,008 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 81,25 \pm 0,04^\circ$   $\beta = 86,56 \pm 0,04^\circ$  et  $\gamma = 89,80 \pm 0,1^\circ$ . Ces données ont permis d'estimer le volume d'une molécule de pentacène ( $342 \text{ \AA}^3$ ). Ce paramètre sera utilisé afin de calculer le nombre de molécules déposées. Les propriétés de cristallinité du pentacène en font l'un des meilleurs semi-conducteurs organiques de type p. La mobilité des trous peut atteindre  $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [Jurchescu2004] lorsqu'il est monocristallin et  $5,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [Lee2006] en phase polycristalline. Cette mobilité dépend aussi de l'interface utilisée : une mobilité de  $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a été obtenue sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> et jusqu'à  $6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  sur un diélectrique de type « polymère » [Yakuphanoglu2012]. Au-delà des aspects liés à la mobilité, nous nous sommes intéressés à la morphologie du film formé. Pour cela, nous avons caractérisé les surfaces des échantillons par microscope à force atomique (AFM).

Influence du recuit :

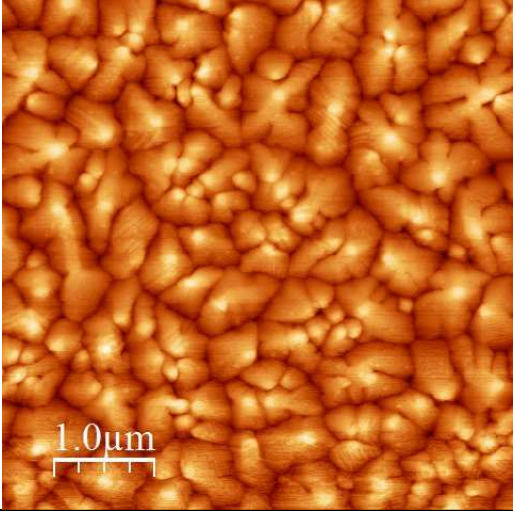
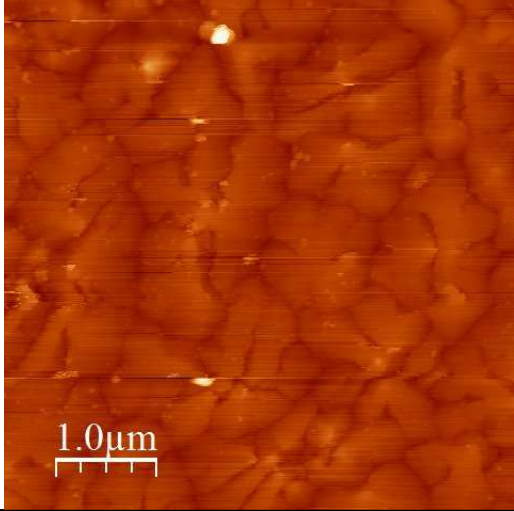
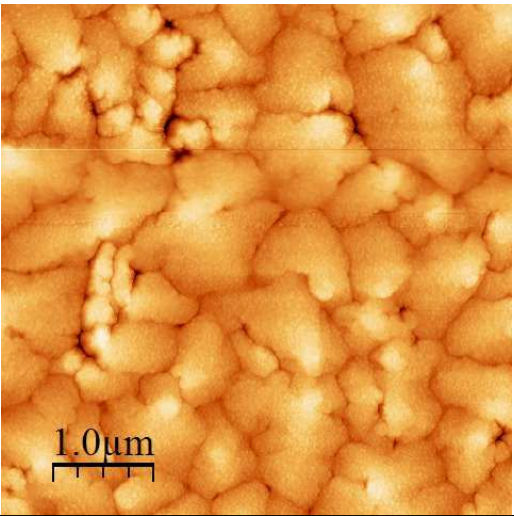
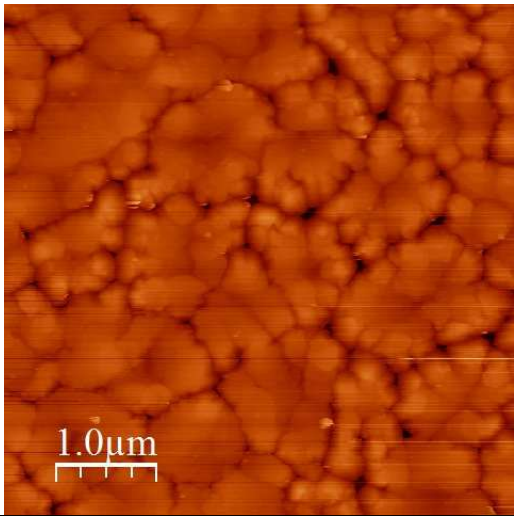
Les échantillons mesurés à l'AFM ont été fabriqués suivant la procédure décrite ci-dessus sur le même oxyde « Reims ». Les échantillons mesurés par AFM sont listés dans le tableau III-1 et les images AFM sur les figure III-7 à la figure III-11. Les mesures électriques des échantillons correspondant aux mesures AFM sont dans l'Annexe.

Mesures	Particularité
figure III-7	40 nm de pentacène, Pas de recuit
figure III-8	120 nm de pentacène, Pas de Recuit
figure III-9	40 nm de pentacène, Recuit 60°C
figure III-10	40 nm de pentacène, Recuit 100°C

*tableau III-1 : Récapitulatif des échantillons mesurés à l'AFM. Plusieurs épaisseurs et recuits ont été caractérisés.*

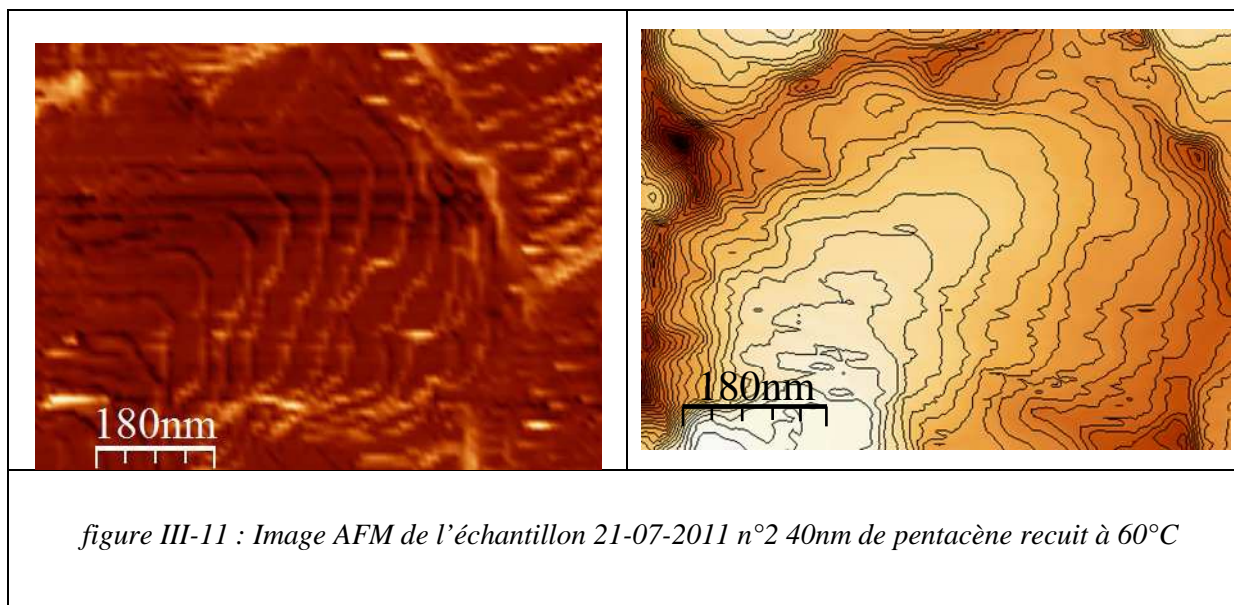
Les images obtenues représentent une surface de  $25 \mu\text{m}^2$  et ont été traitées avec le logiciel WSXM (*Windows Scanning X* (pour Tunnel, Force, Optique) *Microscope*). Ce logiciel est utilisé pour l'acquisition et le traitement de données des microscopes à champ proche<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> [www.nanotec.es](http://www.nanotec.es).

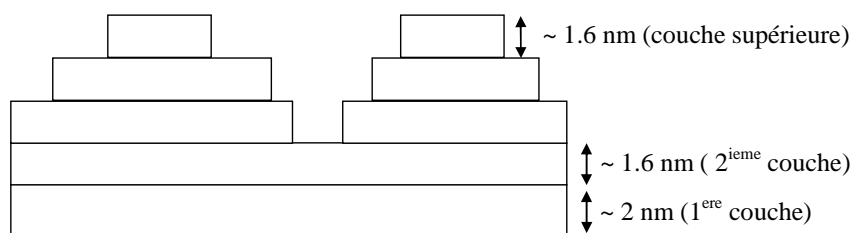
	
<p><i>figure III-7 : Image AFM en topographie 5 µm par 5 µm de l'échantillon 17-05-2011 n°2 40nm de pentacène sans recuit</i></p>	<p><i>figure III-8 : Image AFM en topographie 5 µm par 5 µm de l'échantillon 18-05-2011 n°5 120nm de pentacène sans recuit</i></p>
	
<p><i>figure III-9 : Image AFM en topographie 5 µm par 5 µm de l'échantillon 21-07-2011 n°2 40nm de pentacène 60°C recuit.</i></p>	<p><i>figure III-10 : Image AFM en topographie 5 µm par 5 µm de l'échantillon 13-09-2011 n°2 40nm de pentacène recuit 100°C.</i></p>

Sur les deux premiers échantillons (figure III-7 et figure III-8), nous observons des grains de formes pyramidales centrées et une augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film. Le premier recuit (60°C) présente des grains de formes pyramidales décentrées (figure III-9) tandis que le deuxième (100°C) présente de gros grains dendritiques (figure III-10).

Nous avons constaté que, plus le recuit est élevé, plus les grains deviennent importants et de formes dendritiques. Ce comportement a déjà été observé dans d'autres études [Yanagisawa2004] [Kim2010]. Ces auteurs ont montré la formation par monocouche de molécules de pentacène [Kim2010] et étudié l'influence des conditions expérimentales (température, vitesse de dépôt) sur la morphologie et la structure cristalline du film [Yanagisawa2004]. Nous avons observé la formation par monocouche en traitant l'image d'un grain de pentacène avec le logiciel WSXM et nous avons mis en évidence des lignes de niveau d'une hauteur de 2nm, le résultat obtenu est représenté sur la figure III-11.



Sur cet échantillon, nous avons observé des terrasses d'une hauteur de ~2 nm qui correspondent à la taille d'une molécule de pentacène [Wang2005]. Cet auteur a montré que les molécules de pentacène s'arrangent par couche et viennent former des terrasses d'une hauteur de molécule ce que nous avons retrouvé. La figure III-12 schématise la croissance du pentacène en « terrasse ».



*figure III-12 : Représentation schématique du film de pentacène sur un substrat SiO<sub>2</sub>.*

Ces terrasses sont liées à l'énergie d'absorption de la surface. La croissance de la première couche profite de cette énergie relativement élevée du substrat SiO<sub>2</sub>. Les molécules de pentacène sont alors plus fortement liées au substrat que de l'une à l'autre, entraînant ainsi la formation d'une première couche complète (figure III-12). La seconde couche profite encore d'une énergie d'absorption assez élevée liée au film mince de pentacène et plus les couches moléculaires de

pentacène se forment et plus l'énergie diminue. La transition du mode de croissance peut être attribuée à une variation de l'orientation moléculaire au cours de la croissance lorsque l'énergie absorption atteint une valeur critique. Les molécules de pentacène déposées ne sont plus fortement liées les unes aux autres entraînant la croissance par « îlots » dans les couches supérieures [Wang2005].

Le recuit post dépôt, quant à lui, modifie la morphologie de la structure par effet de dilatation thermique comme le montre la figure III-13.

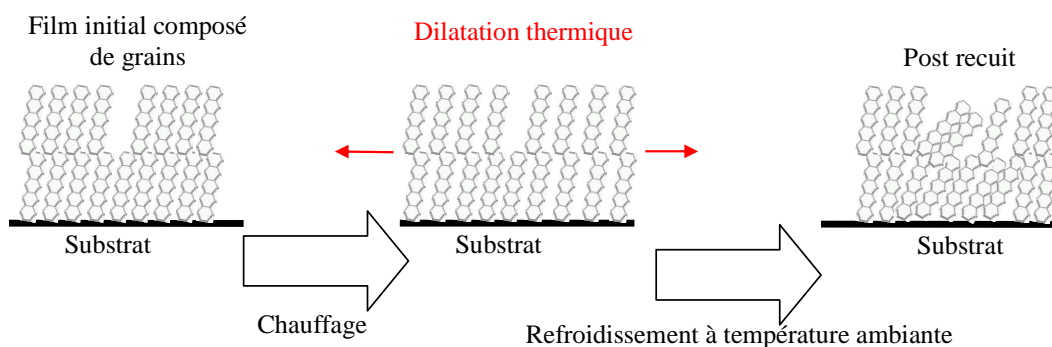


figure III-13 : Explication possible de l'influence de la température lors d'un recuit. Lorsque le substrat est refroidi, la contrainte liée à la dilatation thermique modifie l'organisation intrinsèque du pentacène (inspiré de [Nickel2008]).

Naturellement, la croissance du pentacène est quasiment normale à la surface ( $5^\circ - 6^\circ$  d'inclinaison) [Nickel2008]. Lorsque la température est supérieure à  $40^\circ\text{C}$ , la dilatation thermique du film est suffisamment grande pour générer une contrainte de traction importante durant le processus de refroidissement. Pour compenser cette contrainte, le film mince se désorganise. Cette transformation préserve les molécules en raison de la transition progressive entre le film organisé et le film amorphe. Il s'en suit donc que sous l'action d'un recuit post dépôt, les molécules ne sont pas affectées mais des grains fusionnent et entraînent la formation des grains dendritiques de tailles plus importantes.

### III.3 Caractérisation des transistors

Des transistors organiques ont également été réalisés dans cette thèse afin de mesurer les caractéristiques électriques du film de pentacène. A titre d'exemple, nous présentons une caractéristique  $I_d(V_d)$  et  $I_d(V_g)$  sur la figure III-14 d'un transistor réalisé à partir de 40 nm de pentacène et sans recuit post dépôt. La morphologie correspond à celle présenté sur figure III-7. D'autres transistors ont été caractérisés et les meilleures performances sont présentées dans l'Annexe.



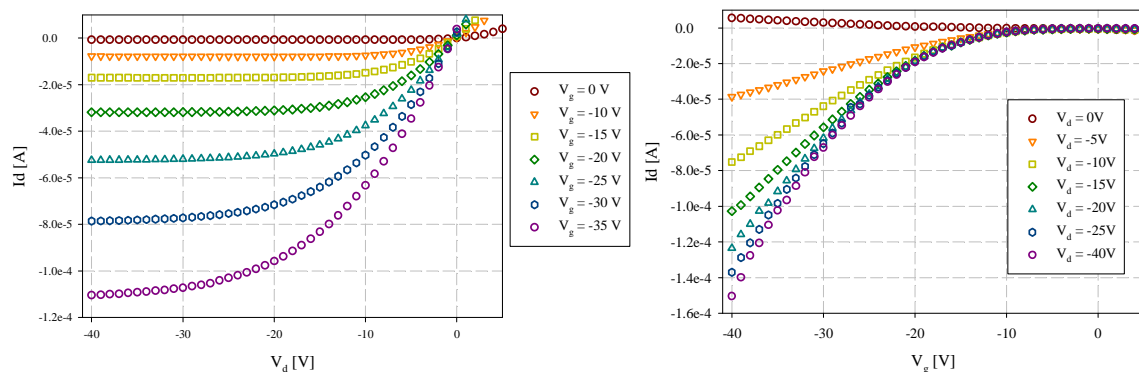


figure III-14 : Caractéristiques ( $I_d(V_d)$  et  $I_d(V_g)$ ) d'un transistor bottom gate, top contact. Cet échantillon a été fabriqué le 17-05-2011 ( $n^{\circ}3$ ) et est composé de 40nm de pentacène sans recuit  $W=6000\mu\text{m}$   $L=90\mu\text{m}$ .

Les paramètres électriques (mobilité,  $\mu$ , tension de seuil  $V_t$  et le ratio  $I_{on}/I_{off}$ ) de trois transistors du même échantillon sont présentés dans le tableau III-2.

Mobilité [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	Tension de seuil [V]	Rapport $I_{on}/I_{off}$
$7.57 \cdot 10^{-2}$	-6,5	$\approx 400$
$6.15 \cdot 10^{-2}$	-7	$\approx 200$
$8 \cdot 10^{-2}$	-5,5	$\approx 200$

tableau III-2: Récapitulatif des paramètres mesurés de l'échantillon présenté sur la figure III-14.

La mobilité et la tension de seuil sont principalement limitées par l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur et non pas, par les joints de grains comme l'ont montré Wang *et al.* [Wang2008]. Dans cette étude, ces auteurs ont corrélé la taille des grains sur les performances des transistors. Le rapport  $I_{on}/I_{off}$  est un critère qui définit l'écart entre le régime passant et le régime bloqué. Plus ce rapport est important, plus le transistor est performant (notamment pour des applications inverseur).

Dans notre étude, nous n'avons pas observé d'influence significative des performances en fonction du recuit, de l'épaisseur de pentacène ou de l'épaisseur d'oxyde. Nous avons extrait une mobilité moyenne proche de  $0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , une tension de seuil autour de -6 V et un rapport  $I_{on}/I_{off}$  de l'ordre de quelques centaines. Le but de cette thèse est d'analyser la réponse diélectrique de la jonction MOS et par conséquent, nous n'avons pas cherché à optimiser de structures de type « transistor ». Nous avons montré que les films de pentacène caractérisés par spectroscopie d'admittance possèdent bien des caractéristiques d'effet de champ.

### III.4 Protocoles expérimentaux de la mesure

Ces protocoles ont été établis au début de la thèse. Ils nous permettent d'identifier et de corriger tous les paramètres extérieurs accessibles afin d'obtenir des mesures fiables et reproductibles. Nous avons identifié trois zones critiques représentées sur la figure III-15.

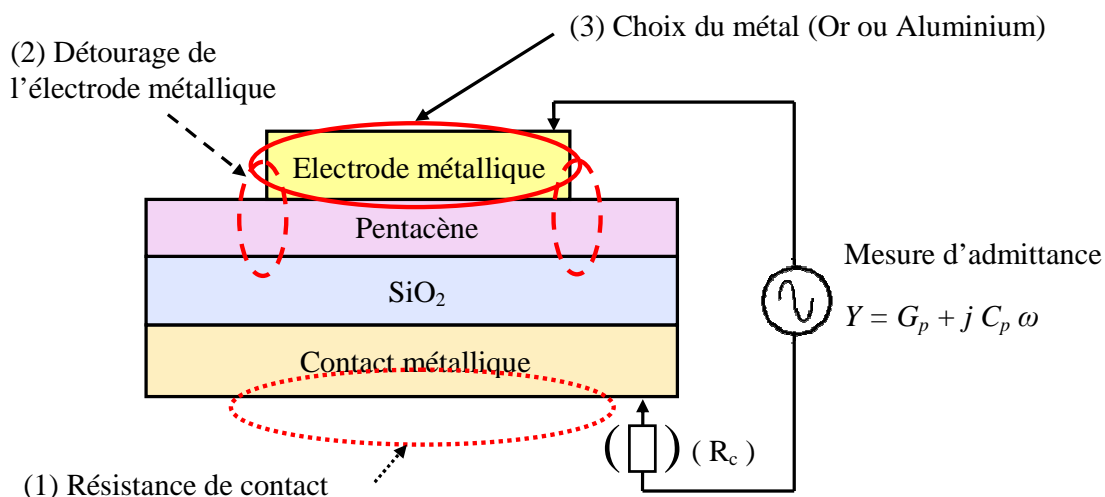


figure III-15 : Présentation des trois différentes zones d'influences expérimentales. (1) La résistance de contact peut modifier le comportement haute fréquence. (2) le détournement de l'électrode augmente « artificiellement » la capacité à basse fréquence. (3) L'électrode métallique modifie la barrière d'injection des charges.

Nous allons présenter l'influence de chacune des zones sur la mesure et nous décrirons la mise en place du protocole expérimental que nous avons suivi dans cette thèse.

#### III.4.1 Influence de la résistance de contact

La résistance de contact se situe à l'interface entre le substrat silicium fortement dopé et la plaque de cuivre (figure III-5 et figure III-15). Pendant sa fabrication, le substrat de silicium est collé par un adhésif carbone sur une plaque titane pour ne pas endommager le substrat. En mesure dynamique, nous avons observé des perturbations liées à l'adhésif carbone (probablement lié à la colle), c'est pourquoi nous avons préféré utiliser de la laque d'argent sur un support cuivre. Nous avons utilisé deux laques d'argent, nommées « 1 » et « 2 ».

Afin de qualifier cette résistance de contact, nous avons réalisé sur chaque échantillon des structures MIM (Métal/Isolant/Métal) comme représenté sur la figure III-1. L'influence de la résistance de contact est démontrée en ajoutant volontairement une résistance de contact commerciale de 1 kΩ à 300 kΩ schématisée sur la figure III-15. L'ensemble des mesures obtenues sur des jonctions de « référence » sont présentées sur la figure III-16.

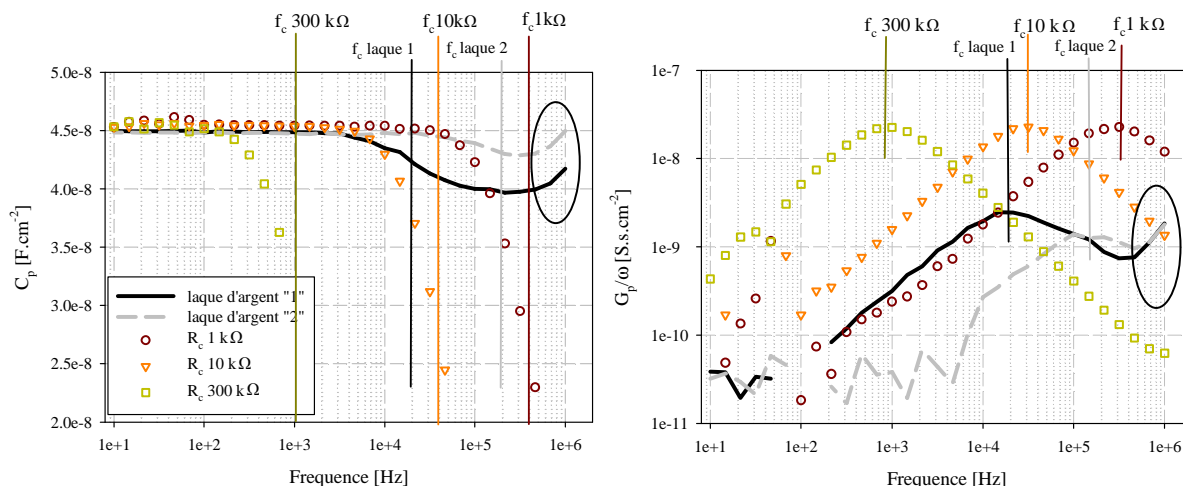


figure III-16 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différents « collage » (lignes) et pour trois résistances commerciales (points). La résistance de contact modifie fortement les comportements. Les fréquences de coupures sont identifiées par les valeurs des résistances ou les types de laques.

On remarque que la résistance de contact joue le rôle d'un filtre RC passe-bas. Plus la résistance est importante, et plus la fréquence de coupure intervient à basse fréquence. La qualité du contact à la laque d'argent peut être facilement déterminée et corrigée. Dans cet exemple, la laque d'argent « 2 » présente une résistance de contact plus faible (fréquence de coupure autour de  $1 \cdot 10^5$  Hz au lieu de  $2 \cdot 10^4$  Hz pour la laque d'argent « 1 »). Cet écart peut être attribué à la qualité du produit, la quantité de laque utilisée ou au temps d'évaporation du solvant. Dans la suite, nous avons utilisé le collage avec la laque d'argent « 2 » qui possède une fréquence de coupure plus élevée et par conséquent en dehors de notre champ d'étude. k $\Omega$

L'augmentation de la capacité et de la conductance à très hautes fréquences ( $> 10^5$  Hz) est un effet connu [Wang2003]. L'augmentation de la capacité à haute fréquence serait liée à des phénomènes d'induction résiduels. Nous les associons à l'ensemble des connexions électriques et aux résistances de contact. Ce phénomène n'affecte que la gamme des hautes fréquences que n'étudierons pas.

Nous avons effectué systématiquement des mesures de jonctions MIM afin de vérifier la qualité du contact d'une part et d'autre part du caractère de la réponse de l'oxyde. Un exemple de réponse diélectrique de l'oxyde pouvant entraîner une erreur d'interprétation est présenté sur la figure III-17. Cet échantillon présente une réponse diélectrique de la jonction MIM avec une fréquence de coupure autour de 50 Hz. On remarque que la jonction MOS du même substrat suit le même comportement. Le pic de conductance observé est dû à l'oxyde et non pas au pentacène. Dans cette thèse, nous ne considérons pas les mesures sur lesquelles la jonction de « référence » n'est pas constante sur une large gamme de fréquence comme il se doit pour l'oxyde de silicium.



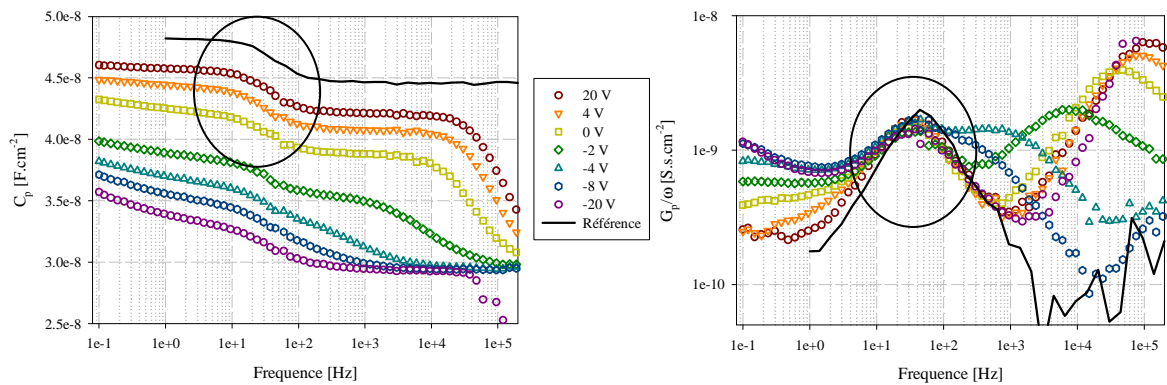


figure III-17 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions. Cet échantillon présente une fréquence de coupure autour de 50Hz visible sur la mesure de référence (en noir). La structure MOS associée suit le même comportement.

### III.4.2 Influence du détourage

Le détourage de l'électrode supérieure joue un rôle important dans la caractérisation de la structure MOS organique. En effet, nous avons observé des comportements différents en fonction de la précision du détourage. Afin de mettre en évidence cet aspect, différents détourages ont été effectués sur une même électrode et les mesures obtenues en régime d'accumulation sont représentées sur la figure III-18.

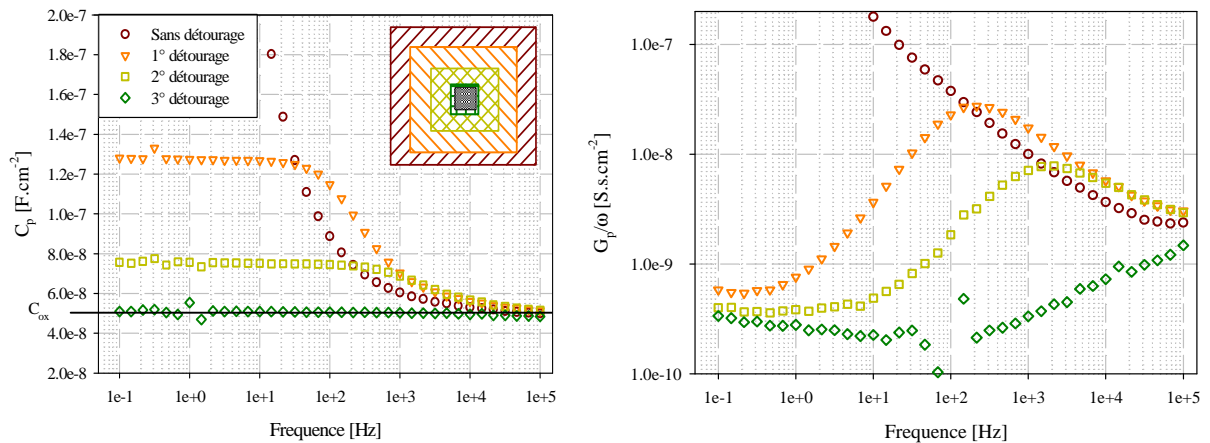


figure III-18 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différents détourages (schématisés dans la mesure de capacité) en régime d'accumulation (+20V). Un détourage imprécis augmente la capacité et la conductance à basses fréquences.

Ces mesures montrent clairement que le détourage est un point clé dans l'interprétation du comportement. Si aucun détourage n'est effectué la capacité et la conductance augmentent considérablement. Ces évolutions simultanées sont caractéristiques d'un courant et montrent que les charges accumulées à l'interface se déplacent alors perpendiculairement par rapport au champ électrique. Une représentation de ce mécanisme est schématisée sur la figure III-19. La capacité

mesurée devient infinie, puisque cela tend à caractériser toute la surface de l'échantillon. Le détournage permet donc de caractériser seulement la surface du semi-conducteur organique comprise entre l'électrode et l'oxyde.

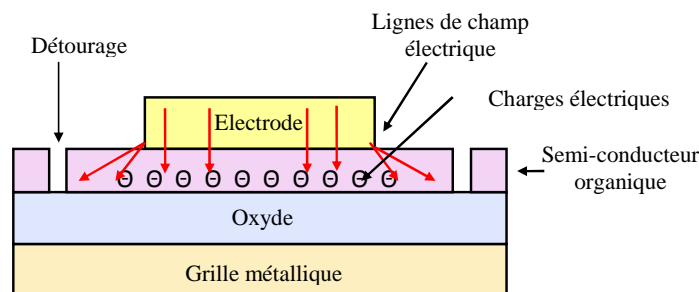


figure III-19 : Représentation d'une structure MOS en vue de coupe dans le cas d'un détournage très large. Les effets de bords modifient les lignes de champ électrique et augmentent artificiellement la surface d'accumulation des charges.

La mesure de référence permet d'évaluer la capacité comprise entre les deux électrodes. La surface correspondante est calculée par l'équation  $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$  (avec  $\epsilon_r$  la permittivité relative de l'oxyde,  $S$  la surface et  $d$  l'épaisseur d'oxyde). L'influence du détournage se mesure en comparant la capacité obtenue en accumulation à basses fréquences avec celle obtenue par la mesure de référence ( $C_{ox}$ ).

Cet effet a déjà été rencontré dans la littérature et certains auteurs ont utilisé d'autres procédés pour corriger ce problème. A titre d'exemple, Ullah *et al.* ont proposé un modèle mathématique basé sur un circuit électrique équivalent (capacités et résistances séries, connectées en parallèle) afin de prendre en compte des effets de bord [Ullah2009]. Taylor *et al.* ont corrigé ce problème en ajoutant un anneau de masse autour de l'électrode permettant ainsi de contraindre les lignes de champ électrique [Taylor2008]. Ces solutions peuvent être intéressantes dans l'étude de transistor bottom gate top electrode car dans ces composants un détournage mécanique peut devenir complexe, mais aussi dans des jonctions ou les matériaux ne peuvent être façonnés facilement (semi-conducteur trop résistant ou oxyde organique).

Dans notre étude, nous avons mesuré systématiquement une jonction « référence », et comparé les valeurs de capacités des jonctions MIM et MOS. Dans le cas d'un détournage correct, ces deux valeurs doivent être égales en régime d'accumulation et à basses fréquences comme c'est le cas sur le détournage 3 de la figure III-18.

### III.4.3 Influence de l'électrode de top contact

Le contact entre l'électrode métallique et le pentacène est aussi un paramètre important puisqu'il conditionne l'injection de charges du métal vers le semi-conducteur organique. Nous avons déposé deux électrodes, l'une en or et l'autre en aluminium. Les réponses obtenues dans les deux régimes (accumulation et déplétion) sont présentées sur la figure III-20.

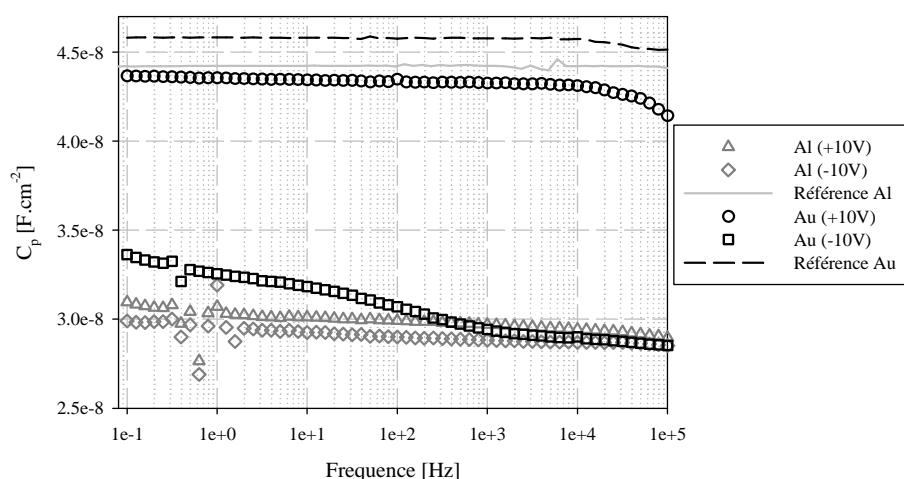


figure III-20 : Capacité surfacique en fonction de la fréquence pour différentes électrodes (aluminium et or) en régime d'accumulation (+10 V) et de déplétion (-10 V). Les traits représentent la mesure de la référence de chaque métal, les symboles les mesures des structures MOS.

Les mesures de références sont constantes sur toute la gamme de fréquences, comme il se doit. La capacité mesurée avec l'électrode d'or en régime d'accumulation (+10 V) est très proche de celle mesurée sur la jonction « référence » et la capacité atteint un minimum en régime de déplétion (-10 V). Cela met en évidence l'effet de champ produit par la polarisation. En revanche, la capacité MOS avec l'électrode d'aluminium est proche du régime de déplétion quels que soit la tension appliquée, alors que la capacité mesurée sur la jonction de « référence » est identique à celle qui est mesurée sur l'électrode d'or.

L'ensemble de ces résultats peut s'expliquer à partir d'un schéma de bandes d'énergie, comme le montre la figure III-21. Sur cette figure nous avons représenté le contact entre l'or et le pentacène et le contact entre l'aluminium et le pentacène.

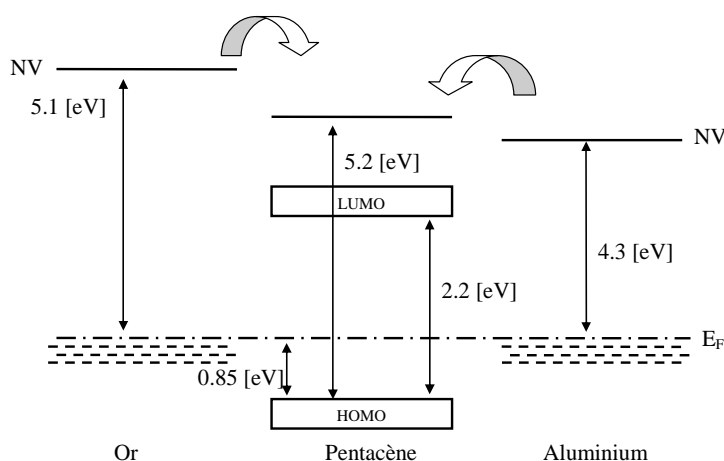


figure III-21 : Diagrammes énergétiques d'interfaces entre l'or et le pentacène (à gauche) et entre l'aluminium et le pentacène (à droite). Les affinités électroniques de ces métaux rendent le

*contact ohmique dans le cas de l'électrode d'or et créent une zone de charge d'espace dans le cas de l'aluminium).*

Comme nous l'avons expliqué précédemment (Chapitre I) lorsque deux matériaux sont en contact, leurs niveaux de Fermi s'alignent. Or l'affinité électronique des deux métaux testés est différente (5,1 eV pour l'or et 4,3 eV pour l'aluminium) [Koch2002] [Lee2002]. Dans le cas du contact entre l'or et le pentacène, les porteurs créent une accumulation de charges positives à l'interface qui s'accompagne d'une courbure vers le haut des LUMO et HOMO. Dans le cas de l'aluminium, les porteurs créent une zone de déplétion, soit une courbure des bandes vers le bas. Lorsqu'on polarise la jonction, le contact entre l'or et le pentacène autorise l'injection de charges, ce qui n'est pas le cas avec l'électrode d'aluminium. C'est pourquoi le régime d'accumulation n'est pas atteint avec l'aluminium.

Pour résumer l'ensemble des raisons que nous venons de décrire, nous avons suivi le protocole suivant :

- La mesure de la structure MOS est effectuée en parallèle avec une mesure de structure MIM dite de « référence » afin de visualiser la réponse de l'oxyde et de valider le contact support / substrat.
- Un détournage manuel est effectué le plus précisément possible. Nous avons vérifié la précision de ce détournage en comparant la mesure obtenue à la mesure de la jonction de « référence » et en analysant la réponse aux basses fréquences. Tout échantillon ne possédant pas une mesure de référence satisfaisante est écarté.
- Nous n'utiliserons que des structures avec des électrodes d'or.

### **III.5 Réponses diélectriques de jonctions MOS organiques**

Pour toutes nos mesures de spectroscopie d'admittance, nous avons choisi de relier l'électrode supérieure au *High level* et l'électrode de grille au *low level*. C'est pour cela que dans toutes nos données le régime d'accumulation se retrouve sous tensions positives et le régime de déplétion sous tensions négatives.

Au cours de cette thèse nous avons caractérisé des échantillons avec des surfaces d'électrodes différentes ( $9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ ,  $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$  et  $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ ) représentées sur la figure III-5. Sur toutes les structures, nous n'avons pas observé d'effet de la taille de l'électrode comme l'illustre la figure III-22.

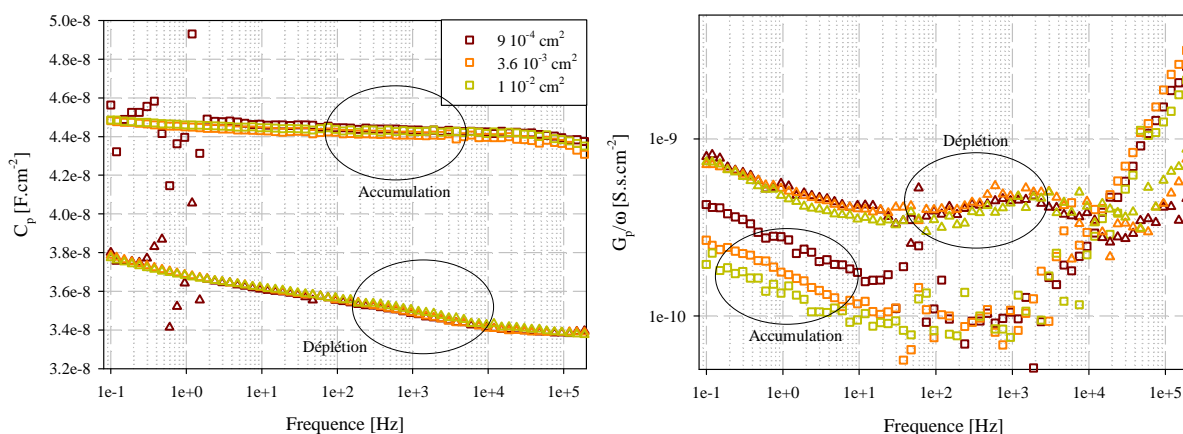


figure III-22 : Capacités et conductances surfaciques en fonction de la fréquence pour différentes tailles d'électrodes. Les deux régimes de fonctionnement (accumulation +20 V et déplétion -20 V) sont représentés.

Sur les échantillons mesurés, nous avons observé une tendance globale sur laquelle nous avons basé notre analyse. Un panel de réponses d'échantillons présentant ces comportements est résumé dans l'Annexe. Dans cette section, nous décrirons d'abord les réponses obtenues sur les jonctions de « référence » (Métal/Isolant/Métal), et ensuite nous détaillerons les tendances observées sur des échantillons possédant 40 nm de pentacène avec une électrode d'or.

### III.5.1 Description de la jonction de « Référence »

La caractérisation de la jonction Métal/Isolant/Métal est une étape importante dans notre étude. Elle permet d'identifier la réponse propre de l'oxyde et ainsi de décorrélérer la réponse diélectrique du semi-conducteur organique. La figure III-23 montre les réponses de la capacité et de la conductance obtenues sur deux jonctions MIM en fonction de la fréquence.

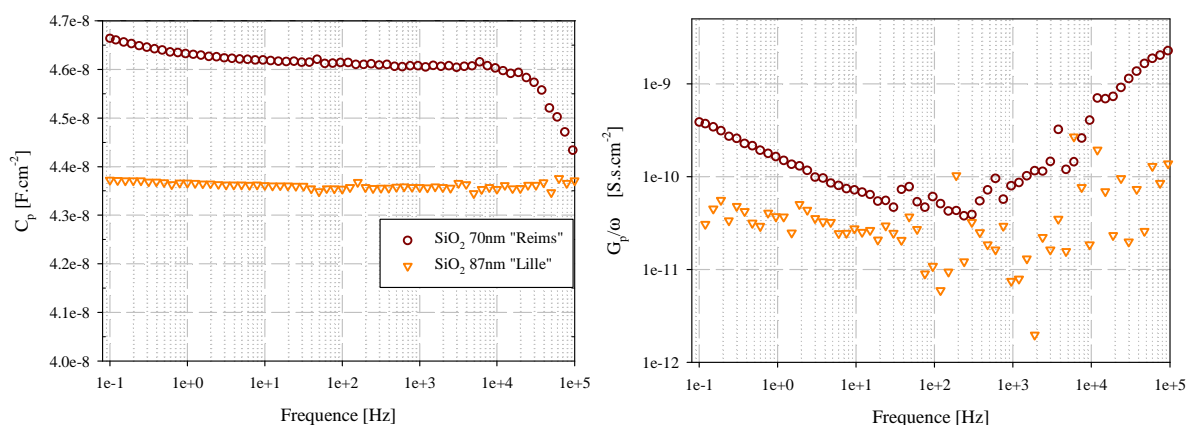


figure III-23 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour deux références possédant une épaisseur différente. L'épaisseur mesurée permet de vérifier l'épaisseur d'oxyde théorique. La conductance nous informe sur les pertes diélectriques propres à l'oxyde.

La mesure de référence est indépendante de la tension appliquée. La capacité reste constante à une valeur de  $4,6 \cdot 10^{-8} \text{ F.cm}^{-2}$ , et  $4,35 \cdot 10^{-8} \text{ F.cm}^{-2}$ , ce qui correspond à une épaisseur d'oxyde de 74 nm et 79 nm respectivement. Ces épaisseurs sont en accord avec les valeurs données par le constructeur (70 nm et 87nm ( $\pm 10\%$ )). La mesure de la conductance est fortement bruitée entre 100 Hz et  $1 \cdot 10^4$  Hz. Dans cette gamme de fréquence l'admittance mesurée est inférieure à  $1 \cdot 10^{-11} \text{ S}$ , ce bruit s'explique par la limite de l'appareil comme il a été expliqué sur la figure II-5. Deux comportements peuvent être identifiés et sont particulièrement visibles sur la mesure de conductance. Le premier correspond à une augmentation des pertes diélectriques vers les basses fréquences, le second est une augmentation qui atteint un maximum vers les hautes fréquences. Ces deux comportements sont importants car ils correspondent à la réponse diélectrique de l'oxyde.

### III.5.2 Description de la jonction MOS organique

Le comportement caractéristique d'une mesure MOS pentacène ( $\text{Si}^+/\text{SiO}_2$  (70nm)/Pentacène (40nm)/Au) est présenté sur la figure III-24. La morphologie surfacique a été mesurée et présentée sur la figure III-7 et une mesure de transistor a été également présentée sur la figure III-14 (échantillon du 17-05-2011 n°2).

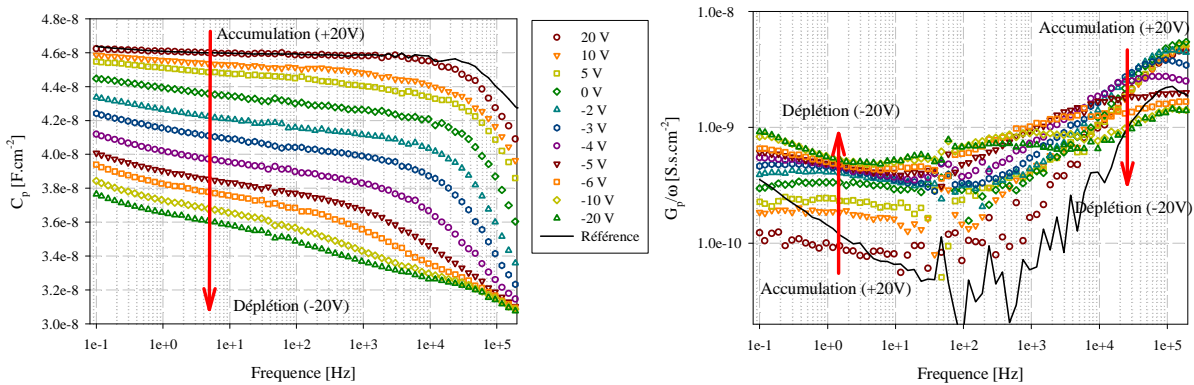


figure III-24 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions d'une jonction MOS organique (40 nm de pentacène). Le trait continu est la mesure de la jonction « référence ».

$C_p$  représente la capacité totale de la jonction,  $G_p/\omega$  représente la conductance. La mesure  $C_p$  présente deux influences : une dépendance dynamique qui se traduit par une diminution de la capacité lorsque la fréquence augmente, et une dépendance statique décrite par la décroissance de la capacité lorsque la tension diminue (passage de +20 V à -20 V). La dépendance dynamique est liée aux pertes diélectriques et sera analysée à travers la mesure de conductance.

La mesure de conductance présente plusieurs comportements mais suit de façon générale le comportement de l'oxyde. En régime d'accumulation, la conductance est minimum jusqu'à  $10^4$  Hz. Toutes les charges sont à l'interface entre l'oxyde et le pentacène. Celui-ci peut être considéré comme un « conducteur » : la structure perd donc autant d'énergie qu'une structure MIM et la conductance suit la réponse de l'oxyde. Lorsque la structure passe en régime de déplétion, la conductance augmente

car le pentacène tend à suivre le comportement d'un « isolant ». A hautes fréquences ( $> 10^4$  Hz), le maximum de pic de conductance dépend du champ électrique appliqué à l'interface entre l'oxyde et le pentacène.

Le comportement statique montre que pour une tension positive (+20 V) la capacité se confond avec la mesure de « référence ». Cela signifie que le régime d'accumulation est atteint. Lorsque la tension diminue, la capacité diminue jusqu'à atteindre un minimum vers  $3 \cdot 10^{-8}$  F.cm<sup>-2</sup>. Il est également possible de représenter ces données non plus en fonction de la fréquence mais en fonction de la tension, comme cela est reporté sur la figure III-25.

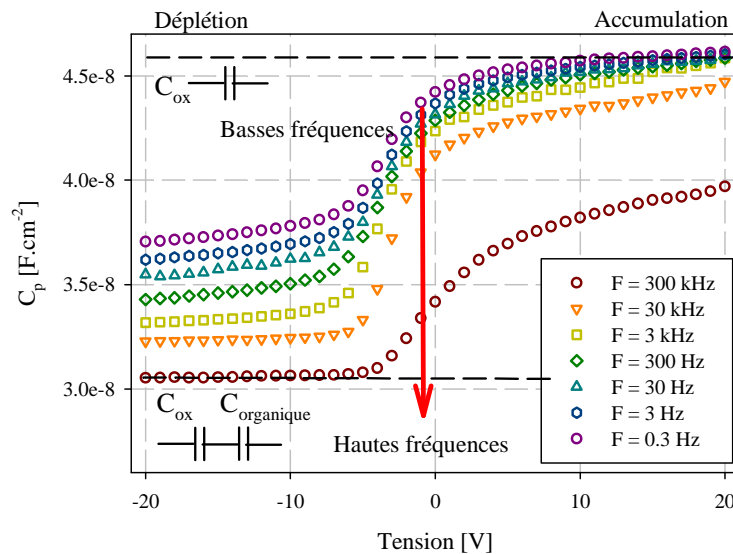


figure III-25 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la tension pour différentes fréquences d'une jonction MOS organique (40 nm de pentacène).

La variation de la capacité en fonction de la polarisation décrit le changement de régime de la structure : celle-ci passe du régime d'accumulation (+20 V) au régime de déplétion (-20 V). Ce comportement est significatif d'un effet de champ sur le semi-conducteur. D'après les équations (II-6) et (II-7) nous pouvons en déduire la longueur de déplétion. Celle-ci vaut 37 nm et est en accord avec l'épaisseur de pentacène déposée.

Dans la suite de cette thèse nous allons analyser avec plus de précisions les comportements dynamiques où trois zones se distinguent comme le montre la figure III-26 :

- Une décroissance de la capacité et de la conductance à basses fréquences ( $< 10$ Hz)
- Aux fréquences intermédiaires, un maximum de conductance émerge en déplétion et dépend de la polarisation. Cette gamme de fréquence met clairement en évidence l'influence du pentacène.
- A hautes fréquences ( $> 10^5$  Hz), la conductance retrouve le comportement de l'oxyde.



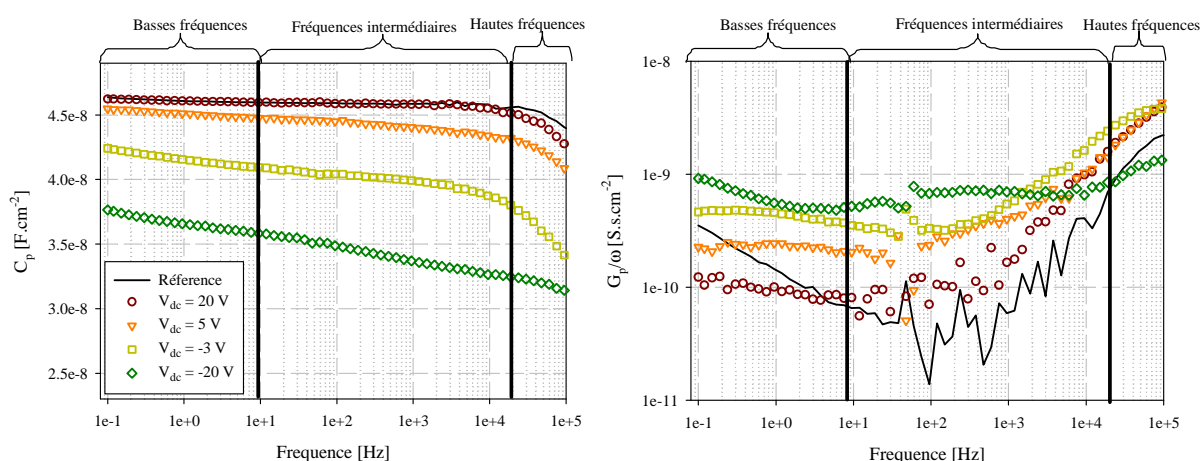


figure III-26 : Représentation des trois comportements différents en fonction de la gamme de fréquences.

### III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les échantillons fabriqués et nous avons caractérisé la surface des films de pentacène de différents échantillons par des mesures d'AFM. Une croissance par monocouche a été observée ainsi que l'influence d'un recuit post dépôt. Ce recuit modifie la morphologie des grains de pentacène. Ils deviennent plus importants et plus dendritiques pour des températures élevées. Nous avons mesuré des transistors fabriqués en suivant le même procédé que les jonctions MOS, et les caractéristiques extraites confirment l'effet de champ du semi-conducteur.

Afin d'obtenir des mesures reproductibles, nous avons identifié et validé un protocole expérimental limitant les perturbations menant à de fausses interprétations. Dans cette démarche, un point essentiel est la fabrication et la caractérisation systématique d'une mesure de jonction MIM sur le même échantillon afin de dissocier la réponse diélectrique propre du pentacène. Un détournage précis de l'électrode supérieure doit aussi être réalisé. Une fois ces démarches effectuées, nous avons appliqué cette procédure à l'ensemble des caractérisations des échantillons. Nous avons décrit le comportement observé de jonctions MOS organiques. Les régimes d'accumulation et de déplétion de l'interface entre l'oxyde et le pentacène sont observés confirmant également l'effet de champ. Enfin, les mesures de spectroscopie d'admittance nous ont permis d'identifier trois comportements différents dans des gammes de fréquences distinctes.



# Chapitre IV. Analyse d'une jonction Métal/Oxyde/Pentacène/Métal

Nous analyserons dans ce chapitre chacun des comportements dynamiques situés à basses fréquences ( $10^{-1}$  Hz – 10 Hz), aux fréquences intermédiaires (10 Hz -  $2 \cdot 10^4$  Hz) et à hautes fréquences ( $2 \cdot 10^4$  Hz -  $10^5$  Hz). Nous proposerons une interprétation physique et une équation associée à chaque comportement. Nous expliquerons cette analyse sur les mesures obtenues sur un seul échantillon (Si/SiO<sub>2</sub> (70 nm)/pentacène (40nm)/Au, fabriqué le 17-05-2011 n°2) présenté sur la figure IV-1 qui est représentatif des tendances observées.

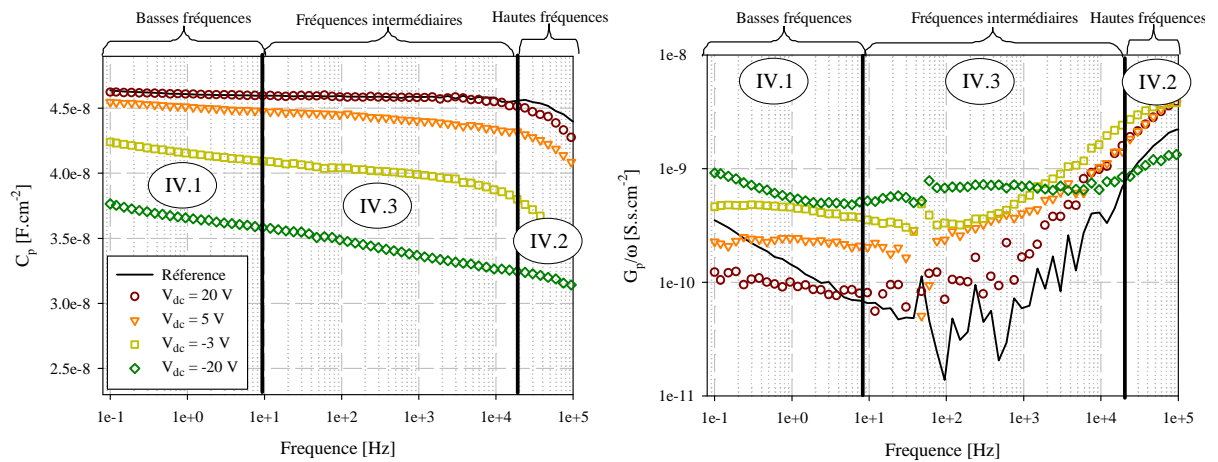


figure IV-1 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions. Les trois gammes de fréquences seront décrites dans les sections correspondantes.

Dans la section IV.1, nous analyserons le comportement à basses fréquences ( $10^{-1}$  Hz – 10 Hz). Ensuite, en se basant sur la jonction de « référence », la contribution à hautes fréquences ( $2 \cdot 10^4$  Hz -  $10^5$  Hz) sera étudiée dans la section IV.2. Enfin, dans la section IV.3, après avoir soustrait les deux contributions précédentes des données, nous analyserons le comportement de la réponse du pentacène observée dans les fréquences intermédiaires. Enfin, nous montrerons que ces modèles permettent une description des comportements identifiés d'une jonction MOS organique sur toute la gamme de fréquence et pour chaque tension.

## IV.1 Etude en basses fréquences

Dans la gamme des basses fréquences (généralement inférieure à 50 Hz), les données montrent une augmentation de la capacité et de la conductance, suivant une pente constante, lorsque la fréquence diminue. La structure de « référence » montre le même comportement mais avec une pente plus importante. Dans les jonctions MOS organiques, les pertes diélectriques ( $G_p/\omega$ ) augmentent

lorsque la tension diminue à basses fréquences. Un exemple illustrant cette variation sur une gamme de fréquences plus étendue est présenté sur la figure IV-2.

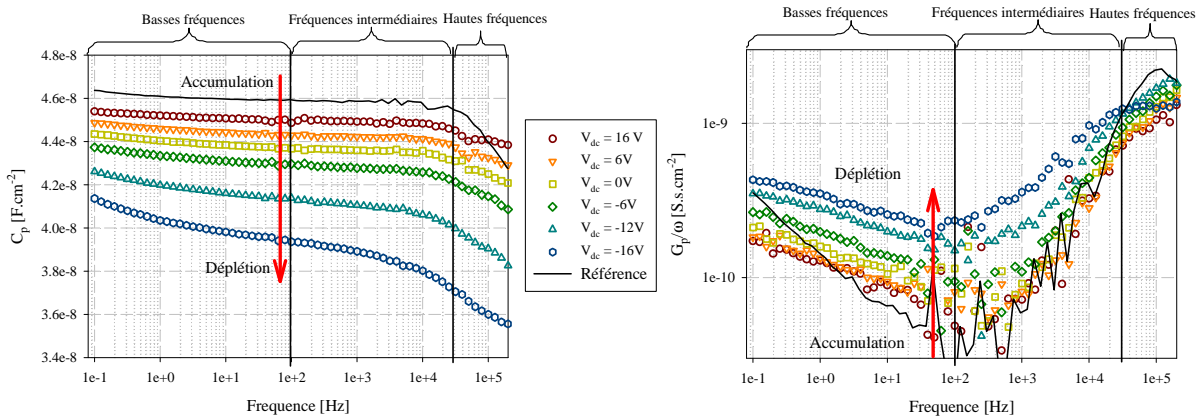
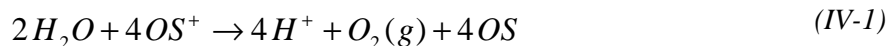


figure IV-2 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions. La contribution à basses fréquences est particulièrement visible sur cet échantillon de 40nm de pentacène fabriqué le 17-05-2011 n°3.

Une augmentation de la capacité et de la conductance à basses fréquences est généralement associée à un courant de charges lentes à travers la structure [Jonscher1977]. Ce comportement est observé sur les données de la jonction de « référence » et montre une pente de la conductance en fonction de la fréquence plus élevée que dans le cas de la jonction MOS organique. Cette pente est indépendante de la tension appliquée.

L'oxyde de silicium a fait l'objet de nombreuses études et il a été montré que sous atmosphère ambiante, cet oxyde est particulièrement sensible aux molécules d'eau présente dans l'atmosphère[Senn1999]. Il a été montré que la présence de groupes silanol (SiOH) à la surface de l'oxyde peuvent créer naturellement des proton  $H^+$  par la réaction  $SiOH \rightleftharpoons SiO^- + H^+$ . De plus, sous polarisation positive appliqué à la surface de l'oxyde, les molécules d'eau présentes peuvent s'oxyder et créer des protons supplémentaires par la réaction :  $2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + O_2(g)$  et sous polarisation négatives la réaction  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$  réduit le nombre de protons qui diffusent alors à travers l'oxyde [Devine2001] [Godet2006]. Nous pensons que le phénomène observé à basses fréquences correspond à la diffusion de protons à travers la structure. D'après les travaux de Sharma *et al.* la réaction chimique produite à la surface de l'oxyde se produit aussi en présence d'un semi-conducteur organique [Sharma2010] et ils proposent les réactions électrochimique suivante :



Où, OS correspond à la molécule du semi-conducteur, la forme ionisée est un trou présent dans le semi-conducteur, dans notre cas, sans doute un polaron. La création de protons  $H^+$  de l'équation

(IV-1), probablement sous la forme  $H_3O^+$ , est immédiate et le processus d'ionisation de la molécule de l'équation (IV-2) est extrêmement lent. Le sens de diffusion des protons dépend de l'équilibre entre la densité de protons dans l'oxyde et de la densité de protons dans le semi-conducteur organique et répond à la condition d'équilibre :  $H^+(\text{semi}) \rightleftharpoons H^+(\text{oxyde})$

Dans notre cas, les mesures étant effectuées à l'air ambiant, des molécules d'eau peuvent être présente à l'interface. Celles-ci réagiraient alors avec les charges en présence et créeraient des protons. Sous polarisation positive la création de proton a lieu dans le semi-conducteur organique donc la diffusion s'oriente vers l'oxyde. Inversement, sous polarisation négative, les protons sont recombines dans le semi-conducteur organique donc la diffusion s'oriente de l'oxyde vers le semi-conducteur. La polarisation module la densité de protons à la surface de l'oxyde mais le déplacement de ces ions est indépendant de la polarisation expliquant ainsi la pente constante de la mesure de la conductance à basse fréquence.

### IV.1.1 Modèle de diffusion à basses fréquences

A basses fréquences, nous associons donc la variation de la capacité et de la conductance mesurée au déplacement de protons  $H^+$  issus d'une réaction électrochimique entre les molécules d'eau présentes dans le film et les polarons. Il a été montré que les ions  $H^+$  diffusent à travers l'oxyde [Bongiorno1997]. Cette diffusion modifie la capacité totale de la structure et celle-ci montre une dépendance en fonction du temps.

Les protons sont créés à la surface de l'oxyde et diffusent dans l'oxyde en « sautant » de pièges en pièges (hopping). L'ion piégé peut rester dans la même position pendant un temps infiniment long. La densité de protons au temps  $t$  est nommée  $p(x,t)$ . Le temps de résidence de l'ion sur un défaut est contrôlé par une distribution de temps. Nous considérons que cette distribution suit une loi de puissance de sorte que ce temps de résidence peut devenir infiniment long : nous entrons alors dans le domaine du transport dissipatif qui est décrit par l'équation de diffusion (IV-3) :

$$\frac{d}{dt} p(x,t) = D \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{1}{(t-t')^{1-\lambda}} \frac{d^2 p(x,t')}{dx^2} dt' \quad (IV-3)$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion en  $cm^2.s^{-\lambda}$ . On remarque qu'avec  $\lambda=1$ , l'équation (IV-3) devient une équation de diffusion normale. La densité de proton doit respecter la loi de conservation de la charge décrite par l'équation (IV-4) :

$$\frac{d}{dt} p(x,t) = \frac{d}{dx} J_\lambda(x,t) \quad (IV-4)$$

Où  $J_\lambda(x,t)$  est le courant de diffusion qui peut être écrit de la forme suivante :

$$J_{\lambda}(x,t) = -qD \times \frac{d}{dx} \left[ t^{-\lambda/2} p(x,0) + \int_0^t p(x,t')(t-t')^{-\lambda/2} dt' \right] \quad (IV-5)$$

$q$  désigne la charge élémentaire et  $p(x,0)$  est la concentration initiale d'ions présents à l'interface. Sharma *et al.* ont décrit leurs résultats en considérant des processus de diffusion normaux ( $\lambda=1$ ) [Sharma2010]. Nous montrons ici que nos données nécessitent de considérer des processus de diffusions anormaux avec  $\lambda= 0.4-0.8$  [Scher1975]. La densité de temps de résidence des ions sur les sites à la surface de l'oxyde suit une loi de puissance : un ion a une probabilité non négligeable de résider infiniment longtemps sur ces sites.

Ce courant d'ions induit une modification de la capacité en fonction du temps. Pendant la durée de notre expérience, nous considérons que les protons restent très proches de la surface, alors la capacité en fonction du temps peut être décrite par l'équation (IV-6) :

$$C(t) = C(0) - A_c \int_0^L p(x,t) dx \quad (IV-6)$$

Avec  $C(0)$  la capacité initiale et  $L$  l'épaisseur de l'oxyde. Les ions modifient la permittivité diélectrique due à l'interaction coulombienne avec les charges de la structure. Comme ils sont supposés tous résider proche de l'interface nous considérons que cette interaction complexe peut être réduite à un paramètre unique  $A_c$ .

En dérivant cette équation par rapport au temps et en utilisant l'équation de conservation de la charge (IV-4) nous obtenons l'expression suivante :

$$\dot{C}(t) = -A_c J_{\lambda}(0,t) \quad (IV-7)$$

Pendant la durée des mesures nous pouvons considérer que les ions restent proches de l'interface et par conséquent que  $J_{\lambda}(L,t) = 0$ . Comme la dérivée de la capacité par rapport au temps est proportionnelle au courant de diffusion, celle-ci peut être vue comme une variation de la susceptibilité en fonction du temps ( $\chi_{ion}(t)$ ). Le courant est proportionnel au rapport entre le potentiel de surface  $\psi(x,t)$  et la quantité de charges  $p(x,t)$ .

Ces ions diffusent à travers l'oxyde et suivent le signal électrique appliqué. Celui-ci est composé d'une composante statique  $V_{dc}$  et d'une composante alternative  $V_{ac}$ . Nous pouvons donc écrire que  $p(x,t)$  se décompose en deux parties :

$$p(x,t) = p_{dc}(x,t) + p_{ac}(x,t) \quad (IV-8)$$

$p_{dc}(x,t)$  est la composante statique,  $p_{ac}(x,t)$  est la composante alternative. De la même façon, nous pouvons décomposer le potentiel de surface comme suit :

$$\psi(x,t) = \psi_{dc}(x,t) + \psi_{ac}(x,t) \quad (IV-9)$$

En prenant la transformation de Laplace des équations (IV-7) (IV-8) et (IV-9) nous obtenons :

$$\chi_{ion}(s) = -\frac{A_c}{s} Y_{ion}(s) \quad (IV-10)$$

Avec  $Y_{ion}(s) = \frac{\tilde{J}_\lambda(0,s)}{\tilde{\psi}_{ac}(s)}$  où  $\tilde{J}_\lambda(0,s)$  et  $\tilde{\psi}_{ac}(s)$  sont respectivement les transformées de

Laplace du courant de diffusion à  $x=0$  et du potentiel de surface alternatif. L'équation (IV-9) a été résolue par les travaux de Bisquert *et al.* dans les conditions idéales de réactions électrochimiques [Bisquert1999] [Bisquert2001], ainsi nous obtenons :

$$\chi_{ion}(\omega) \approx q \frac{k_b T}{L} D \frac{\omega_d^{\lambda-1}}{p_0(0,0)} \left[ \frac{-j\omega}{\omega_d} \right]^{-\lambda/2} = -A_{ion} (-j\omega)^{-\lambda/2} \quad (IV-11)$$

Avec  $k_b$  la constante de Boltzmann, T la température et  $\omega_d^\lambda = \left( \frac{D}{L^2} \right)^{1/\lambda}$ .

A partir de l'équation de la fréquence de relaxation  $\omega_d$ , si nous supposons une diffusion normale ( $\lambda = 1$ ), le temps nécessaire pour qu'un ion traverse la couche d'oxyde est estimé à  $10^7$  s (en prenant  $D \approx 2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Sharma2010] et  $L = 70 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$  correspondant à l'épaisseur de l'oxyde), dans le cas d'une diffusion anormale ( $\lambda < 1$ ) ce temps serait encore plus long justifiant que pendant la durée de notre expérience, les charges restent à l'interface entre l'oxyde et le pentacène (ou l'or).

L'équation (IV-11) montre que le paramètre  $A_{ion}$  est inversement proportionnel à la concentration d'ions  $p_0(0,0)$ . Ce paramètre traduit la concentration de porteurs de charges à l'interface. Nous avons choisi d'illustrer le comportement de la diffusion à basses fréquences sur l'échantillon de la figure IV-1. La variation de la capacité est faible c'est pourquoi nous ne représentons que la conductance sur la figure IV-3.

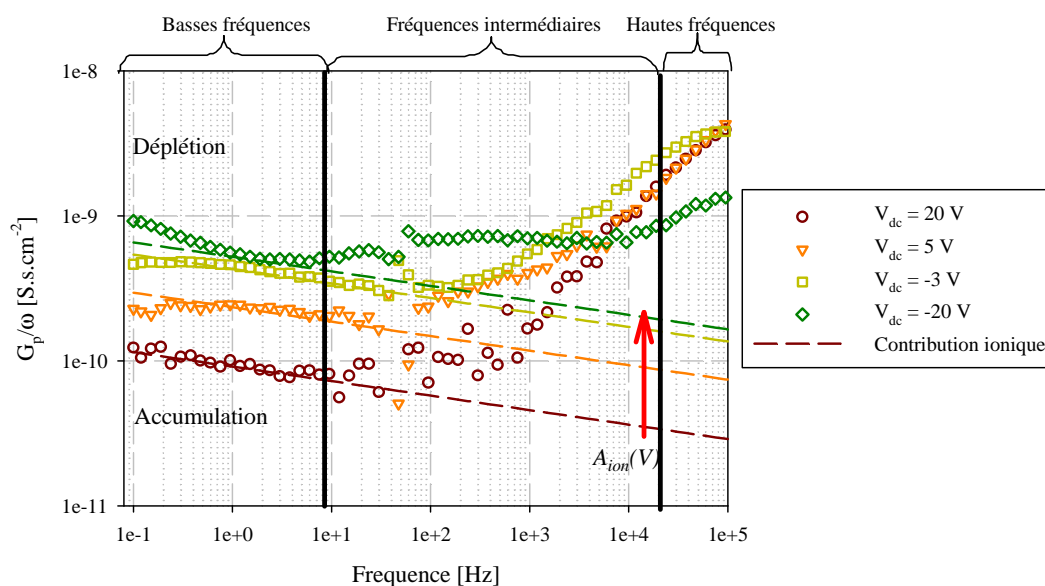


figure IV-3 : Conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions.

La diffusion est visible dans les données à basses fréquences mais intervient sur toute la gamme de fréquences. Dans les jonctions MOS organiques mesurées, nous avons trouvé une loi de diffusion anormale, avec une valeur de  $\lambda$  compris entre 0,4 et 0,8. Ce paramètre est indépendant de la polarisation, il ne dépend que de la nature de l'interface et varie légèrement d'un échantillon à l'autre. La figure IV-4 présente l'évolution du paramètre  $A_{ion}$  en fonction de la tension.

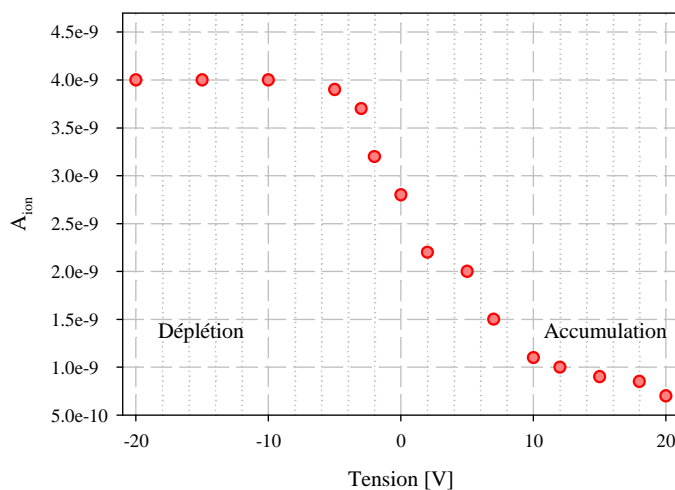


figure IV-4 : Evolution de l'amplitude  $A_{ion}$  en fonction de la tension. L'amplitude diminue lorsque la jonction passe du régime de déplétion au régime d'accumulation.

L'amplitude à travers le paramètre  $A_{ion}$  diminue lorsque la jonction passe du régime de déplétion au régime d'accumulation. D'après les réactions électrochimiques (IV-1), la densité de protons produit est directement liée à la densité de trous présents à l'interface, donc est liée au régime de fonctionnement. Or d'après le détail de l'expression de l'amplitude (équation (IV-11))  $A_{ion}$  est

inversement proportionnel à la densité de trous à l'interface. La concentration d'ions diminue lorsque la tension diminue, par conséquent l'amplitude de la contribution ionique augmente. C'est ce que nous observons sur la figure IV-4.

Pour certains échantillons mesurés, la contribution de la diffusion peut être occultée par une réponse diélectrique plus importante à basses fréquences. Un exemple illustrant cette limitation est présenté sur la figure IV-5.

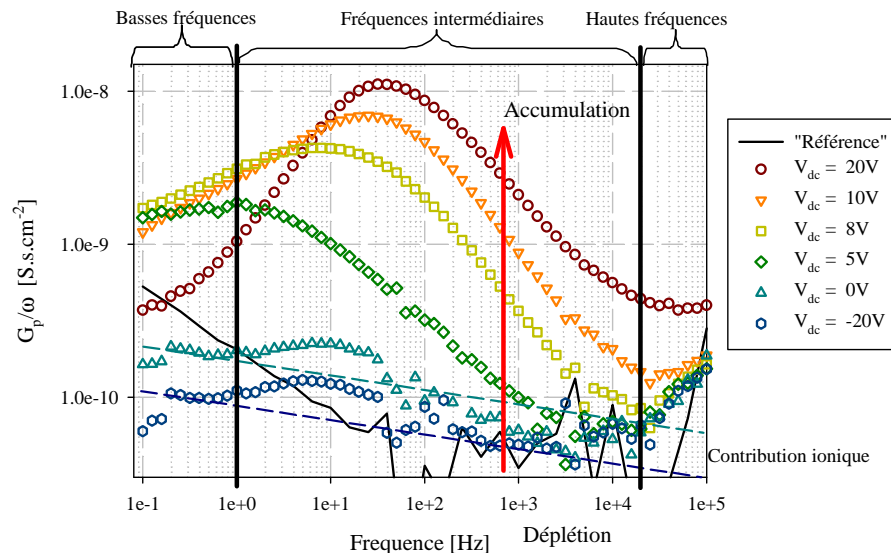


figure IV-5 : Conductances surfaciques en fonction de la fréquence pour différentes tensions. A basses fréquences le décalage du maximum du pic de conductance vient occulter la contribution ionique.

Dans la gamme des basses fréquences, la contribution ionique n'est observée que dans le régime de déplétion. En accumulation une perte diélectrique supplémentaire vient occulter la contribution ionique. Dans ce cas, nous avons défini une équation moyenne de l'évolution de l'amplitude de diffusion en fonction de la tension et nous avons pris une loi de puissance avec  $\lambda = 0,4$ . Cette équation moyenne est nécessaire afin de prendre en compte la diffusion et d'obtenir un modèle complet qui sera décrit dans le Chapitre V.

## IV.2 Etude à hautes fréquences

Dans cette section nous nous intéresserons à la contribution à hautes fréquences présentée sur la figure IV-6.

Dans la gamme des hautes fréquences ( $>10^4$  Hz), les données décrivent une décroissance de la capacité et une augmentation de la conductance aussi bien sur la structure de « référence » que sur la jonction MOS. Nous avons associé le comportement des hautes fréquences à la relaxation diélectrique de l'oxyde de silicium. Cette section sera donc divisée en deux parties : la première sera uniquement consacrée à des mesures de jonctions de « référence », la seconde à la jonction MOS.

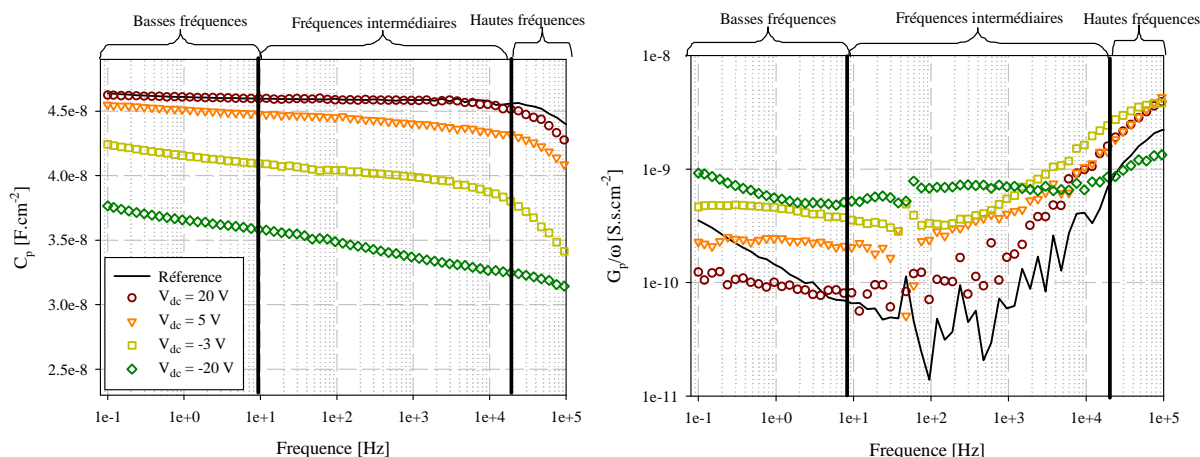


figure IV-6 : Représentation des trois comportements différents en fonction de la gamme de fréquences.

### IV.2.1 Réponse à hautes fréquences de la jonction MIM

La figure IV-7 présente deux mesures de jonction de « référence » avec des épaisseurs différentes.

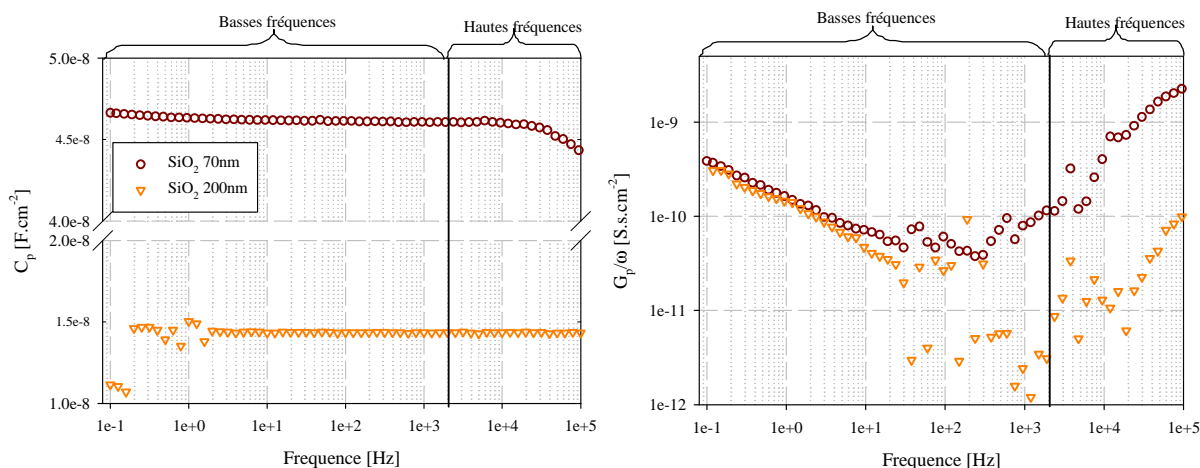


figure IV-7 : Capacité et conductance en fonction de la fréquence avec des épaisseurs d'oxydes de silicium différentes.

Dans la gamme de fréquences comprises entre 50 Hz et 2 kHz, la conductance est proche de la limite de sensibilité de l'appareil, comme nous l'avons signalé dans la section II.2. A hautes fréquences, la capacité diminue et correspond à l'augmentation de la conductance. Les données représentant la conductance de l'oxyde décrit une pente proche de 1 avant le maximum et nous avons supposé une pente de -1 au delà. Ce type de réponse est le cas particulier de relaxation diélectrique que nous avons présenté dans la section II.4.5. Dans l'oxyde, ce comportement est interprété en terme de piégeage et de dépiégeage de charges dans le film [Uren1989]. Ces pièges sont supposés indépendants les uns des autres et chaque piège peut être interprété comme un circuit électrique composé d'une



capacité en série avec une résistance [Nicollian & Brews, 2003]. Compte tenu des pentes de la conductance ( $\pm 1$ ) La contribution à hautes fréquences peut être décrite par la fonction de type Debye donnée par l'équation (IV-12) :

$$F_{SiO_2}(\omega) = A_{SiO_2} (1 - j\omega\tau_{SiO_2})^{-1} \quad (IV-12)$$

Cette équation est appliquée sur les oxydes utilisés, et le résultat obtenu est présenté sur la figure IV-8.

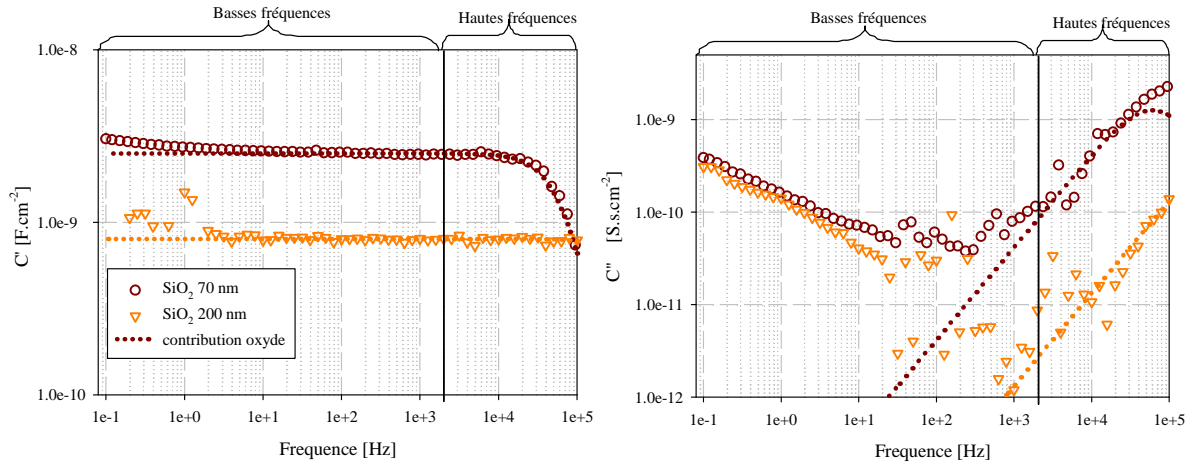


figure IV-8 : Capacité et conductance mesurées en fonction de la fréquence pour deux différents oxydes. Les pointillés correspondent à la fonction Debye.

Les données de l'équation (IV-12) montrent que cette contribution intervient dans toute la gamme de fréquences mais elle ne décrit la relaxation diélectrique de l'oxyde de silicium uniquement à hautes fréquences. Les paramètres utilisés sont résumés dans le tableau IV-1:

Oxyde	$A_{SiO_2}$ ( $10^{-9}$ ) [S.s.cm $^{-2}$ ]	$\Delta\epsilon_{oxyde}$	$\tau_{SiO_2}$ [ $\mu$ s]/ $f_{SiO_2}$ [kHz]
70 nm	2,5	0,2	16 / 60
200 nm	0,8	0,18	2 / 600

tableau IV-1 : Valeurs des paramètres utilisés pour décrire le comportement des différents oxydes présentés figure IV-8.

Il est à noter que  $\Delta\epsilon_{oxyde}$  correspond à l'augmentation de la permittivité ajoutée par le phénomène de relaxation, la permittivité totale d'oxyde de silicium est de  $\approx 4,1$  (augmentation de 5%). Une augmentation de la permittivité liée à des phénomènes de relaxation diélectriques sur de l'oxyde de silicium ont déjà été observés dans la littérature [Holten2001]. Ces auteurs ont montré une

augmentation de la permittivité d'un film d'oxyde de silicium [entre 63 et 184 nm] de 26% avec une électrode en palladium comparée à une électrode d'or. Dans ces travaux, cette augmentation est liée à l'absorption d'atomes d'hydrogène par le palladium, créant ainsi une relaxation diélectrique à la surface. Nous associons la relaxation diélectrique de l'oxyde de silicium dû aux dipôles permanents liés au changement de cristallinité entre le silicium fortement dopé N (phosphore) et l'oxyde de silicium [Hickmott1981] [Sakurai1981]. Il n'y a pas d'orientation préférentielle des dipôles permanents portés par ces défauts : ils peuvent par conséquent prendre toutes les orientations possibles avec une probabilité égale et l'oxyde possède un temps de relaxation caractéristique moyen (de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-6}$  et  $2 \cdot 10^{-5}$  s dans notre cas).

### IV.2.2 Réponse à hautes fréquences de la structure MOS

Nous avons appliqué la fonction décrivant la contribution de l'oxyde sur une jonction MOS. Comme nous l'avons déjà dit, la relaxation diélectrique de l'oxyde dépend des interfaces. Dans le cas d'une jonction MIM, celles-ci sont métalliques donc la relaxation diélectrique peut être représentée par le schéma électrique équivalent de la figure IV-9 (a). Dans le cas d'une jonction MOS, la capacité du pentacène entre l'oxyde et l'électrode d'or modifie le champ électrique appliqué à l'oxyde, et par conséquent la réponse de la relaxation diélectrique. Le schéma électrique équivalent est présenté sur la figure IV-9 (b).

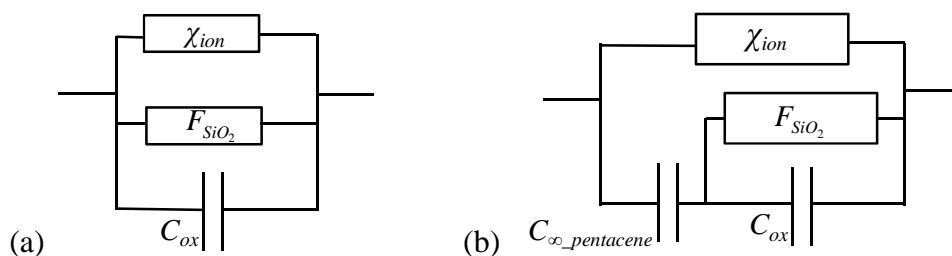


figure IV-9 : Représentation du schéma électrique équivalent (a) d'une jonction MIM et (b) d'une jonction MOS. La capacité du pentacène vient modifier la surface de l'oxyde et la relaxation diélectrique de l'ensemble

En appliquant le schéma électrique équivalent à la jonction mesurée avec l'équation  $F_{SiO_2}$  sur les données, nous sommes alors capables de décrire le comportement à hautes fréquences de la jonction MOS. Celle-ci est donc due essentiellement à la relaxation diélectrique de l'oxyde à laquelle il faut lier la capacité du pentacène suivant le schéma électrique équivalent de la figure IV-9 (b).

L'équation (IV-12) ajustée aux données dans les hautes fréquences de la jonction MOS est représentée sur la figure IV-10. Nous avons choisi de ne représenter que la mesure de conductance car c'est sur cette mesure que cette contribution est la plus représentative.

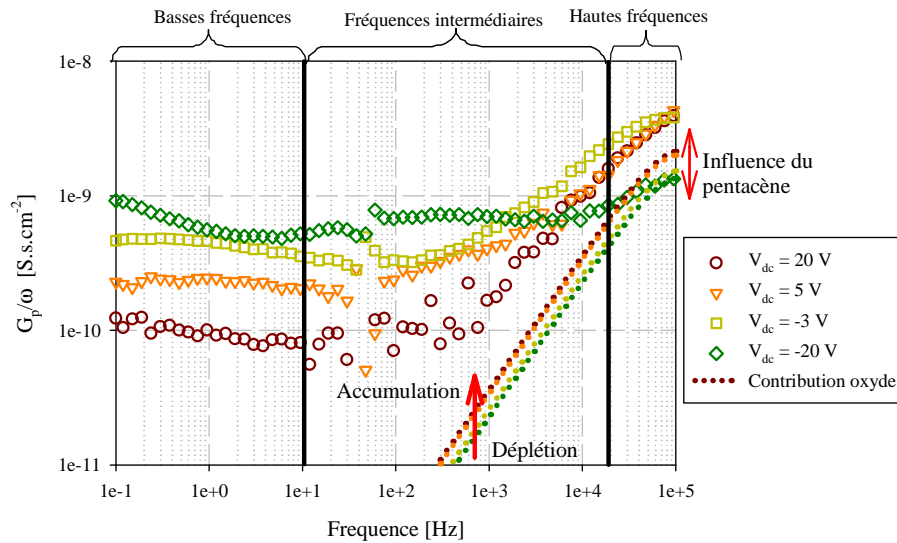


figure IV-10 : Conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions. A hautes fréquences le décalage entre la mesure et le modèle est lié au potentiel électrostatique appliqué à la surface de l'oxyde.

### IV.3 La relaxation diélectrique organique

Dans les deux sections précédentes nous avons identifié et proposé deux modèles décrivant les comportements observés à basses et hautes fréquences qui sont représentées sur la figure IV-11 dans le cas de la « référence », et sur la figure IV-12 dans le cas d'une jonction MOS organique.

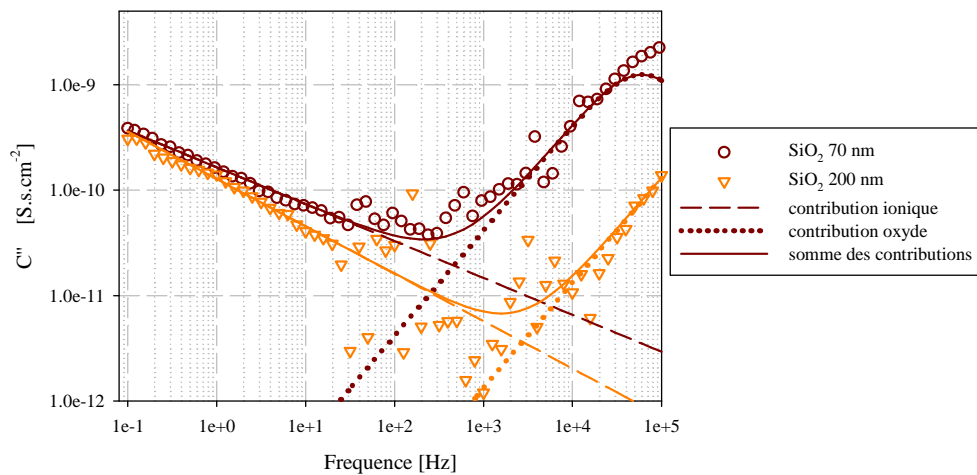


figure IV-11 : Capacité et conductance mesurées en fonction de la fréquence pour deux différents oxydes.

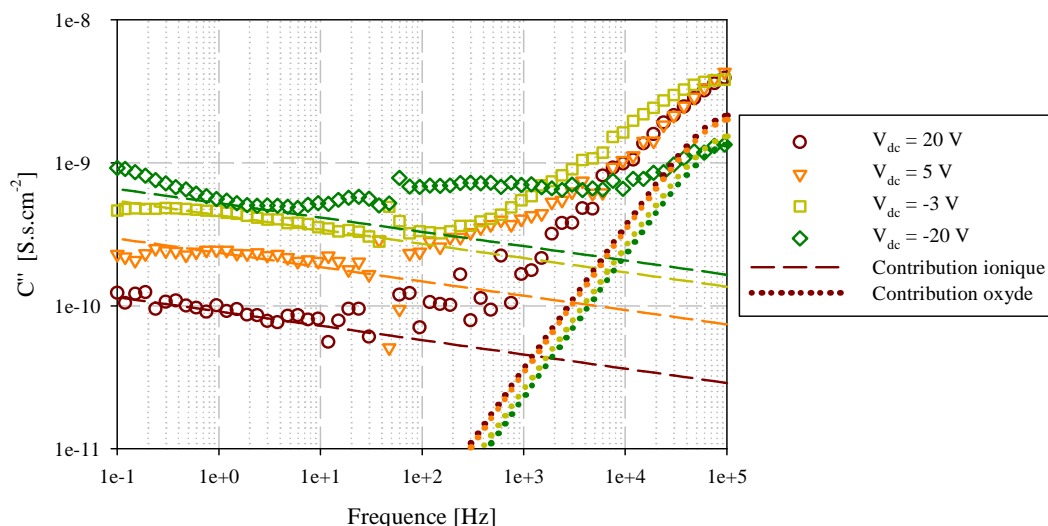


figure IV-12 : Conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions. Les deux contributions identifiées dans les sections IV.1 et IV.2 sont représentées par des courbes pointillées.

Dans le cas de la référence, la somme des deux modèles proposés permettent de décrire l'ensemble des observations sur toute la gamme de fréquence. Dans le cas de la jonction MOS, nous avons soustrait les deux modèles (IV-11) (IV-12) décrivant les comportements à basses et à hautes fréquences des données obtenues sur la jonction MOS organique afin de visualiser uniquement la réponse du semi-conducteur organique. Le résultat obtenu est présenté sur la figure IV-13 :

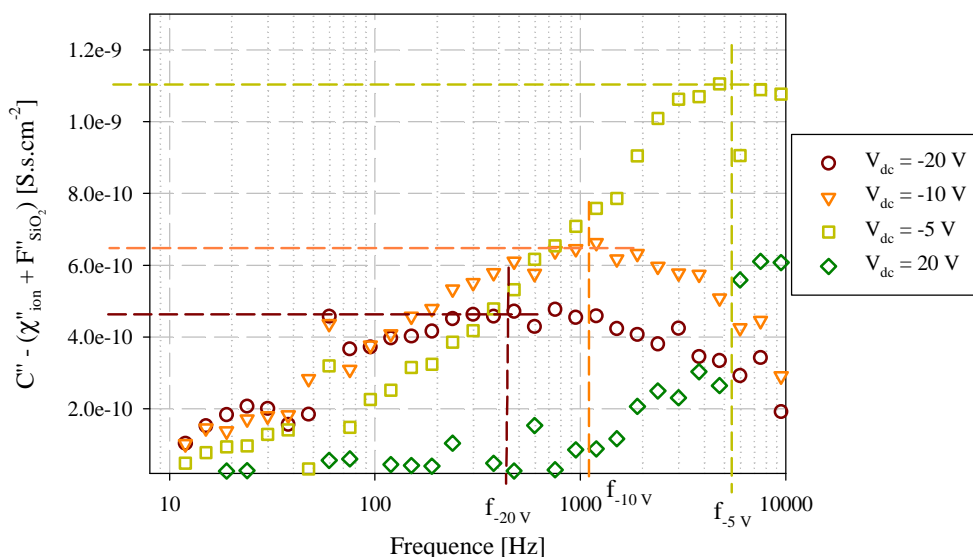


figure IV-13 : Représentation de la réponse unique du pentacène. Les contributions basses et hautes fréquences ont été soustraites de la mesure.

Nous observons un pic de conductance entre 100 Hz et 10 kHz repéré par les tensions associées qui augmente en amplitude et en fréquence avec la tension. Il semblerait que cette contribution soit toujours présente en régime d'accumulation mais nous ne pouvons pas déterminer le maximum et la

fréquence caractéristique du pic. Les pentes, de part et d'autre du maximum de conductance, sont constantes et semblent suivre une loi de puissance inférieure à 1. Ces données peuvent être décrites par une fonction de type ColeCole suivant l'équation (IV-13) :

$$F_{organique}(\omega) = A_{organique} \left(1 + (-j\omega\tau_{organique})^\alpha\right)^{-1} \quad (IV-13)$$

Le paramètre  $\alpha$  doit être compris entre 0 et 1 [Cole1941]. Il décrit le temps de relaxation du milieu. Une loi de puissance de 0,5 est caractéristique des matériaux amorphes [Raju, 2003]. L'amplitude  $A_{organique}$  est proportionnelle à la permittivité et  $\tau_{organique}$  est le temps de relaxation moyen. Il est important de souligner que cette réponse correspond à la relaxation diélectrique du pentacène dû aux dipôles permanents présents dans le film. Nous proposerons des sources possibles dans la partie V.6. Nous avons appliqué cette équation en l'ajustant de manière empirique aux données présentées sur la figure IV-13 et le résultat obtenu est présenté sur la figure IV-14.

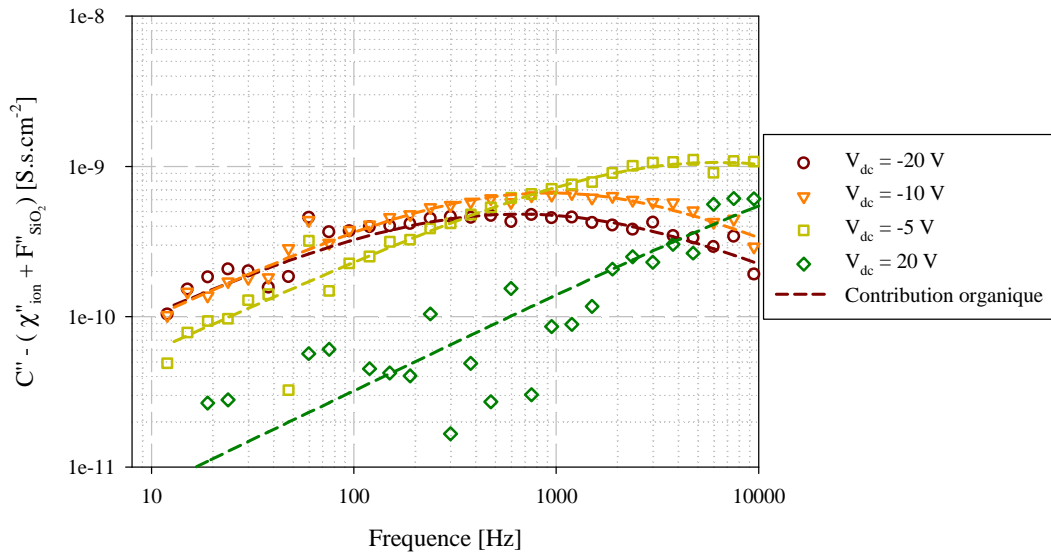


figure IV-14 : Les symboles présentent la réponse unique du pentacène. Les courbes présentent le modèle mathématique décrivant une réponse de type ColeCole ajustée aux données de la figure IV-13.

En régime de déplétion, la réponse est particulièrement visible, ce qui conforte l'hypothèse de la présence de dipôles permanents dans le film organique. Le modèle proposé semble décrire la réponse caractéristique du pentacène. Les paramètres obtenus sont résumés dans le tableau IV-2 :

Tension [V]	$A_{organique} 10^{-9}$	$\Delta\epsilon_{organique}$	$1/(2\pi \tau_{organique})$ [Hz]	$\alpha$
-20	2,3	0,10	500	0,51
-10	2,8	0,13	1200	0,6
-5	4,1	0,18	6000	0,61

tableau IV-2 : Valeurs des paramètres utilisés pour décrire le comportement de la réponse diélectrique du pentacène.

La permittivité relative  $\Delta\epsilon_{organique}$  liée à la contribution des moments dipolaires présents dans le pentacène augmente avec la tension. La fréquence de relaxation augmente également. Nous avons analysé la variation des paramètres décrivant la réponse du semi-conducteur organique uniquement en régime de déplétion. L'évolution de l'amplitude  $\Delta\epsilon_{organique}$  et de la fréquence caractéristique  $1/(2\pi \tau_{organique})$  en fonction de la tension sont présentés sur la figure IV-15.

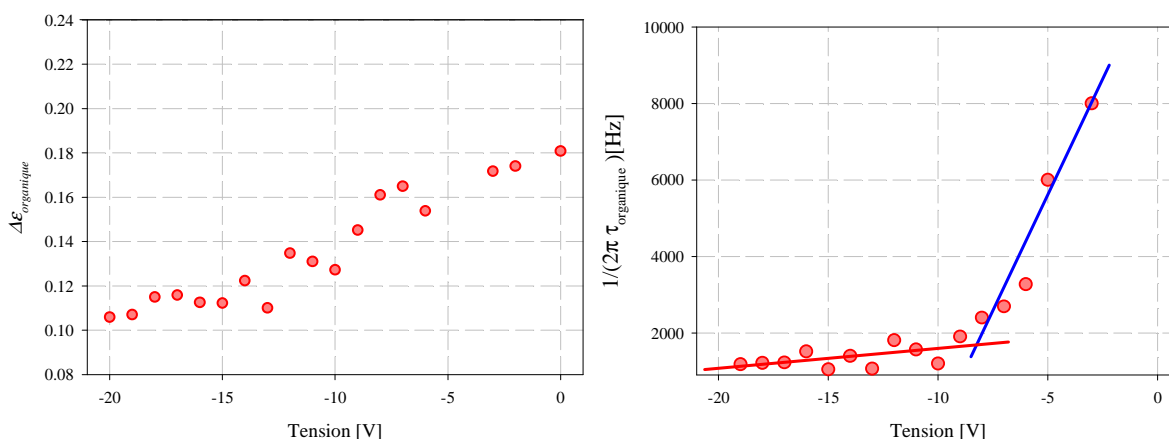


figure IV-15 : Variation de la permittivité  $\Delta\epsilon_{organique}$  et de la fréquence de relaxation  $1/(2\pi \tau_{organique})$  en fonction de la tension en régime de déplétion de l'échantillon présenté sur la figure IV-1. Les droites représentent l'évolution linéaire de la fréquence de relaxation en fonction de la tension en déplétion.

La permittivité  $\Delta\epsilon_{organique}$  et la fréquence caractéristique  $1/(2\pi \tau_{organique})$  augmentent linéairement la structure tend vers le régime d'accumulation. Les tensions positives ne sont pas représentées car le maximum du pic de la contribution ColeCole n'est plus observé et certainement confondu avec la réponse de l'oxyde. En régime de déplétion, la contribution dipolaire ajoute une permittivité de 0,1 à la permittivité relative au semi-conducteur organique ( $\epsilon_{\infty} \approx 3,5$  dans le cas du pentacène d'après [Kim2011]). Lorsque la tension augmente, la contribution dipolaire est plus importante et la permittivité résultante aussi. La permittivité totale du pentacène augmente de 2% entre -20 V ( $\epsilon_r = 3,6$ ) et 0 V ( $\epsilon_r = 3,7$ ).

La fréquence de relaxation présente une augmentation linéaire en fonction de la tension dans le régime de déplétion complète ( $V_{dc} < -10$  V) et un changement de pente pour les tensions supérieures. En régime de déplétion, peu de charges sont présentes dans le film, nous pouvons donc considérer que le champ électrique appliqué est égal au champ électrique vu par les dipôles (en négligeant les interactions entre dipôles). Dans ce cas, la fréquence de relaxation moyenne suit le champ électrique selon l'équation (II-17) [Pleutin2010] :

$$1/\tau \propto \bar{\mu} \vec{E}_{local} \quad (IV-14)$$

$\bar{\mu}$  représente le moment dipolaire permanent et  $\vec{E}$  le champ électrique vu par le dipôle. Nous pouvons noter que cette expression différencie le champ électrique local vu par le dipôle du champ électrique appliqué. Dans ce cas, les vecteurs présentés sur l'équation (IV-14) sont colinéaires. Nous en déduisons que les dipôles permanents sont orientés vers l'oxyde. Le changement de pente serait lié à la présence de quelques charges supplémentaires injectées à partir de l'électrode d'or et venant perturber le champ électrique vu par les dipôles.

Cette réponse dipolaire a déjà été observée dans la littérature et a été attribuée à des impuretés présentes dans la structure [Pleutin2010] [Goychuk2007]. Celles-ci peuvent être des pièges qui se chargent et déchargent successivement [Boix2009]. Or, dans notre cas, la réponse du pentacène est particulièrement visible en régime de déplétion, c'est à dire lorsque peu de charges sont présentes dans le film. Dans ce cas, la réponse diélectrique n'est donc pas liée aux charges libres dans le semi-conducteur et nous l'associons à des dipôles permanents liés aux impuretés présentes à l'interface entre l'oxyde et le pentacène et/ou dans le volume de pentacène.

#### IV.4 Modèle d'une jonction MOS pentacène

Nous avons identifié trois comportements en fonction de la fréquence et nous avons proposé un modèle pour chacun d'entre eux. Après avoir estimé chaque paramètre de façon empirique, le détail de ces modèles dans deux régimes de fonctionnement est comparé aux données expérimentales pour la capacité (partie réelle du modèle) et la conductance (partie imaginaire du modèle) sur la figure IV-16.

Le détail des figures en régime d'accumulation et de déplétion montre les différentes contributions identifiées dans les trois gammes de fréquences. La conductance permet une visualisation plus distincte de ces contributions. Les modèles utilisés permettent une description correcte du comportement dans la gamme de fréquences associées. La somme des trois équations permet de décrire la réponse diélectrique de la jonction MOS sur toute la gamme de fréquence. Une mesure d'admittance fournit deux données : la première correspond à la capacité et la seconde à la conductance et le modèle proposé permet de décrire simultanément ces deux observations.

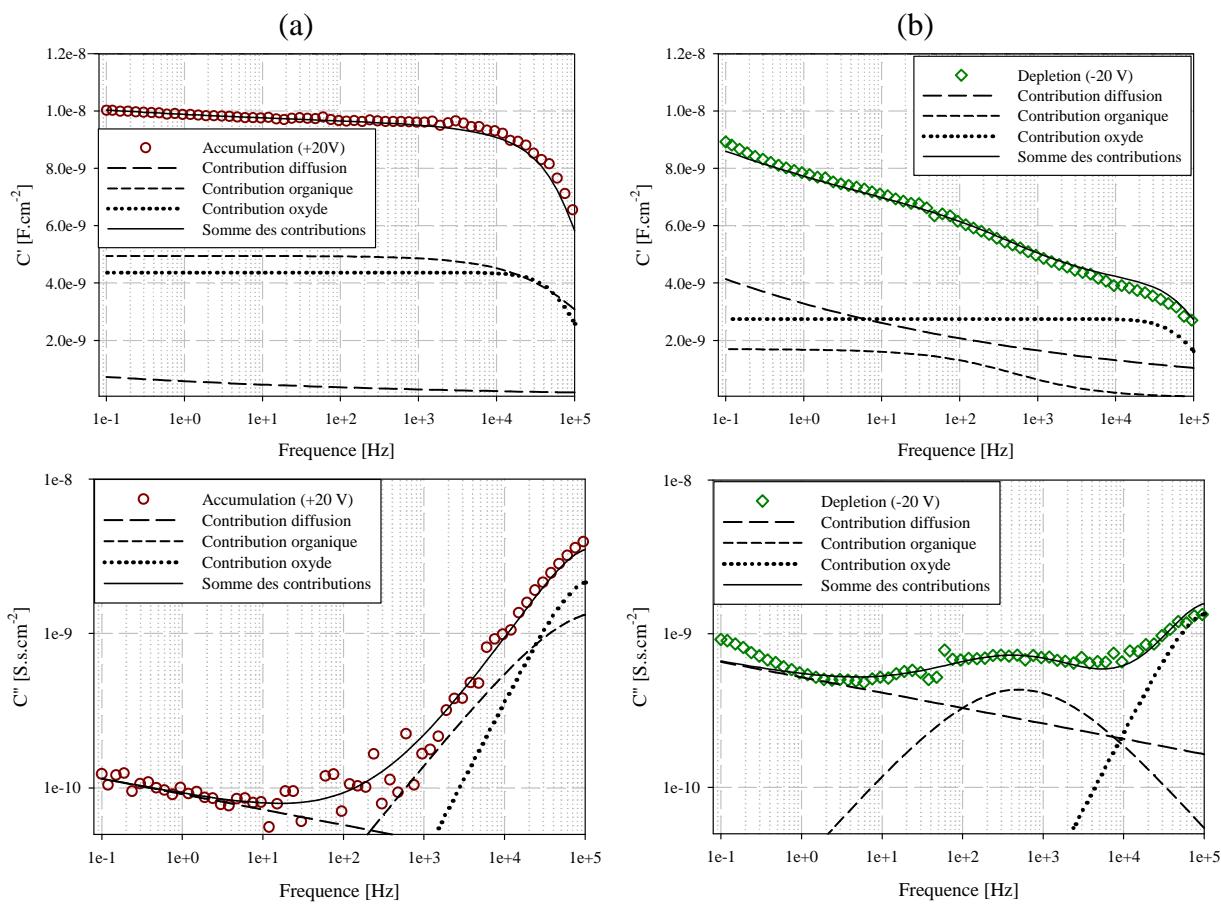


figure IV-16 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour les deux régimes de fonctionnement (a) régime d'accumulation, (b) régime de déplétion. Cette représentation permet de visualiser les différentes contributions dans les gammes de fréquences.

Nous avons estimé de façon empirique les paramètres des équations afin d'obtenir une description des données mesurées sur toute la gamme de tension et le résultat obtenu est présenté sur la figure IV-17.

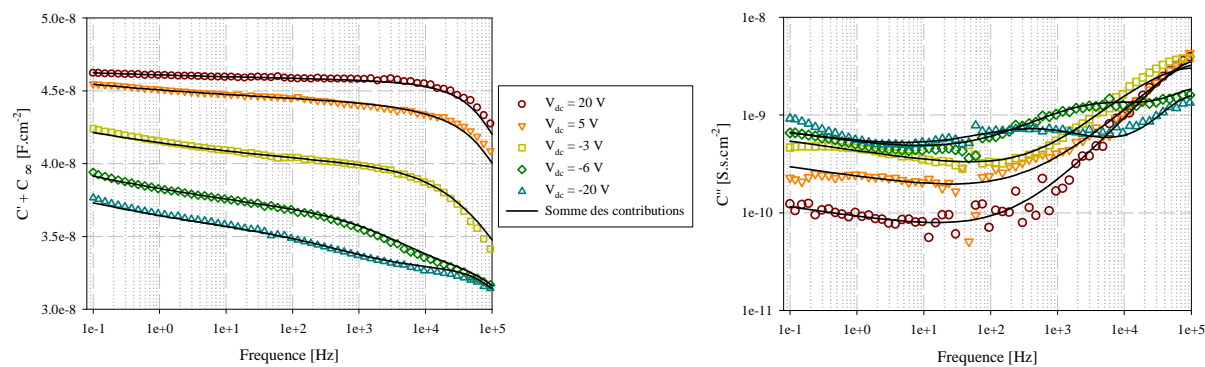


figure IV-17 : Représentation de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions.



Les équations définies pour chaque contribution permettent de décrire l'ensemble des données sur toute la gamme de fréquences et pour toutes les tensions. La valeur des paramètres extraits sont cohérent par rapport aux phénomènes physiques identifiés. Les mesures observées peuvent être caractérisés par le modèle proposé.

## IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons analysé une jonction Métal/Oxyde/Pentacène/Métal et interprété chaque comportement observé dans une mesure de spectroscopie d'admittance. Nous avons proposé un modèle de diffusion dans la gamme des basses fréquences ( $10^{-1}$  Hz – 10 Hz), un modèle lié à l'oxyde dans les hautes fréquences ( $2 \cdot 10^4$  Hz-  $10^5$  Hz) correspondant à une équation de type Debye, et un modèle lié à la réponse du pentacène dans les fréquences intermédiaires (10 Hz -  $2 \cdot 10^4$  Hz) correspondant à une équation de type ColeCole. La somme de ces trois équations permet de décrire les données obtenues par spectroscopie d'admittance d'une jonction MOS organique [Ledru2012].

Nous proposons de schématiser chaque contribution identifié dans l'échantillon sur une vue de coupe sur la figure IV-18.

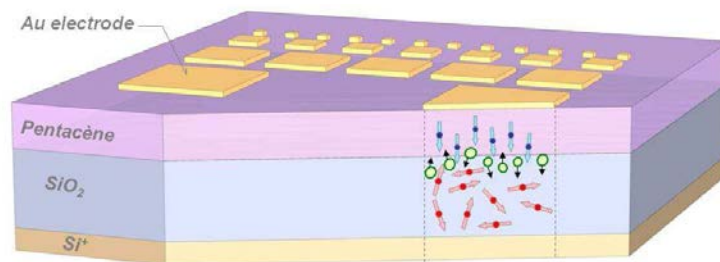


figure IV-18 : Représentation possible de chaque contribution sur une vue de coupe d'une jonction MOS.

Le comportement à basses fréquences a été associé à un courant de diffusion ionique  $H^+$  créé par réaction électrochimique des molécules d'eau présentes à la surface de l'oxyde que nous représentons par les cercles verts. Aux fréquences intermédiaires, la réponse du pentacène est attribuée aux dipôles permanents présents dans le film. Ces dipôles sont orientés vers la surface de l'oxyde et influence la permittivité du pentacène en fonction de la tension appliquée ; ils sont représentés par les flèches bleues dans le pentacène. Enfin, à hautes fréquences la contribution de l'oxyde est liée aux dipôles permanents dans l'oxyde représenté par les flèches rouges. Ces dipôles influent sur la permittivité du matériau et contribuent à la réponse diélectrique totale de la jonction MOS.



# Chapitre V. Etudes des réponses diélectriques de différentes jonctions Métal/Oxyde/Semi-conducteur Organique/Métal

Ce chapitre est consacré à l'étude des réponses diélectrique de différentes jonctions Métal/Oxyde/Semi-conducteur Organique/Métal en utilisant le modèle proposé dans le chapitre précédent. Pour cela, dans la première section de ce chapitre, nous décrirons une routine d'ajustement qui permet d'extraire automatiquement les paramètres du modèle développé dans le Chapitre IV par rapport aux données observées. Cette routine sera appliquée à différents échantillons et nous montrerons que le modèle n'est pas complet. Dans la seconde section, nous prendrons en compte une contribution supplémentaire au modèle décrivant la réponse diélectrique du pentacène permettant de décrire l'ensemble des données obtenues sur tous les échantillons mesurés. Dans la troisième section, nous appliquerons ce nouveau modèle sur l'ensemble des données issues d'un panel d'échantillons et nous analyserons les variations des paramètres décrivant le pentacène en fonction de leurs particularités (épaisseurs de film et du recuit post dépôt). Ensuite, nous appliquerons ce modèle aux données mesurées sur l'échantillon de P3HT. Enfin, pour terminer ce chapitre nous proposerons des interprétations possibles des origines de la description complète de la relaxation diélectrique du film de pentacène et P3HT.

## V.1 Procédure d'ajustement de la réponse diélectrique

Dans le chapitre IV, Nous avons utilisé un formalisme permettant de corréler directement les données obtenues par spectroscopie d'admittance avec différents modèles représentés par les équations (IV-11) (IV-12) (IV-13). L'admittance totale mesurée peut alors être décrite par la somme des trois contributions. La mesure et le modèle sont reportés par les schémas électriques de la figure V-1 :

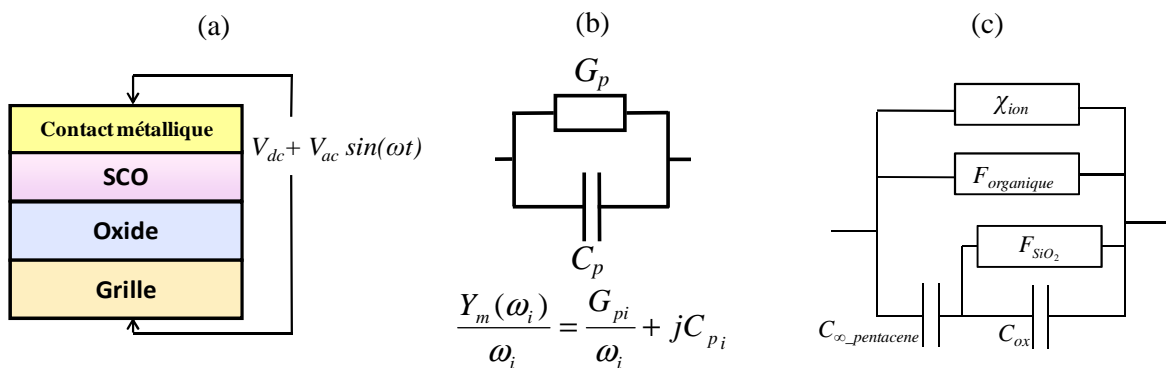


figure V-1 : Représentation du schéma électrique équivalent de la mesure par spectroscopie d'admittance et du modèle proposé.

La mesure de spectroscopie d'admittance figure V-1(a) fournit deux données pour chaque point de fréquence et de tension : la première correspond à la conductance  $G_{pi}/\omega_i$  et la deuxième à la capacité  $C_{pi}$  (figure V-1(b)) avec  $i$  le point de fréquence. Dans le circuit représenté sur la figure V-1(c), les admittances  $\chi_{ion}$  et  $F_{organique}$  sont indépendantes l'une de l'autre mais aussi des autres composantes ( $F_{SiO_2}$ ,  $C_{\infty\_pentacene}$ ,  $C_{ox}$ ). Ainsi, il est possible de représenter chaque comportement observé par une admittance en parallèle. Seule la contribution de l'oxyde  $F_{SiO_2}$  est dépendante du champ électrique appliqué, lequel est modulé par les capacités idéales du pentacène et de l'oxyde. Les admittances complexes équivalentes s'additionnent et le modèle est décrit par l'équation (V-1) :

$$\frac{Y(\omega)}{\omega} = \chi_{ion}(\omega) + F_{organique}(\omega) + \frac{(C_{ox} + F_{SiO_2}(\omega))C_{\infty\_pentacene}}{C_{ox} + F_{SiO_2}(\omega) + C_{\infty\_pentacene}} \quad (V-1)$$

Ce modèle permet de décrire simultanément la capacité et la conductance mesurées. La partie réelle du modèle décrit les valeurs de  $C_p$  et la partie imaginaire les valeurs de  $G_p/\omega$ . La somme de la capacité de l'oxyde  $C_{ox}$  (constante), et de la capacité du pentacène,  $C_{\infty\_pentacene}(V)$  décrivent le comportement des charges qui réagissent instantanément à la polarisation appliquée, soit le comportement électrostatique de la jonction MOS qui sera noté  $C_{\infty}(V)$ .

### V.1.1 Description de la routine d'ajustement

Afin estimer les paramètres permettant d'ajuster l'équation (V-1) aux données, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés pondérés complexes. Pour chaque point de fréquence, nous avons choisi de normaliser le résidu complexe en le divisant par la valeur de la mesure correspondante. Cette normalisation permet de compenser la disparité de la densité de points sur toute la gamme de fréquences. Ensuite, cette méthode revient à minimiser  $S$ , la somme des résidus au carré présentée par l'équation (V-2) :

$$S = \sum_{i=1}^k \left\{ \left[ \frac{C_{pi} - \Re(Y(\omega_i))}{C_{pi}} \right]^2 + \left[ \frac{G_{pi}/\omega_i - \Im(Y(\omega_i))}{G_{pi}/\omega_i} \right]^2 \right\} \quad (V-2)$$

Le modèle possède huit paramètres à ajuster simultanément et cela pour chaque tension et chaque échantillon. Une mesure comporte en général 80 points de fréquences et cela pour 41 tensions (+20 V à -20 V) par échantillons. Afin d'analyser toute les mesures, nous avons choisi de développer une routine avec le logiciel Matlab pour estimer automatiquement chaque paramètre de l'ensemble des données expérimentales. Cette routine est résumée sur l'organigramme présenté sur la figure V-2.

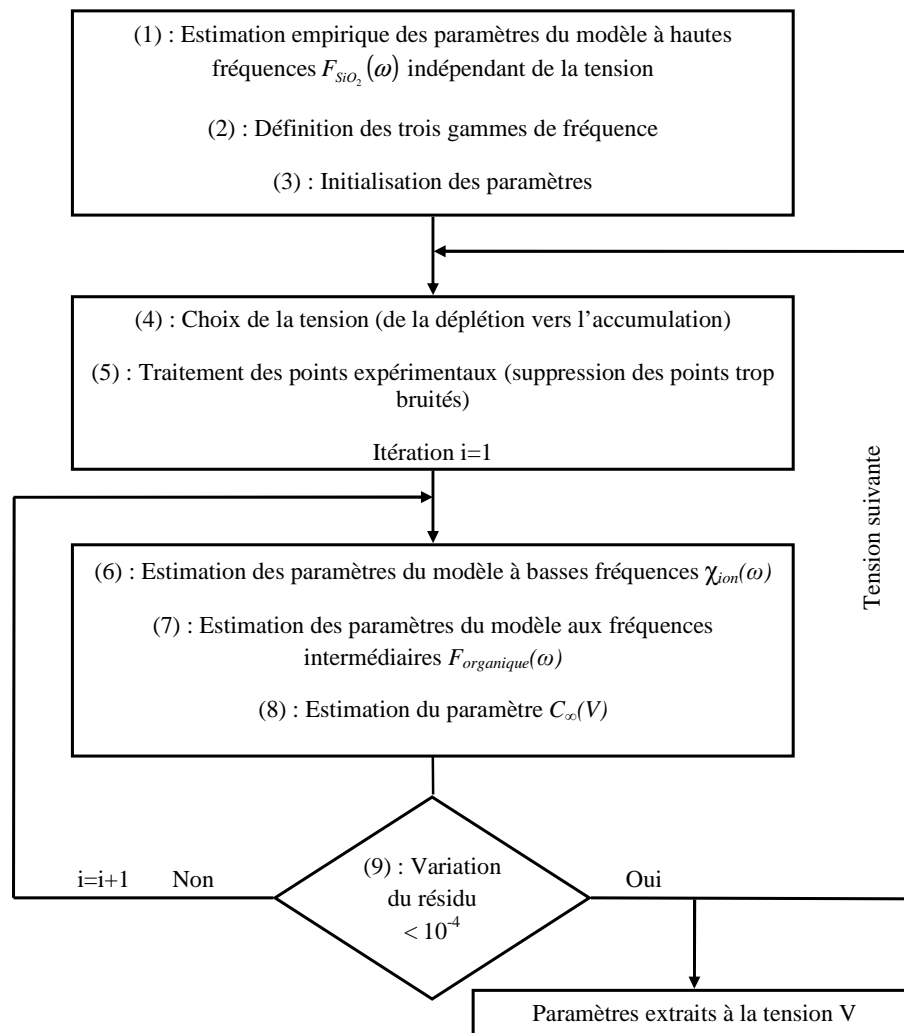


figure V-2 : Organigramme représentant la routine d'extraction des paramètres pour chaque tension de polarisation. L'ajustement des paramètres spécifiques  $F_{organique}$  (7) fait appel à un sous programme.

Cet organigramme présente la structure générale du programme d'ajustement développé sur le logiciel Matlab. Celui-ci est composé de neuf étapes.

- (1) :
- A hautes fréquences, les paramètres du modèle de l'oxyde ne peuvent pas être estimés automatiquement car l'amplitude du pic de conductance ( $A_{SiO_2}$ ) et le temps de relaxation ( $\tau_{SiO_2}$ ) sont au-delà de  $2 \cdot 10^5$  Hz. Ces paramètres sont indépendants de la tension appliquée et varient légèrement d'un échantillon à l'autre. Ce sont donc deux paramètres d'entrées de la routine qui doivent être estimés empiriquement par l'utilisateur ;

- (2) : • Puis, en observant la mesure de conductance, nous définissons visuellement les gammes de fréquences pour chaque comportement ;
- (3) : • Ensuite, les paramètres sont initialisés avec des valeurs arbitraires répondant à la logique du modèle et permettent de donner un point de départ à l'ajustement. Elles n'influencent pas les valeurs des paramètres extraits ;
- (4) : • Nous nous plaçons en régime de déplétion car, dans ce régime, tous les paramètres peuvent être identifiés ;
- (5) : • Pour chaque tension, nous écartons les points aberrants ;
- (6) : • A basses fréquences, les paramètres du modèle de diffusion ( $A_{ion}$  et  $\lambda$ ) sont estimés. La valeur de  $\lambda$  est indépendante de la tension ;
- (7) : • Aux fréquences intermédiaires, les trois paramètres du modèle du semi-conducteur organique ( $A_{organique}$ ,  $\tau_{organique}$  et  $\alpha$ ) sont estimés en utilisant une routine spécifique détaillée sur la figure V-3

Cet organigramme représente la routine d'extraction des paramètres décrivant le comportement du semi-conducteur organique. Après avoir soustrait les comportements à basses et à hautes fréquences des données obtenues, nous estimons les paramètres du modèle dans l'ordre présenté sur la figure V-4. Nous avons choisi d'illustrer cette routine uniquement sur les données de la conductance de la contribution organique car celle-ci est plus représentative.

L'estimation du paramètre  $\tau_{organique}$  positionne la fréquence de relaxation, ensuite le paramètre  $A_{organique}$  fixe le maximum du pic, enfin le paramètre  $\alpha$  ajuste les pentes de la relaxation organique. Cette valeur sera conservée pour toutes les tensions. Cette routine permet d'extraire l'ensemble des paramètres décrivant l'ensemble des comportements en fonction de la fréquence de la jonction MOS organique pour chaque tension.

- (8) : • Le dernier paramètre  $C_{\infty}(V)$  n'intervient que sur la partie réelle du modèle et correspond à la capacité idéale de la jonction MOS organique ;
- (9) : • Si le résidu converge et que sa variation normalisée d'une itération  $i$  à la suivante est inférieure à  $10^{-4}$ , les paramètres sont enregistrés et réintégré pour la tension suivante.

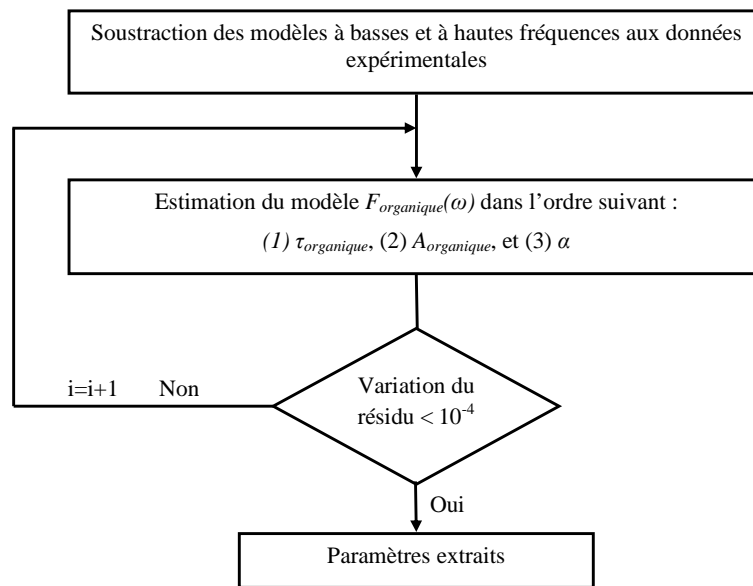


figure V-3 : Organigramme représentant le sous-programme d'extraction des paramètres spécifiques de la contribution « organique ».

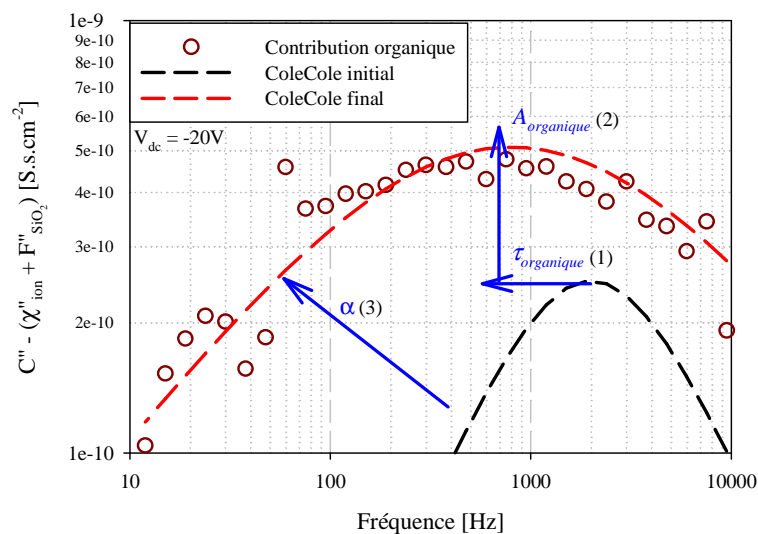


figure V-4 : Représentation de la routine d'estimation des paramètres d'ajustements entre le modèle en courbe pointillés et la contribution organique représentée par les symboles (identiques à ceux présentés sur la figure IV-13).

### V.1.2 Exemples d'applications sur deux échantillons

La routine proposée est appliquée sur deux échantillons composés d'une épaisseur de pentacène de 40 nm et de 165 nm respectivement. La première extraction présentée est appliqué sur le même échantillon que celui qui a été présenté dans le chapitre IV. La routine développée permet une bonne estimation des paramètres du modèle à partir des mesures comme le montre la figure V-5.

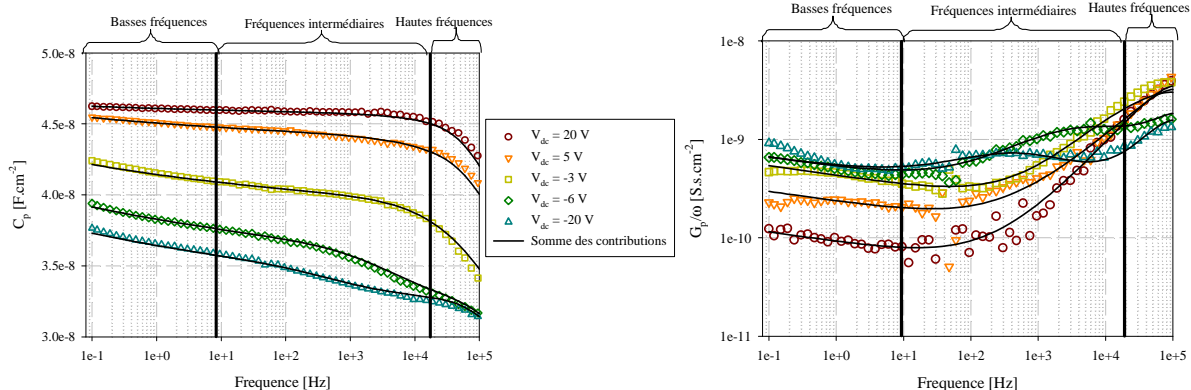


figure V-5 : Représentation de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions de l'échantillon composé de 40 nm de pentacène fabriqué le 17-05-2011 n°2.

Dans le cas de l'échantillon de 165nm de pentacène, nous avons appliqué la même routine d'extraction de paramètres et les résultats sont présentés sur la figure V-6.

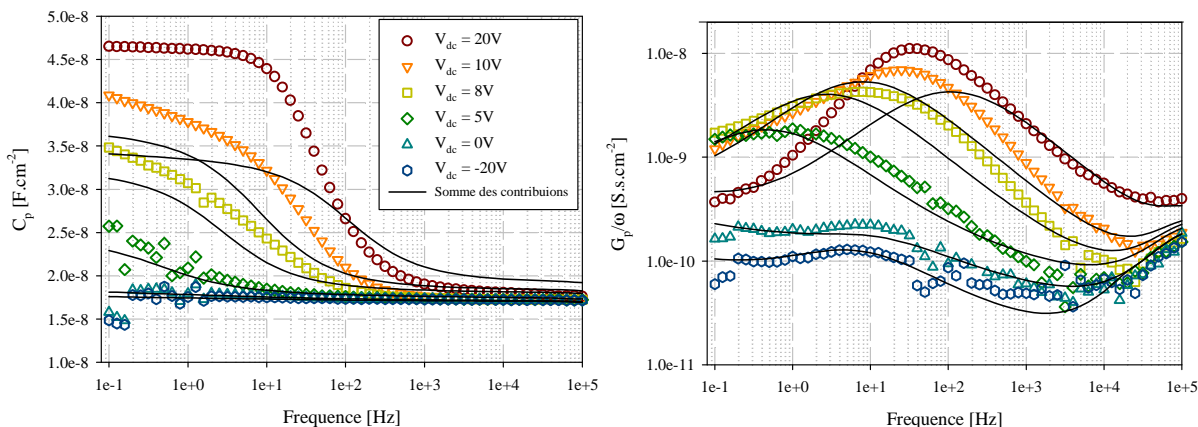


figure V-6 : Représentation de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions de l'échantillon composé de 165 nm de pentacène.

Le modèle ne permet pas de décrire les comportements observés bien que cet échantillon présente également trois comportements distincts (figure V-7) :

- Un comportement ionique à basses fréquences (< 1 Hz) visible uniquement en régime de déplétion.
- Une contribution de l'oxyde à hautes fréquences (>10<sup>5</sup> Hz).
- Une contribution du pentacène aux fréquences intermédiaires dans lequel le maximum et la fréquence du pic de conductance est observé en régime d'accumulation.



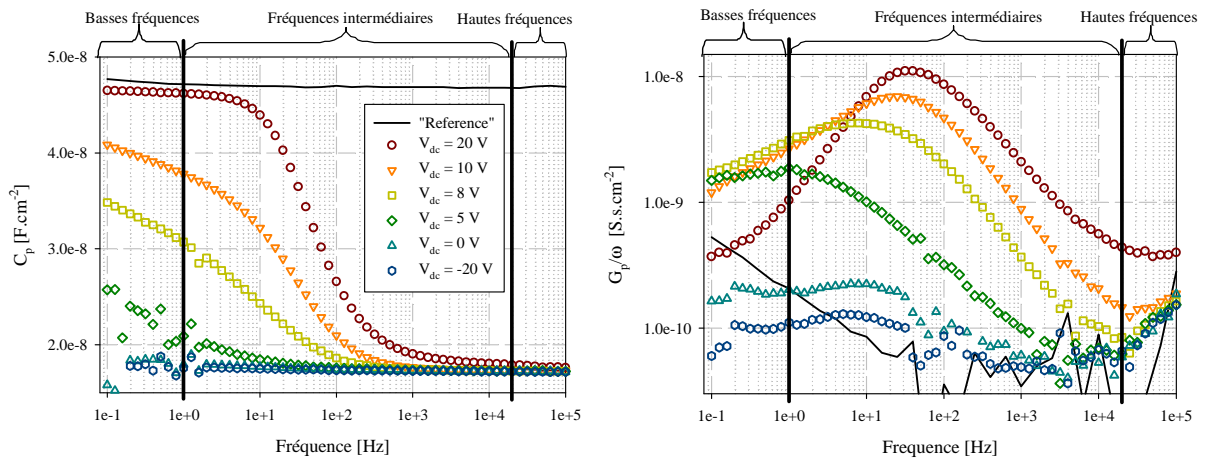


figure V-7 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions d'une jonction MOS organique de 165nm de pentacène fabriquée le 12-06-2012. Le trait continu est la mesure de la jonction « référence ».

Afin d'apporter des modifications nécessaires, le détail des différents modèles en régimes de déplétion et d'accumulation sont représentés sur la figure V-8.

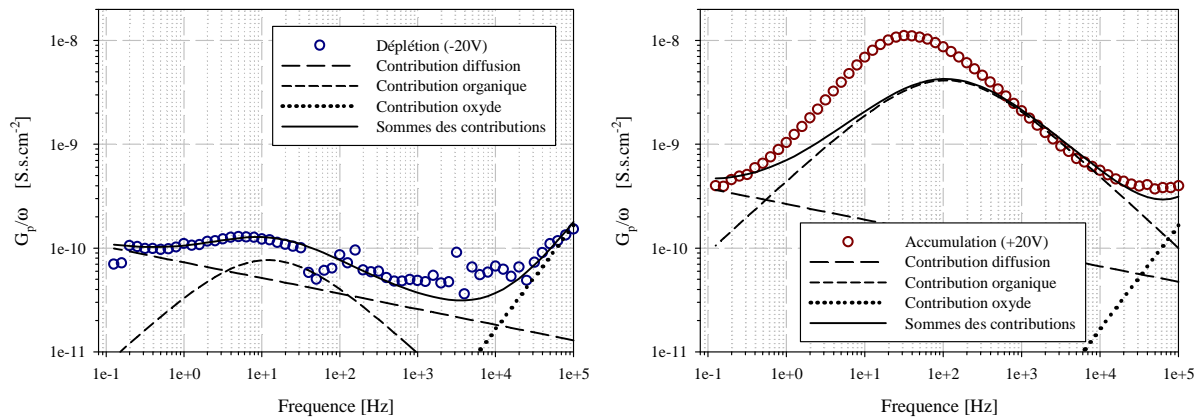


figure V-8 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour le régime d'accumulation et le régime de déplétion. Cette représentation permet de visualiser les différents modèles dans les gammes de fréquences.

Nous remarquons que les estimations des paramètres du modèle de diffusion à basses fréquences et du modèle de l'oxyde à hautes fréquences sont correctes. En revanche la contribution organique en régime d'accumulation n'est pas suffisante. En effet, les pentes de chaque coté du pic de conductance ne sont pas constantes en fréquence et par conséquent une seule contribution de type ColeCole est insuffisante pour décrire ce comportement. Une contribution supplémentaire doit être ajoutée en régime d'accumulation.

## V.2 Introduction d'une contribution supplémentaire dans la contribution organique

Nous avons montré que le modèle proposé au Chapitre IV doit être adapté afin de décrire les comportements de tous les échantillons. Le détail des modèles présenté sur la figure V-8 nous amène à introduire une contribution supplémentaire de type Debye dans la contribution organique. Cette contribution décrit le comportement d'une relaxation diélectrique dans lequel les dipôles possèdent le même temps de relaxation et sont indépendants les uns des autres. La nouvelle équation décrivant la contribution diélectrique du pentacène devient donc :

$$F_{organique}(\omega) = A_{organique\_CC} \left[ 1 + (-j\omega\tau_{organique\_CC})^\alpha \right]^{-1} + A_{organique\_Debye} (1 - j\omega\tau_{organique\_Debye})^{-1} \quad (V-3)$$

Cette équation  $F_{organique}$  est composée de deux types de réponses : la première est une fonction ColeCole qui décrit la même variation que précédemment (avec les paramètres  $A_{organique\_CC}$ ,  $\tau_{organique\_CC}$ , et  $\alpha$ ), et la deuxième est une fonction Debye décrite avec les paramètres ( $A_{organique\_Debye}$ ,  $\tau_{organique\_Debye}$ ). Les courbes de la figure V-9 montrent le détail des modèles décrivant la conductance de l'échantillon composé de 165 nm de pentacène. Dans cet échantillon, la contribution organique de type Debye ajoutée est centrée autour de 20 Hz pour toutes les polarisations. La contribution organique de type ColeCole n'est pas mesurée en régime de déplétion et apparaît à basses fréquences jusqu'à atteindre 100 Hz en régime d'accumulation.

Les courbes de la figure V-9 illustrent les différents modèles utilisés afin de décrire correctement les données sur toute la gamme de fréquences. La composante  $\chi_{ion}$  est estimée par rapport au régime de déplétion et aux variations moyennes obtenues dans les autres échantillons. La contribution organique Debye ajoutée est quasiment fixe en fréquence, son amplitude augmente avec la polarisation et reste toujours observable. En revanche, la contribution organique ColeCole est maximale en accumulation et se décale vers les basses fréquences en régime de déplétion. La tension d'accumulation +20 V est particulièrement intéressante puisqu'elle montre clairement que les deux contributions se superposent. Le résultat sur l'ensemble des tensions est présenté sur la figure V-10.

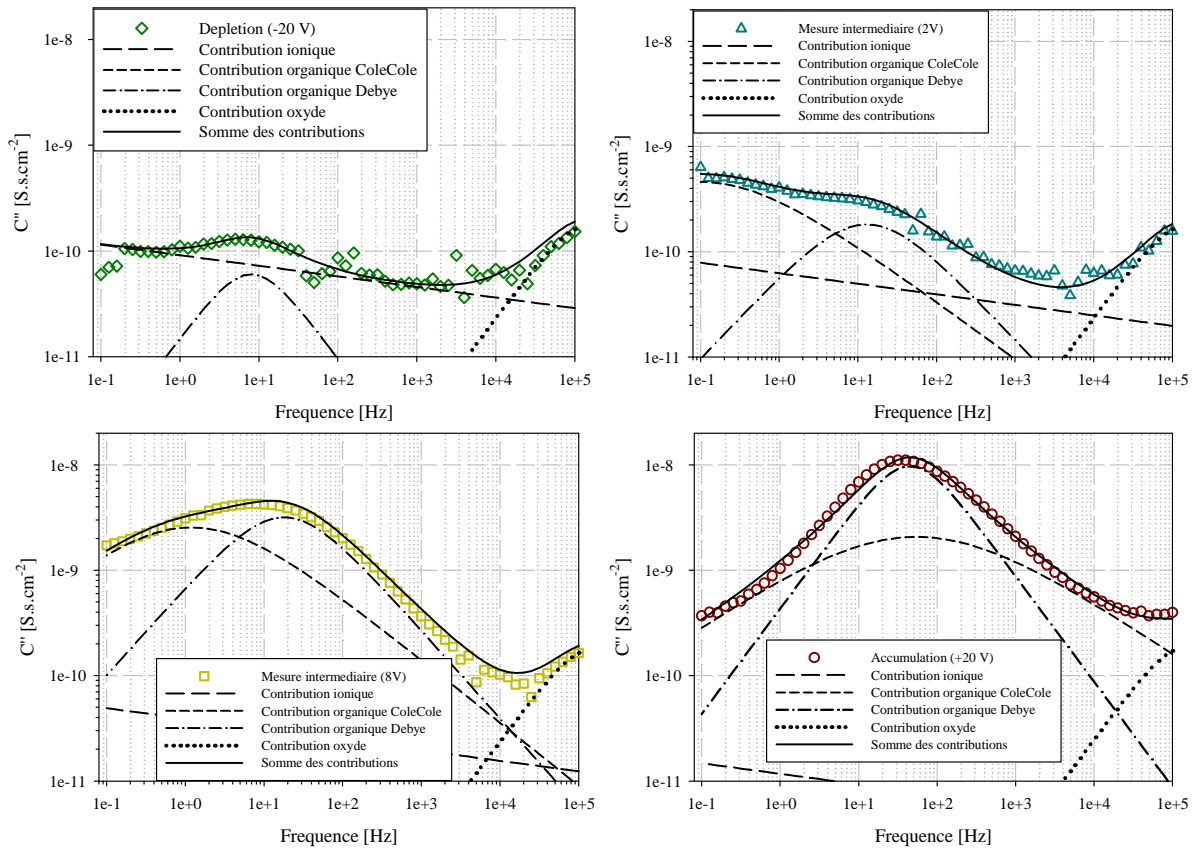


figure V-9 : Conductances surfaciques en fonction de la fréquence pour quatre polarisations et détails des modèles. (a) régime de déplétion. (b) et (c) régime intermédiaire (8 V et 2 V) (d) régime d'accumulation. Cette représentation permet de suivre les variations des contributions sur l'échantillon composé de 165 nm de pentacène.

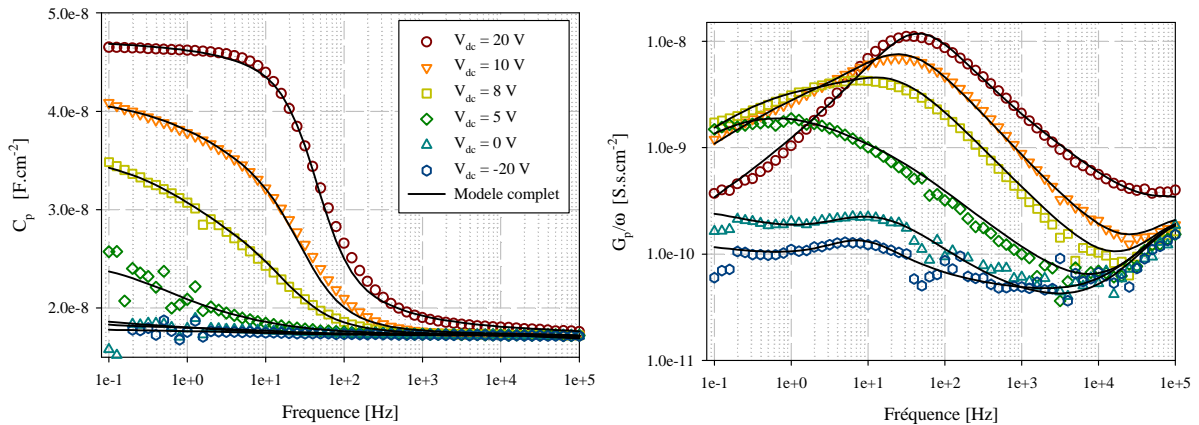


figure V-10 : Représentation de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence et de la tension pour l'échantillon de 165 nm de pentacène fabriqué le 12-06-2012.

Une contribution supplémentaire de type Debye est nécessaire pour obtenir une description convenable d'une mesure d'une jonction MOS. Nous avons étudié les résidus obtenus par les deux modèles sur les données de conductances en régime d'accumulation. La figure V-11 présente les résidus obtenus dans le cas du modèle organique « simple » décrit par l'équation (IV-13) et « double » décrit par l'équation (V-3).

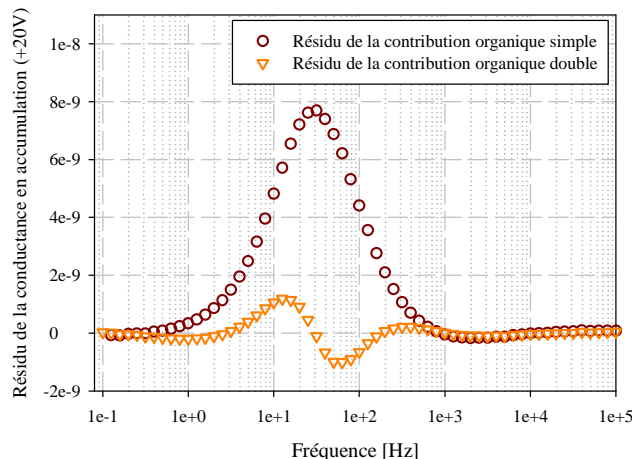


figure V-11 : Courbes de résidus de la conductance en régime d'accumulation de l'échantillon de 165 nm fabriqué le 12-06-2012.

Nous remarquons que le résidu est particulièrement important dans la gamme des fréquences intermédiaires associés à la réponse diélectrique du pentacène et que la contribution supplémentaire de type Debye améliore le résidu d'un facteur 10 autour de 20 Hz. Nous avons appliqué la même démarche sur les échantillons de 40 nm de pentacène fabriqués le 17-05-2011 n°2 présentés dans le Chapitre IV et les résultats obtenus sont présentés sur la figure V-12.

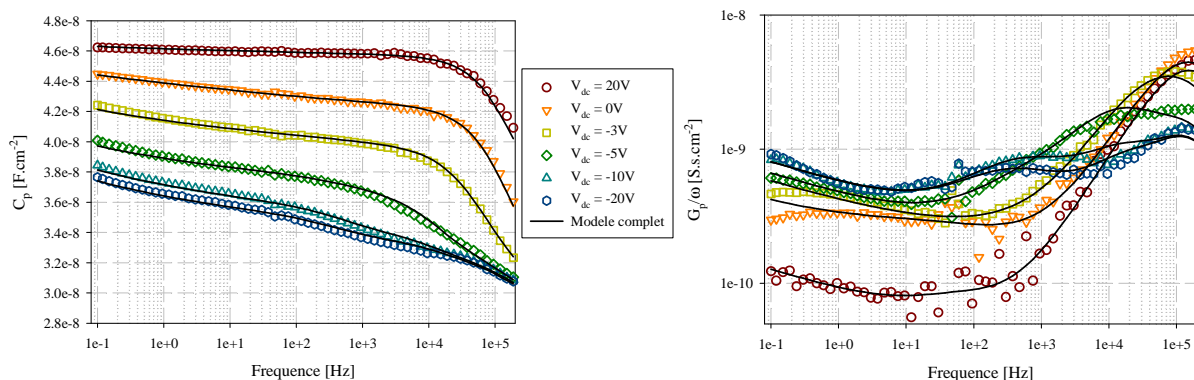


figure V-12 : Représentation de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence et de la tension pour l'échantillon de 40 nm de pentacène fabriqué le 17-05-2011 n°2.

Dans ce cas, la fonction supplémentaire ajoutée au modèle organique ne semble pas influencer le résultat. Nous avons comparé les résidus entre la somme des modèles utilisés et les données de conductance en régime d'accumulation et le résultat obtenu est présenté sur la figure V-13.

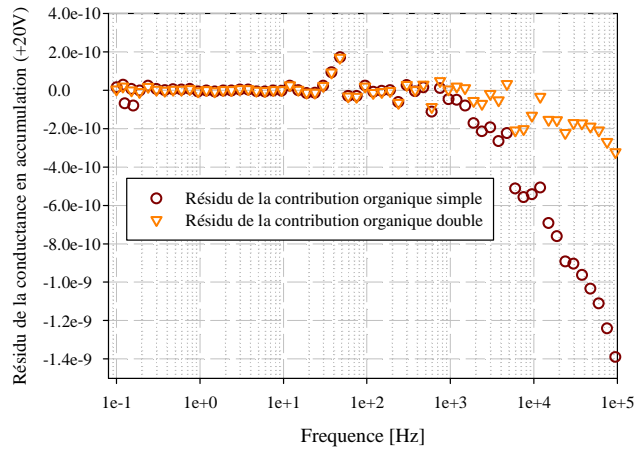


figure V-13 : Courbes de résidus de la conductance en régime d'accumulation de l'échantillon de 40 nm fabriqué le 17-05-2011 n°2.

Dans l'échantillon avec une épaisseur de 40 nm de pentacène, la gamme de fréquences décrivant la contribution organique est supérieure à l'échantillon avec une épaisseur de 165 nm de pentacène. La fonction ajoutée de type Debye améliore ici aussi le résidu d'un facteur 3 autour de  $3 \cdot 10^4$  Hz. La contribution de type Debye ajoutée intervient donc à hautes fréquences et permet d'obtenir un meilleur ajustement.

L'ensemble des paramètres présents dans le modèle sont représentés dans le tableau V-1.

Contribution en fonction de la gamme de fréquence	Détail de la fonction	Polarisation de la structure de la déplétion vers l'accumulation
A basses fréquences (<10 Hz) $\chi_{ion}(\omega)$	$\chi_{ion}(\omega) = A_{ion} (-j\omega)^{-\lambda/2}$	$A_{ion}(V)$ diminue $\lambda$ est constant
Aux fréquences intermédiaires $F_{organique}(\omega)$	$F_{organique\_ColeCole}(\omega) = A_{CC} [1 + (-j\omega\tau_{CC})^\alpha]^{-1}$	$A_{CC}(V) \propto \Delta\epsilon_{CC}$ $\tau_{CC}(V)$
	$F_{organique\_Debye}(\omega) = A_D [1 + (-j\omega\tau_D)]^{-1}$	$A_D(V) \propto \Delta\epsilon_D$ $\tau_D(V)$
A hautes fréquences (> $10^5$ Hz) $F_{SiO_2}(\omega)$	$F_{SiO_2}(\omega) = A_{SiO_2} [1 + (-j\omega\tau_{SiO_2})]^{-1}$	$A_{SiO_2}$ constant $\tau_{SiO_2}$ constant
$C_{\infty\_pentacene}$	$C_{\infty\_pentacene} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{\infty\_pentacene}}{d}$	$\epsilon_{\infty\_pentacene}(V)$

tableau V-1: Description détaillée des différents paramètres d'ajustement utilisés afin de décrire le comportement diélectrique d'une jonction MOS organique.

Les propriétés diélectriques du semi-conducteur organique sont décrites par le modèle aux fréquences intermédiaires et par le paramètre  $C_{\infty\_pentacene}$ .

### V.3 Analyse de la réponse diélectrique du pentacène

Parmi les échantillons fabriqués, nous avons analysé les variations des paramètres caractérisant la réponse diélectrique du pentacène extraits des données mesurées en fonction de différents échantillons. Dans un premier temps, nous traiterons des jonctions MOS avec différentes épaisseurs de pentacène. Pour cela, nous prendrons comme référence l'épaisseur mesurée par éllipsomètre. Ensuite nous présenterons les résultats obtenus sur les jonctions MOS traitées par un recuit post dépôt. Enfin, nous appliquerons notre routine à une jonction MOS composée de P3HT. Tous les résultats des ajustements obtenus sont présentés dans l'Annexe.

#### V.3.1 Réponses diélectriques en fonction de l'épaisseur de pentacène

La figure V-14 représente la capacité normalisée ainsi que la conductance de jonctions MOS avec cinq épaisseurs (40 nm, 65 nm, 92 nm, 100 nm et 165 nm) de pentacène en régime d'accumulation. Il est à noter que l'échantillon avec 92 nm de pentacène a été réalisé sur un substrat de 87 nm de SiO<sub>2</sub>.

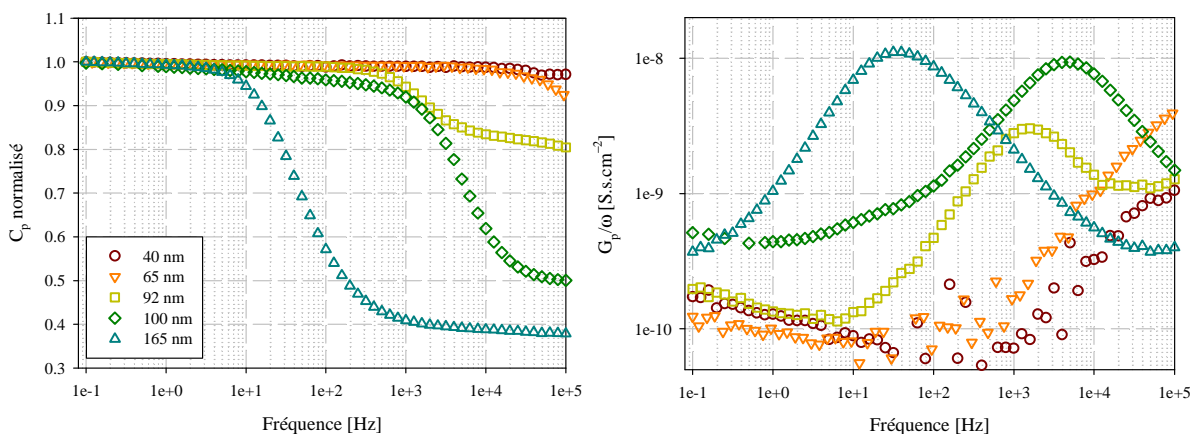


figure V-14 : Capacités normalisées et conductances en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs de pentacène en régime d'accumulation ( $V_{dc} = +20$  V). L'épaisseur influence la fréquence de coupure de la jonction.

La figure V-14 montre la variation de la fréquence de coupure en fonction de l'épaisseur de pentacène ; plus l'épaisseur est élevée plus la fréquence de coupure intervient à basses fréquences. Le maximum du pic de conductance présente la même tendance. Ce phénomène peut être interprété comme un filtre RC. L'épaisseur du film augmente la « résistance » électrique du pentacène et cela réduit la fréquence de relaxation et le champ électrique appliqué à l'interface. Pour une fréquence supérieure au temps de relaxation, la structure est dans le régime de déplétion dynamique. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature [Greco2004] [Torres2004]. Ces auteurs ont montré cette caractéristique sur des structures similaires avec une épaisseur de semi-conducteur P3HT de l'ordre de 150 nm à 200 nm. Ils proposent une analyse à l'aide de schémas électriques équivalents

considérant ainsi les réponses observées comme étant des charges piégées. Nous n'avons pas utilisé cette approche et nous considérons la réponse observée comme une réponse dipolaire. Dans ce cas, pour une fréquence supérieure au temps de relaxation, les dipôles ne peuvent plus suivre la perturbation quel que soit la tension appliquée.

Les fréquences de relaxation du type Debye et du type ColeCole de la contribution organique en fonction de l'épaisseur pour différentes tension sont présentées sur la figure V-15.

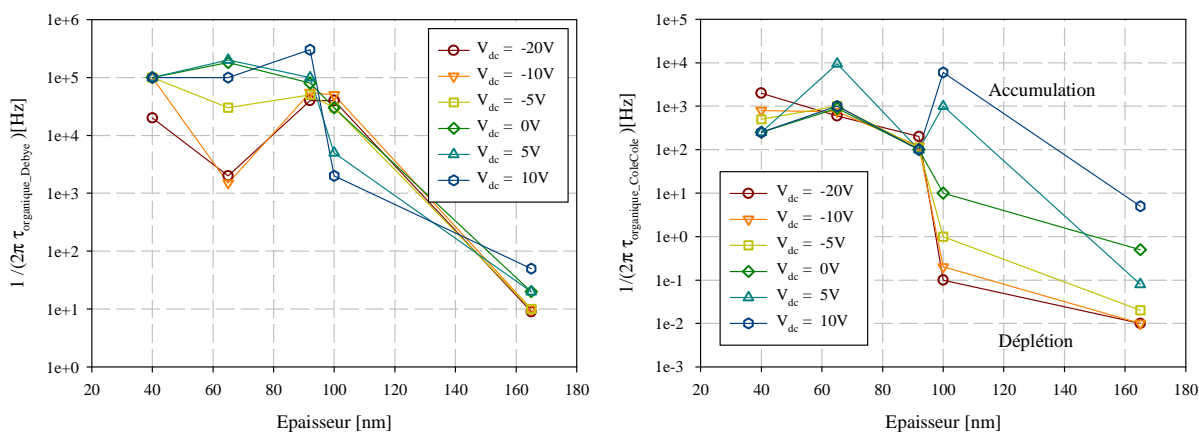


figure V-15 : Evolution des fréquences de relaxation des deux contributions intervenant dans la relaxation diélectrique du pentacène en fonction de l'épaisseur pour différentes tensions.

Cette variation montre une diminution de la fréquence de coupure de la relaxation diélectrique lorsque l'épaisseur augmente. Pour des épaisseurs inférieures à 100 nm, les fréquences de relaxation sont constantes aussi bien sur la contribution de type Debye que sur la contribution de type ColeCole. Au-delà d'une épaisseur de 100 nm, les fréquences de relaxation suivent le même comportement et diminuent avec l'épaisseur.

L'épaisseur de pentacène influe sur la valeur du champ électrique appliqué aux dipôles. Lorsque l'épaisseur augmente, le champ électrique vu par les dipôles est plus faible. Cela se traduit par un retour à l'équilibre du semi-conducteur organique plus lent et s'accompagne d'une diminution des fréquences de relaxation, conformément à l'équation (IV-14). Nous pouvons noter que ces deux paramètres suivent la même tendance. Il semblerait donc que les réponses dipolaires de type Debye et de type ColeCole soient liées l'une à l'autre.

Les deux contributions décrivant les variations de la permittivité à travers les paramètres  $\Delta\epsilon_{organique\_Debye}$  et  $\Delta\epsilon_{organique\_ColeCole}$  du pentacène en fonction de l'épaisseur sont présentées sur la figure IV-11. Il est à noter que, puisque  $\epsilon_{\infty}$  est constant, l'évolution de  $\Delta\epsilon_{organique}$  revient à suivre l'évolution de  $\epsilon_{organique}$  présentée dans la section II.5 de cette thèse.



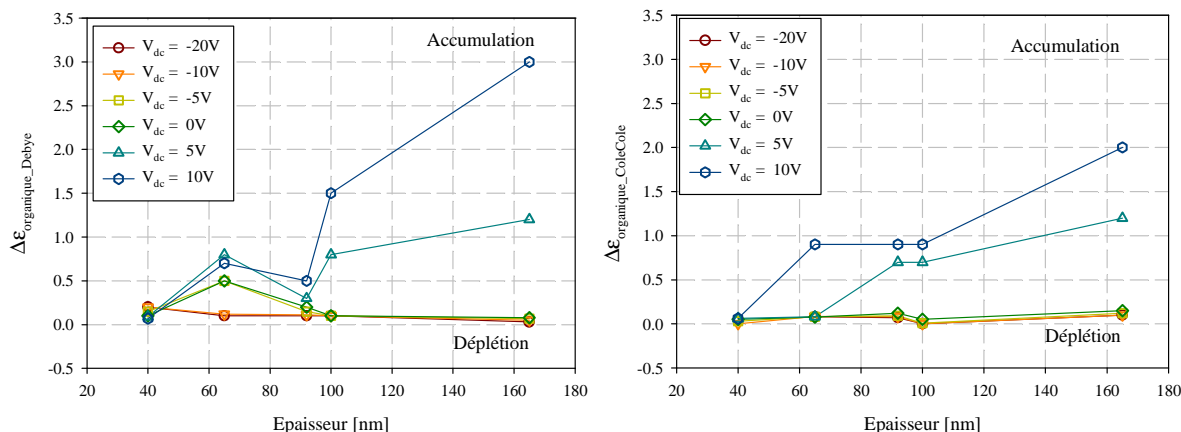


figure V-16 : Evolution de la permittivité en fonction de l'épaisseur pour les deux contributions organiques (Debye et ColeCole) présentes dans le pentacène pour des tensions variant de -20 V à 10 V.

Les variations des permittivités sont faibles pour des épaisseurs inférieures à 65 nm et semblent augmenter avec l'épaisseur. En régime de déplétion, la permittivité est minimale, on y extrait la constante diélectrique du pentacène. Lorsque la jonction passe en régime d'accumulation la permittivité suit le potentiel appliqué. Nous avons représenté sur la figure V-17 les variations des permittivités en fonction de la tension, pour les différentes épaisseurs de pentacène traitées.

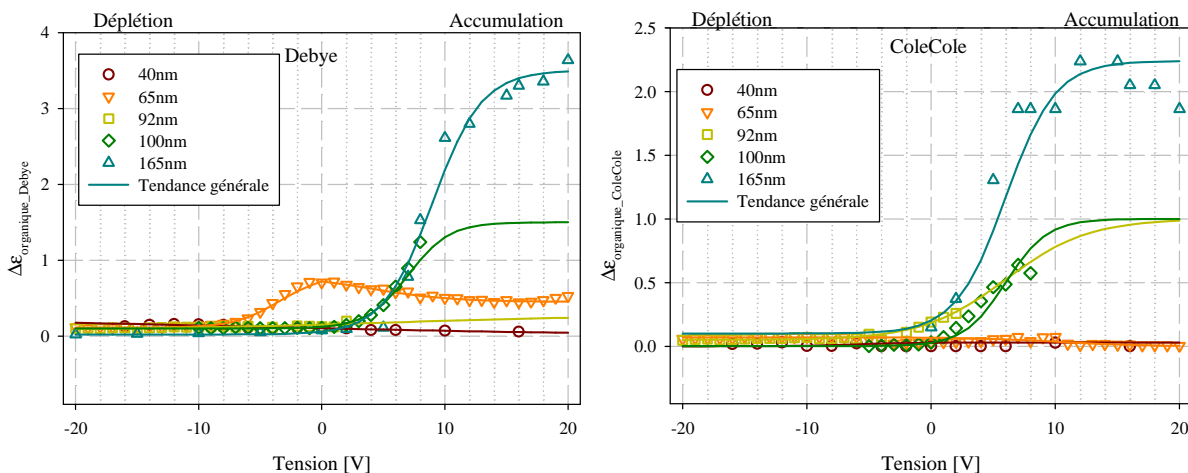


figure V-17 : Evolution de la permittivité en fonction de la tension pour les deux contributions organiques (Debye et ColeCole) présentes dans le pentacène pour des échantillons ayant une épaisseur de pentacène de 40 nm à 165 nm. L'évolution de ce paramètre semble liée aux régimes de fonctionnements de la jonction.

Comme nous l'avons montré précédemment, la permittivité des deux contributions de type Debye et de type ColeCole du film organique semble indépendante de l'épaisseur en régime de déplétion. En régime d'accumulation, la permittivité augmente pour des épaisseurs supérieures à 65 nm. Cela indique que la tension appliquée influe sur les dipôles présents dans le film. Ceux-ci



réagissent, s'orientent, et modulent « artificiellement » la permittivité totale donnant un caractère de plus en plus « isolant » au pentacène.

### V.3.2 Réponses diélectriques en fonction du recuit post dépôt

Une analyse similaire à celle effectuée sur les différentes épaisseurs a été réalisée sur des échantillons ayant subi un recuit post dépôt. Nous avons montré dans le Chapitre III qu'un tel recuit entraîne la formation de grains plus importants et des grains dendritiques. La routine d'extraction automatique des paramètres a été appliquée sur des échantillons possédant des épaisseurs de 37 nm à 65 nm et ayant subi un recuit de 60 °C-90 °C et 100 °C après leur fabrication. Ils seront comparés à un échantillon de 65 nm sans recuit (nous le nommerons 20 °C) qui a été présenté précédemment.

L'évolution des fréquences de relaxations des contributions de type Debye et de type ColeCole du pentacène en fonction de la température est présentée sur la figure V-18.

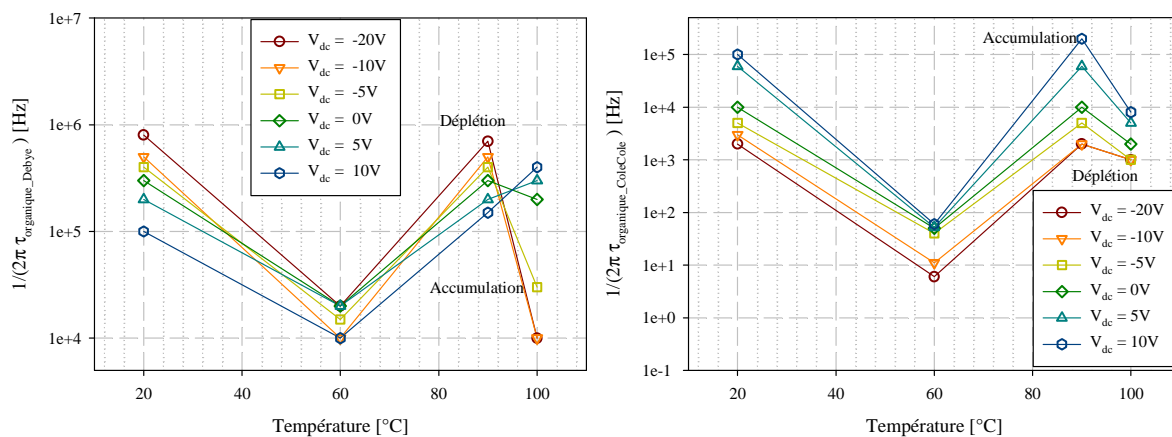


figure V-18 : Evolution de la fréquence de coupure en fonction de la température de recuit pour les deux contributions organiques (Debye et ColeCole) présentes dans le pentacène.

Hormis pour le recuit à 60°C qui montre une forte diminution des fréquences de relaxation de type Debye et de type ColeCole, ces fréquences de relaxation semblent indépendantes de la température de recuit. Les épaisseurs des échantillons étant quasiment similaires (entre 37 nm et 65 nm), il semble donc que l'épaisseur de pentacène influe essentiellement sur les fréquences de relaxation et que le recuit à peu d'influence.

Nous avons analysé les permittivités correspondant à chacune des contributions du film de pentacène en fonction de la température. Ces variations sont présentées sur la figure V-19.

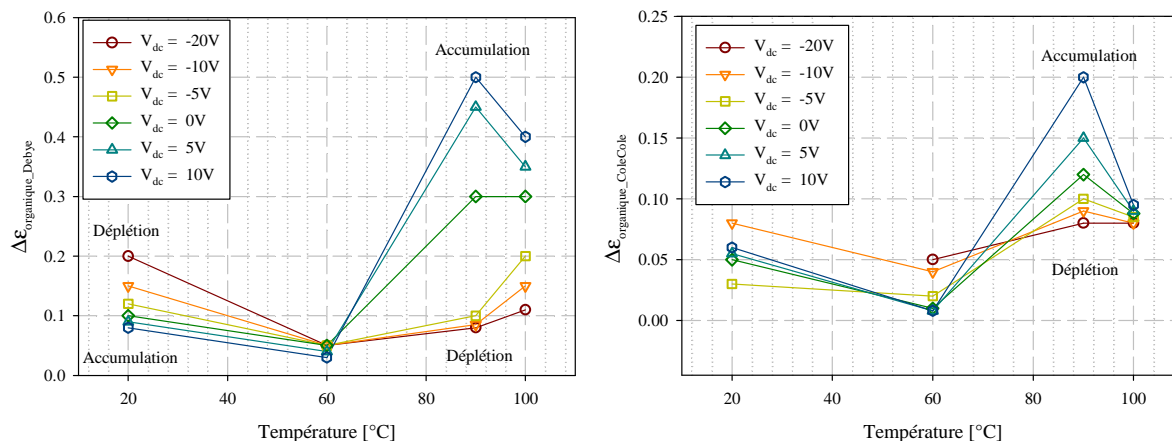


figure V-19 : Evolution des permittivités en fonction de la température de recuit pour les deux contributions organiques (Debye et ColeCole) présentes dans le pentacène pour différentes tensions.

Les permittivités extraites sont relativement faibles par rapport à celles extraites lors de l'étude en fonction de l'épaisseur de pentacène et semblent indépendantes du recuit post dépôt lorsque la structure est en régime de déplétion. On remarque toutefois une faible augmentation de la permittivité avec la température en régime d'accumulation aussi bien sur la contribution de type Debye que sur la contribution de type ColeCole. Cependant, cette variation est suffisamment faible pour négliger l'impact des recuits post dépôt sur la permittivité totale du pentacène.

## V.4 Analyse de l'électrostatique du film de pentacène

L'électrostatique de la structure fournit des informations supplémentaires sur le comportement du semi-conducteur organique. Dans le modèle proposé, cette contribution est extraite à partir du paramètre  $C_{\infty}(V)$  qui représente la capacité de l'oxyde  $C_{ox}$  en série avec la capacité du pentacène  $C_{\infty\_pentacene}$ .  $C_{\infty}(V)$  décrit les contributions participant uniquement à la polarisabilité du matériau (charges libres, polarons, etc...), donc le comportement d'une jonction dans laquelle les contributions lentes (identifiées par la relaxation diélectrique du semi-conducteur organique) ont été supprimées. La variation de  $C_{\infty}(V)$  traduit par conséquent le comportement électrostatique des charges présentes dans le semi-conducteur.

### V.4.1 Type de réponse électrostatique attendue

Nous avons identifié et caractérisé les contributions dipolaires modifiant la fréquence de relaxation et la permittivité totale du pentacène. Une fois que nous avons soustrait ces réponses dipolaires nous obtenons le comportement d'une structure idéale correspondant uniquement à la réponse des charges « rapides ». Nous nous attendons à suivre une variation décrivant les régimes de fonctionnement d'une structure MOS, c'est-à-dire un régime de déplétion pour les tensions négatives et un régime d'accumulation pour les tensions positives. Ce comportement est schématisé sur la figure V-20.

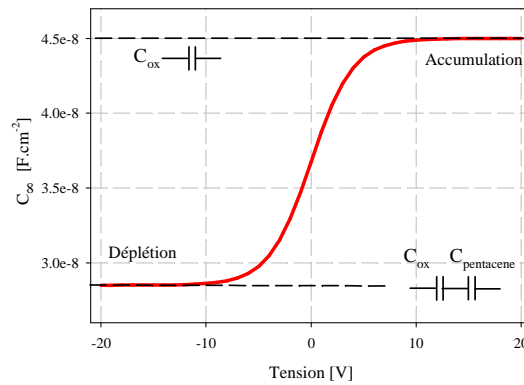


figure V-20 : Variation attendue du comportement électrostatique d'une jonction MOS organique pour  $S=3.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ ,  $t_{\text{ox}} = 77 \text{ nm}$ ,  $t_{\text{pentacene}} = 40 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\infty_{\text{oxyde}}} = 3.9$ ,  $\epsilon_{\infty_{\text{pentacene}}} = 3.5$ .

Cette variation décrit les différents régimes de fonctionnement de la structure MOS organique. En régime de déplétion, le pentacène est complètement déplété donc la valeur attendue correspond à la valeur calculée de la capacité d'oxyde en série avec la capacité de pentacène. Ce calcul a été présenté dans la section II.3.2 de cette thèse. Nous devrions donc remarquer une diminution de la capacité de déplétion en fonction de l'épaisseur de pentacène. Ensuite, lorsque la polarisation augmente la capacité tend vers la capacité d'oxyde, soit le régime d'accumulation.

#### V.4.2 Réponses électrostatiques en fonction de l'épaisseur de pentacène et du recuit post dépôt

La variation obtenue en fonction de la tension pour différentes épaisseurs de pentacène est présentée sur la figure IV-16.

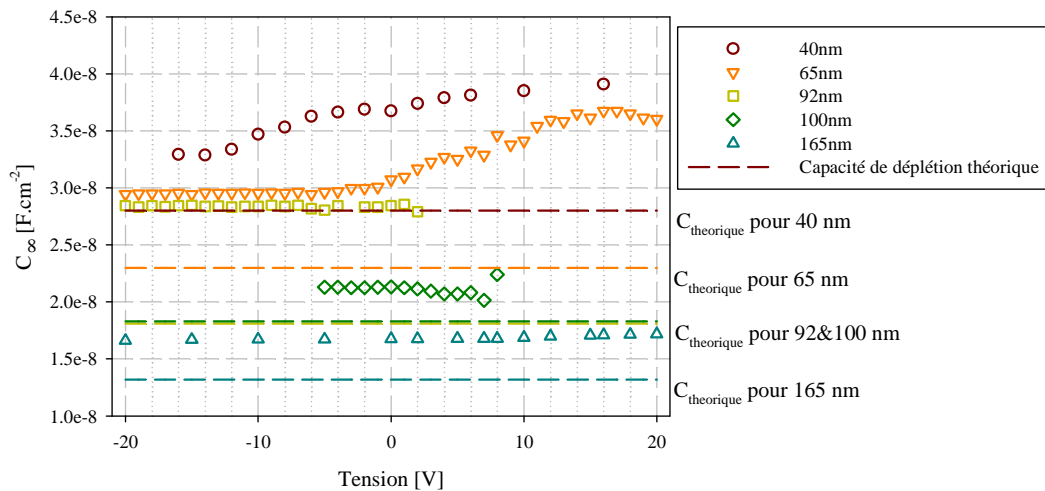


figure V-21 :  $C_{\infty}(V)$  extrait en fonction de la polarisation pour les échantillons composés d'épaisseurs allant de 40 nm à 165 nm. Les droites en pointillés correspondent aux capacités de déplétion calculées à partir des équations données dans la section II.3.2.

La capacité  $C_{\infty}(V)$  varie avec la tension pour des épaisseurs inférieures à 90 nm de pentacène. Cette capacité suit le régime de fonctionnement de la structure, nous retrouvons un régime de « déplétion » et un régime « d'accumulation ». Les capacités calculées en régime de déplétion sont calculées à partir des équations citées dans la section II.3.2 (l'échantillon 92 nm de pentacène est réalisé sur un oxyde de 87 nm). Dans tous les cas, en régime de déplétion, les capacités extraites à partir  $C_{\infty}(V)$  sont supérieures aux capacités calculées. Nous n'observons pas de variations de la valeur de la capacité en régime de déplétion pour des échantillons dont l'épaisseur de pentacène est supérieure à 90 nm, comme cela pourrait être attendu théoriquement.

Cette analyse a été reproduite sur les échantillons présentant des recuits post dépôts de 60 °C à 100 °C. Le paramètre  $C_{\infty}(V)$  extrait du modèle est présenté sur la figure V-22.

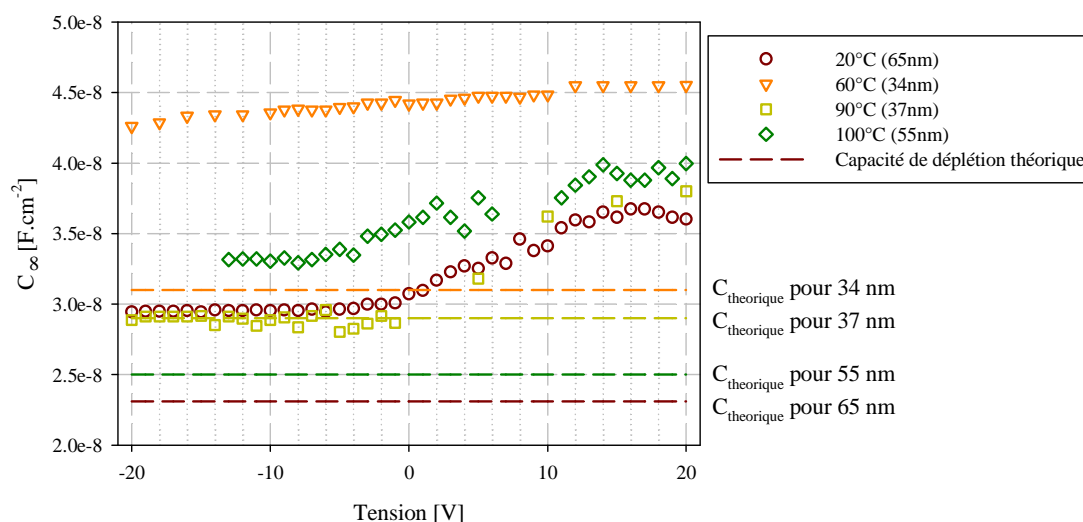


figure V-22 : Capacités extraites en fonction de la polarisation pour les échantillons ayant subi un recuit post dépôt de 20°C à 100°C. Les droites en pointillés correspondent aux capacités de déplétion calculées à partir des équations données dans la section II.3.2.

L'évolution du paramètre  $C_{\infty}(V)$  extrait de ces échantillons semble similaire à celle extraite dans les échantillons de différentes épaisseurs. Nous observons une augmentation de  $C_{\infty}(V)$  en fonction de la tension et un décalage entre la valeur de la capacité extraite en régime déplétion et la capacité calculée, sauf pour l'échantillon recuit à 90 °C pour lequel les valeurs calculées et extraites se confondent. Afin de fournir une explication sur l'écart entre la valeur de la capacité de déplétion calculée et la valeur de la capacité de déplétion extraite, nous allons prendre comme exemple la caractéristique  $C_{\infty}(V)$  de l'échantillon de 65 nm d'épaisseur de pentacène, représentée sur la figure V-23.

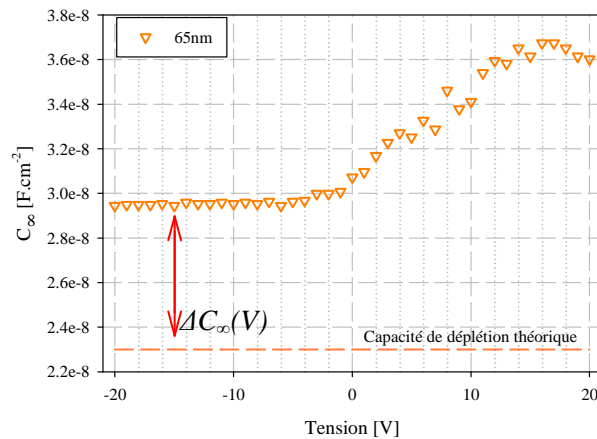


figure V-23 :  $C_{\infty}(V)$  extrait en fonction de la polarisation pour un échantillon d'une épaisseur de pentacène de 65 nm fabriqué le 25-07-2012 n°2.

Nous avons calculé la capacité de déplétion en considérant que le pentacène possède une constante diélectrique de 3,5 [Kim2011]. La capacité de déplétion ne dépend alors que de l'épaisseur du film. En régime de déplétion peu de charges devraient être présentes ce qui permettrait d'extraire la constante diélectrique du pentacène à partir des mesures électriques. Or, nous observons un décalage, noté  $\Delta C_{\infty}(V)$  (figure V-23) qui surévalue la constante diélectrique ou qui sous-estime l'épaisseur mesurée par éllipsométrie. Ces valeurs calculées sont présentées dans le tableau de l'Annexe.

En partant des mesures données par éllipsométrie, nous avons reporté les variations de  $\Delta C_{\infty}(V)$  pour les différents échantillons présentés sur la figure V-24 dans le cas des différentes épaisseurs de pentacène et sur la figure V-25 dans le cas des recuits post dépôt. Le  $\Delta C_{\infty}(V)$  est lié à une quantité de charges présentes dans le film et dans le cas particulier du régime de déplétion le  $\Delta C_{\infty}(V)$  correspond à une quantité de charges piégées.

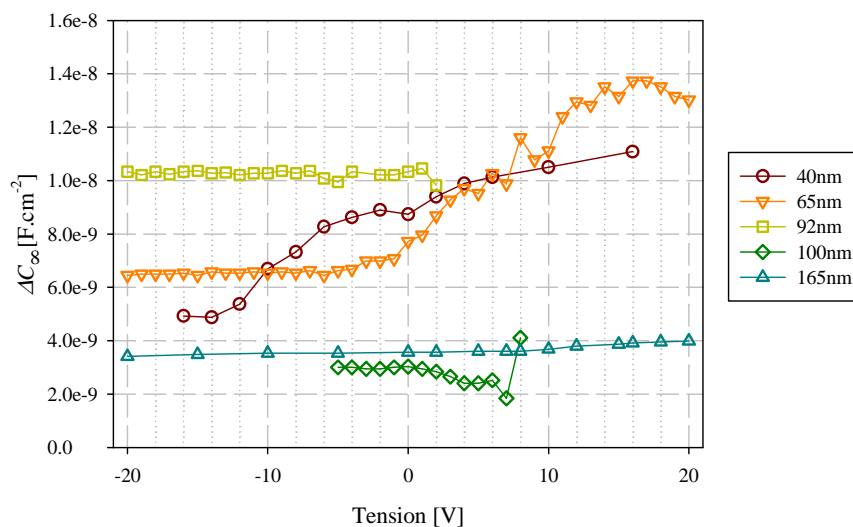


figure V-24 : Capacités résultantes des charges présentes dans le pentacène en fonction de la polarisation pour les échantillons composés d'épaisseurs allant de 40 nm à 165 nm de pentacène.

Nous remarquons que  $\Delta C_{\infty}(V)$  augmente en fonction de la tension. En régime de déplétion, quelle que soit l'épaisseur déposée, il n'y a pas de charges injectées, par conséquent la valeur de  $\Delta C_{\infty}(V)$  calculée correspond à une quantité de charges piégées. Lorsque la polarisation augmente des charges peuvent être injectées dans le film de pentacène augmentant ainsi la quantité de charges présentes dans le film. Dans le cas des épaisseurs supérieures à 90 nm, la quantité de charges reste constante pour toutes les polarisations, dans ce cas il y a peu de charges supplémentaires (venant de l'injection). Ces résultats monteraient que pour des films de pentacène épais, les régimes d'accumulation et de déplétion seraient liés en grande partie aux contributions dipolaires et non pas aux charges « rapides ».

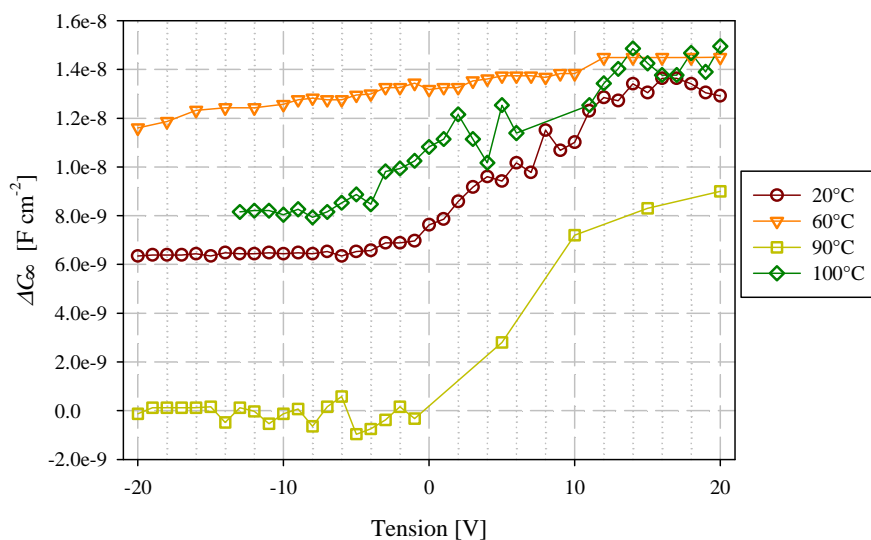


figure V-25 : Capacités résultantes des charges présentes en fonction de la polarisation pour les échantillons ayant subi un recuit post dépôt de 20 °C à 100 °C.

Comme ces échantillons ont des épaisseurs de pentacène comprises entre 37nm et 65nm, les comportements du  $\Delta C_{\infty}(V)$  sont très proches de ceux observés pour des échantillons précédents et nous n'observons pas d'influence directive du recuit. En revanche, nous remarquons que l'échantillon recuit à 90 °C, dans lequel les valeurs calculées et extraites se confondent, présente une quantité de charges nulles en régime de déplétion.

L'analyse du paramètre  $C_{\infty}(V)$  extrait automatiquement décrit le comportement électrostatique des charges présentes dans le film de pentacène. Comme nous l'attendions, nous observons une augmentation de la variation de  $C_{\infty}(V)$  en fonction de la tension qui correspond au changement de régime de la jonction. Dans le cas des échantillons dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm, nous avons montré que des charges supplémentaires sont injectées en régime d'accumulation ce qui est moins prononcé pour les échantillons réalisés avec une épaisseur de pentacène supérieure à 100 nm.

## V.5 Réponse diélectrique du P3HT

Nous avons confronté le modèle proposé sur un autre semi-conducteur de type p couramment utilisé en électronique organique, le P3HT. Afin de caractériser ce semi-conducteur, nous avons

appliqué la routine développée pour le pentacène. Dans un premier temps, nous présenterons la réponse diélectrique d'une jonction MOS composée de 20 nm de P3HT puis nous montrerons qu'il est possible d'utiliser cette routine pour extraire les différents paramètres du modèle. Nous montrerons ensuite les résultats obtenus. Enfin, nous analyserons les variations des paramètres extraits. Les données de la réponse diélectrique de la jonction MOS P3HT sont présentées sur la figure V-26.

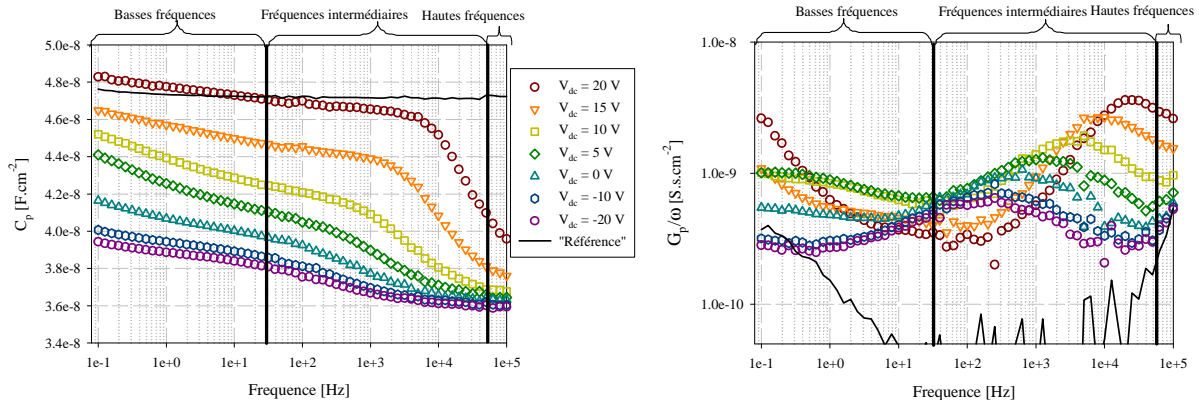


figure V-26 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tension sur un échantillon Si/SiO<sub>2</sub>/P3HT (20nm)/Au. Le trait plein correspond à la mesure de la jonction « référence ».

Ces données montrent un comportement de la référence similaire à celle-observée précédemment. Nous remarquons une fréquence de relaxation autour de  $10^4$  Hz en accumulation et nous retrouvons les trois contributions dans des gammes de fréquences distinctes :

- Un comportement à basses fréquences (visible en déplétion).
- Une contribution à hautes fréquences ( $>8 \cdot 10^4$  Hz) liée à l'oxyde.
- Une contribution dipolaire dans la gamme de fréquences intermédiaires. La présence d'un pic pour les tensions négatives montre, ici aussi, la présence de dipôles permanents dans le P3HT.

Ces données présentent les mêmes comportements que ceux observé précédemment sur le pentacène. Chaque contribution peut être clairement identifiée et les modèles utilisés correspondent aux variations de ces données. Nous avons appliqué la routine d'extraction des paramètres et le résultat obtenu est présenté sur la figure V-27.



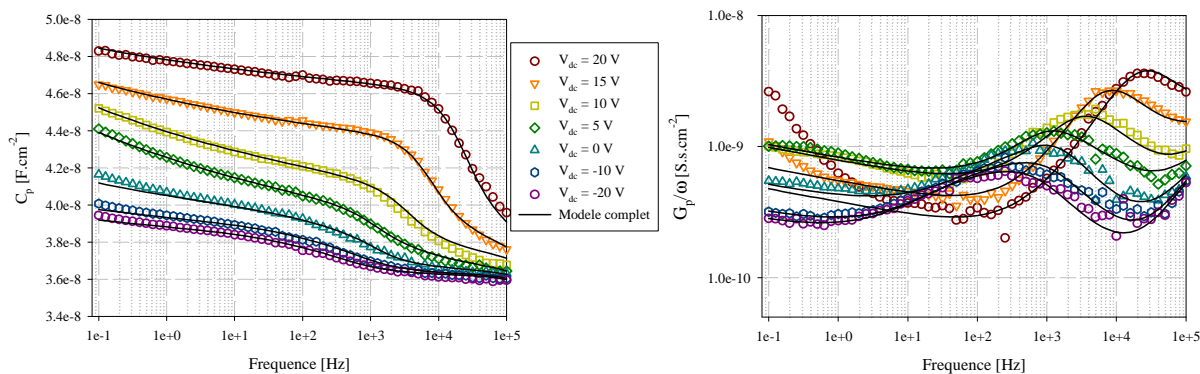


figure V-27 : Mesure de la capacité et de la conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions sur un échantillon Si/SiO<sub>2</sub>/P3HT (20nm)/Au.

Le détail des différents modèles en régime d'accumulation et de déplétion est représenté sur la figure V-28.

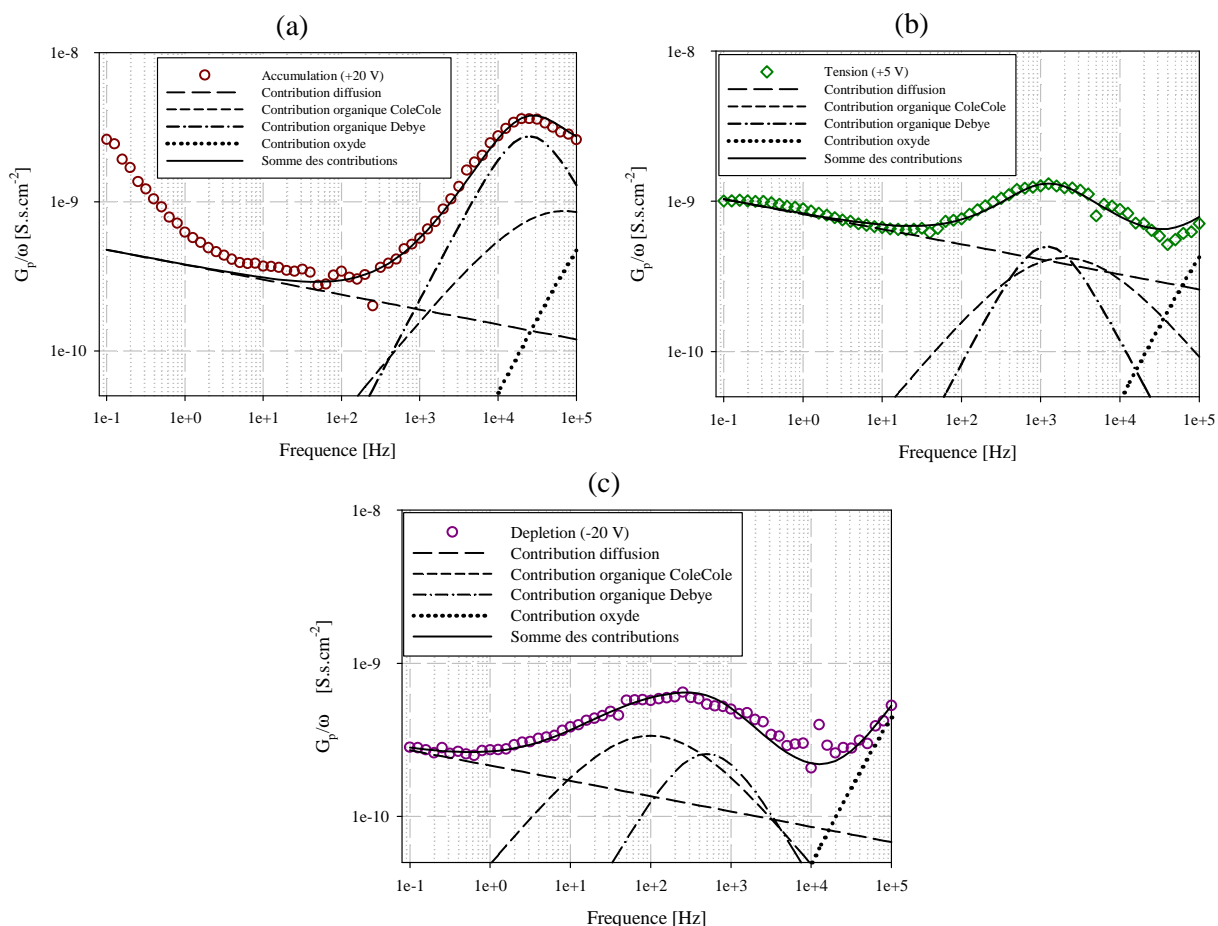


figure V-28 : Conductances surfaciques en fonction de la fréquence pour trois polarisations (a) en régime d'accumulation, (b) en régime intermédiaire (5V), (c) en régime de déplétion. Cette représentation permet de suivre en détail les variations des contributions.



Ces figures montrent qu'en régime de déplétion le modèle décrit l'ensemble des mesures obtenues. Les représentations détaillées mettent en évidence la limite à basses fréquences du modèle proposé. En effet, en régime d'accumulation, nous remarquons un phénomène supplémentaire à la contribution ionique. La pente observée se rapproche de la pente de diffusion mesurée sur la jonction de référence. Cette observation peut être attribuée à deux phénomènes :

- Le P3HT est un polymère qui, une fois déposé, est très « solide ». Le détournage manuel est plus difficile que dans le cas du pentacène. Cette signature pourrait être liée à un détournage de « mauvaise » qualité.
- Une deuxième interprétation possible serait une contribution dipolaire supplémentaire visible en accumulation et qui se décale vers les basses fréquences. Une analyse avec des épaisseurs différentes pourrait confirmer/infirmar cette hypothèse.

Nous analysons les variations des paramètres extraits de la routine. Tout d'abord, la figure V-29 présente l'évolution de la fréquence de relaxation des deux contributions en fonction de la tension. Puis, les variations de la permittivité sont présentées sur la figure V-30.

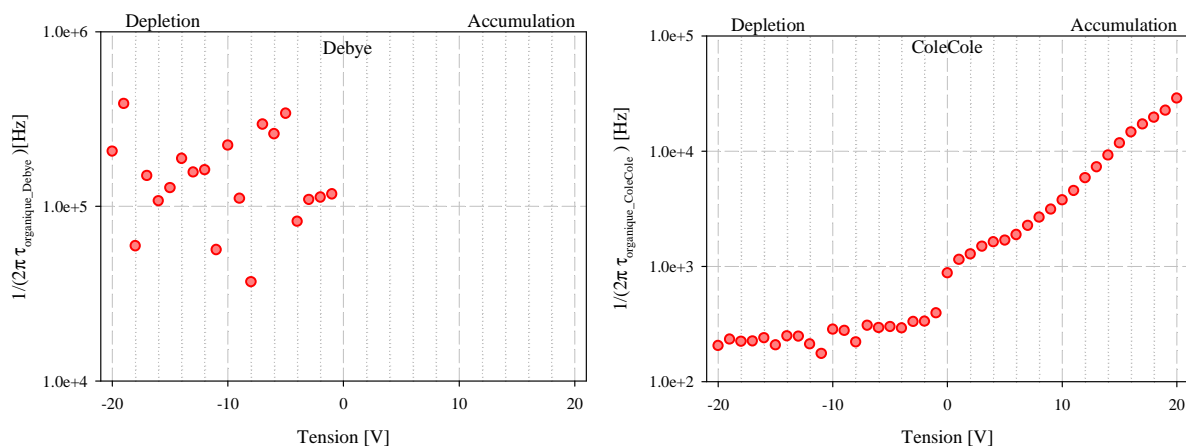


figure V-29 : Evolution de la fréquence de relaxation des deux contributions organiques (Debye et ColeCole) en fonction de la tension pour l'échantillon composé de P3HT.

La fréquence de relaxation du type Debye montre un comportement aléatoire autour de  $2 \cdot 10^5$  Hz en régime de déplétion. Par contre, la réponse de type Debye n'est pas observée en régime d'accumulation. La fréquence de relaxation du type ColeCole est linéaire en régime de déplétion et exponentielle en régime d'accumulation. Le comportement linéaire de la fréquence de relaxation du type ColeCole en régime de déplétion montre que les dipôles sont orientés vers l'oxyde.

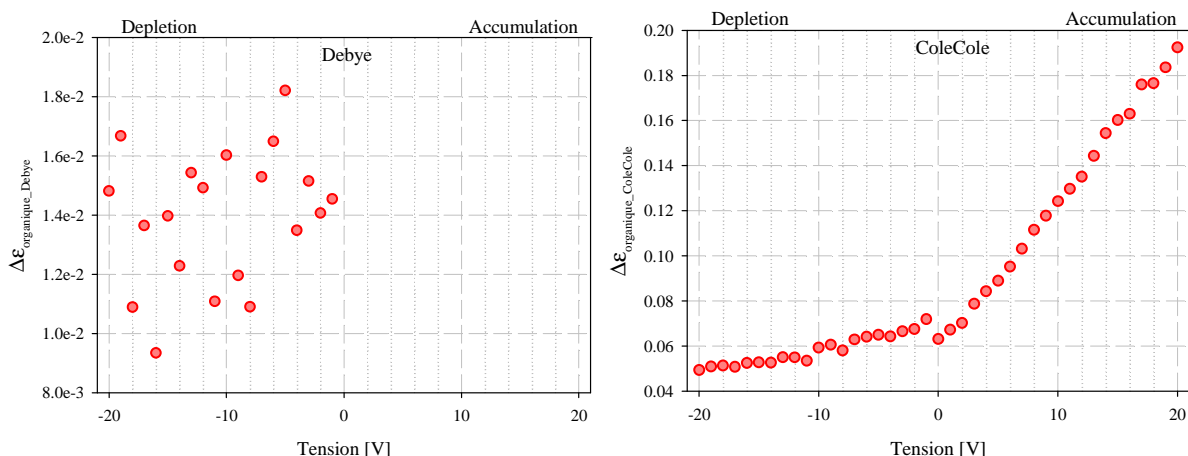


figure V-30 : Evolution de la permittivité des deux contributions organiques (Debye et ColeCole) en fonction de la tension pour l'échantillon composé de P3HT.

La permittivité de la contribution du type Debye est négligeable. En revanche, la permittivité du type ColeCole augmente de façon linéaire avec la tension mais reste faible devant la permittivité du P3HT ( $\epsilon_{\infty} \approx 3$ ). Les dipôles sont, ici aussi, orientés vers la surface de l'oxyde et la permittivité du film augmente faiblement en régime d'accumulation. Dans leurs formes générales, les paramètres extraits sur un échantillon à base de P3HT sont similaires à ceux observés sur les échantillons à base de pentacène réalisé avec un recuit post dépôt.

Des mesures par spectroscopie d'admittance ont déjà été effectuées par Grecu *et al.* [Grecu2006] et Torres *et al.* [Torres2005] avec des films plus importants ( $\approx 350 - 400$  nm). Le premier auteur [Grecu2006] observe aussi une augmentation de la capacité et de la conductance à basses fréquences mais ne propose pas d'interprétation. Il montre cependant une fréquence de relaxation inférieure à 100 Hz. Ces travaux confirmeraient l'influence de l'épaisseur de film de P3HT sur la fréquence de relaxation de la jonction. Le deuxième auteur [Torres2005], analyse des jonctions à base de P3HT mais sur un diélectrique organique, le polysilsesquioxane (PQS) complété d'une monocouche d'HMDS (hexamethyldisilazane). Cette monocouche est utilisée pour son caractère hydrophobe. Or, ils n'observent pas de pic de conductance en régime de déplétion renforçant l'hypothèse que, dans notre cas, des dipôles permanents seraient liés d'une part à l'interface entre l'oxyde et le semi-conducteur organique et d'autre part à la présence d'eau.

Dans cet échantillon, les contributions présentent les mêmes caractéristiques que dans les échantillons composés de pentacène. Les amplitudes des contributions organiques suivent le régime de fonctionnement de la jonction MOS. La fréquence de relaxation du type ColeCole est linéaire en régime de déplétion et exponentielle en accumulation. L'analyse sur un semi-conducteur ayant une morphologie et une structure différente montre que le modèle proposé permet, non seulement, de simuler la réponse diélectrique mais aussi d'extraire des paramètres traduisant les phénomènes électrostatiques du matériau.

### V.5.1 Réponse électrostatique du P3HT

Dans cette section nous analysons le paramètre  $C_{\infty}(V)$  extrait des données obtenus de l'échantillon composé de 20 nm de P3HT. Ce paramètre traduit le comportement électrostatique de la jonction et est présentée sur la figure V-31.

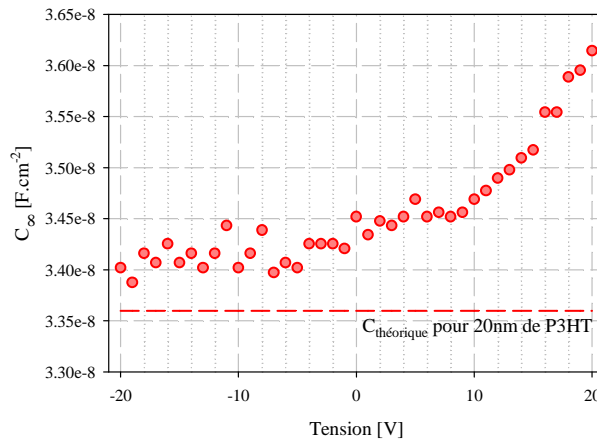


figure V-31 :  $C_{\infty}$  extrait en fonction de la polarisation pour l'échantillon composé de 20 nm de P3HT.

Le paramètre  $C_{\infty}(V)$  augmente avec la tension. En régime de déplétion la capacité est constante et proche de la valeur théorique avec  $\epsilon_{\infty} = 3$  [Torres2005] par contre le régime d'accumulation n'est pas atteint. Nous avons calculé l'écart de capacité entre la valeur de la capacité extraites et la valeur de la capacité calculée. Cet écart est présenté sur la figure V-32.

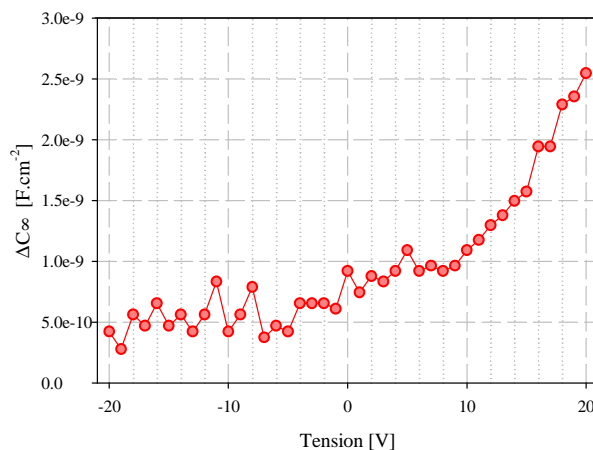


figure V-32 : Capacité relative aux charges présentes en fonction de la polarisation pour l'échantillon composé de 20 nm de P3HT.

La capacité lié à la quantité de charges piégées en régime de déplétion est faible comparée aux valeurs obtenues dans les échantillons à base de pentacène, et la quantité de charges augmente en

régime d'accumulation. Cet échantillon possède une faible épaisseur de P3HT facilitant ainsi l'injection de charges dans le film.

## **V.6 Sources possibles de la relaxation diélectrique du semi-conducteur organique**

Dans cette section, nous proposons des origines possibles afin de justifier la réponse diélectrique de ces semi-conducteurs organiques. Ces pistes sont liées au fait que les mesures sont effectuées sous atmosphères ambiante. Pour les deux semi-conducteurs, ces idées sont basées uniquement sur le moment dipolaire des molécules d'eau dans le film organique et sur un lien possible entre la structure morphologique et les réponses observées. Ensuite nous proposerons un scénario supplémentaire dans le cas de réactions chimiques avec des molécules d'eau et le pentacène.

### Moment dipolaire de la molécule H<sub>2</sub>O :

Il a été montré que l'oxyde de silicium est hydrophile et des liaisons OH sont présentes à la surface modifiant ainsi l'énergie de surface [Mun2008]. Ces molécules OH peuvent se superposer et sont difficile à retirer (il faudrait chauffer à plus de 1000 K) [Peng2009]. Donc, même après avoir appliqué les procédés de « nettoyage » indiqués section III.1.2, l'interface SiO<sub>2</sub> peut modifier l'organisation intrinsèque du film organique et créer des inhomogénéités, responsables de réponses dipolaires.

De plus, il est possible que ces molécules d'eau soient absorbées par le film de semi-conducteur. Or les molécules d'eau sont connues pour être fortement polaires [Debye, 1929] et donc créer des dipôles permanents dans le film. Celles-ci ajoutent à la fois une contribution à la polarisation, et perturbent le semi-conducteur organique [Clement2010]. L'eau peut être la cause des différentes contributions observées sur la relaxation diélectrique de la jonction.

L'influence de l'eau est un paramètre connu, c'est pourquoi beaucoup de recherches sont focalisées sur l'ajout d'une couche hydrophobe (HMDS, OTS) à la surface de l'oxyde afin d'améliorer à la fois les performances électriques des composants [Ternisien, 2008] et l'organisation moléculaire des films de semi-conducteurs organiques. Dans notre cas, ce film moléculaire ajouterait certainement une contribution supplémentaire.

### Morphologie du film :

La réponse diélectrique d'un matériau présente différents comportements en fonction de son degré de cristallinité [Jonscher1977]. Or les films déposés sont plus proches d'un matériau amorphe que d'une morphologie cristalline. Si nous supposons que le semi-conducteur est composé de différentes zones avec des degrés de cristallinité différents, nous pourrions, idéalement, associer chaque contribution dipolaire à une zone géographique précise et ainsi déduire l'origine des dipôles.

Ces idées pourraient être étudiées en analysant la structure et en effectuant les mesures sous environnement contrôlé. Cependant, malgré d'intenses recherches, la prédiction de structure cristalline des matériaux organiques reste un défi à résoudre [Gavezzotti1991] [Kafer2008].

#### Degrés de liberté du dipôle :

Nous avons montré dans la section II.4.2 que le mouvement d'oscillation du dipôle est résolu dans le plan défini par le dipôle et le champ électrique. Au cours de cette thèse nous avons considéré que la réponse dipolaire ne possède qu'un degré de liberté. Dans le volume du semi-conducteur, les interactions avec l'environnement contribuent aux mouvements d'oscillations du dipôle et nous pouvons donc supposer que le dipôle oscille aussi dans le plan perpendiculaire au champ électrique. Le mouvement se décompose alors en deux contributions qui seraient liées l'une à l'autre comme nous l'avons supposé. La réponse de type Debye montrerait un degré de liberté plus favorable que celui lié à la réponse de type ColeCole. La résolution du mouvement d'oscillation de ce type de dipôle dans un environnement contraint pourrait confirmer cette hypothèse.

#### Réactions chimiques possibles avec les molécules de pentacène :

Il a été montré dans la littérature [Benor2008] [Sharma2010], que le pentacène est sensible aux conditions expérimentales. Plusieurs auteurs se sont intéressés aux réactions chimiques qui peuvent se produire entre les molécules de pentacène et l'oxygène présent dans l'air ambiant afin de comprendre les conséquences négatives sur les performances électriques [Kafer2008]. Ainsi, Käfer *et al.* ont montré que l'oxygène peut réagir avec la molécule de pentacène et former du pentacenequinone ou du pentacenetetrone. Celles-ci sont représentées sur la figure V-33.

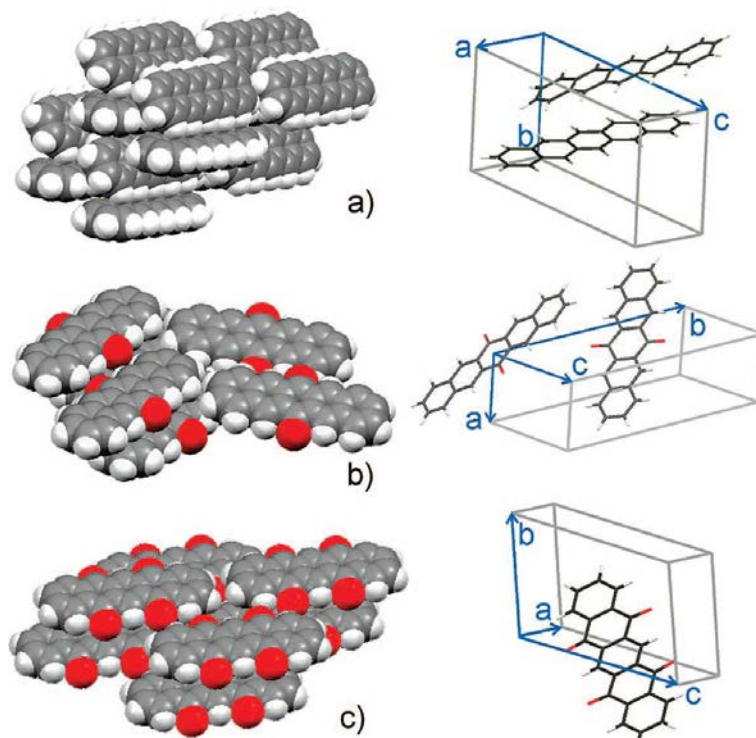


figure V-33 : Structure cristalline du (a) pentacène ( $C_{22}H_{14}$ ) et des deux espèces oxydées : (b) le pentacènequinone ( $C_{22}H_{12}O_2$ ) et (c) le pentacenetetrone ( $C_{22}H_{10}O_4$ ) [Kafer2008]

D'après leurs calculs, il se peut que des molécules de pentacène réagissent avec le dioxygène et forment ce type de molécules entraînant des organisations différentes [Kafer2008]. Ces inhomogénéités morphologiques du film peuvent dégrader les performances électriques [Tello2008]. Une autre réaction parallèle à cette oxydation a été analysée par Northrup *et al.* [Northrup2003] dans le cas d'une molécule de pentacène isolée. Dans ce travail, les auteurs ont montré que la dissociation de la molécule  $H_2O$  peut donner à la fois des dérivés oxydés mais peut aussi former des molécules hydropentacenes ( $C_{22}H_{15}$ ) ou dihydropentacenes ( $C_{22}H_{16}$ ).

Dans notre cas, l'oxygène présent induit des centres de pièges à électrons et inversement, l'hydrogène induit des pièges à trous. Ceux-ci peuvent être responsables du décalage entre la capacité calculée et la capacité extraite en régime de déplétion, et de la présence de dipôles permanents dans le film de pentacène. Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre III, les dépôts sont réalisés sous atmosphère contrôlée (inférieure à 0,1 ppm d' $O_2$  et d' $H_2O$ ) par conséquent ces réactions chimiques sont essentiellement dus aux molécules d'eau et aux liaisons silanol (SiOH) présentes à la surface de l'oxyde de silicium.

## V.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons analysé les réponses diélectriques de différentes jonctions MOS organique. Pour cela nous avons proposé une routine permettant d'extraire automatiquement les paramètres physiques décrivant les données mesurées d'une jonction MOS organique. Nous avons

montré que la contribution du film organique se décrit par deux modèles de relaxation, l'un de type Debye l'autre de type ColeCole. Nous avons appliqué cette routine sur les données des échantillons et nous en retirons les points suivants :

- Une épaisseur de film supérieure à 100 nm réduit les fréquences de relaxations des contributions organiques. Cet effet est lié au champ électrique vu par les dipôles qui diminue lorsque l'épaisseur augmente.
- En régime d'accumulation, la variation de la permittivité liée aux réponses dipolaires est plus importante pour les épaisseurs de pentacène supérieures à 100 nm.
- Pour des épaisseurs de pentacène proches et inférieures à 100 nm, il n'y a pas d'effet lié à un recuit post dépôt (au moins jusqu'à 100 °C).
- Le film de P3HT montre des variations similaires à celles observées sur les films de pentacène d'épaisseur inférieure à 100 nm.

Ensuite, nous avons analysé le comportement électrostatique d'une jonction MOS organique à travers les variations du paramètre  $C_{\infty}(V)$ , extrait du modèle. En régime de déplétion, nous avons identifié une capacité supplémentaire, que nous avons associée à une quantité de charges piégées dans le film. En régime d'accumulation, pour une épaisseur de pentacène inférieure à 100 nm,  $C_{\infty}(V)$  augmente avec la polarisation traduisant l'injection de charges dans le semi-conducteur organique mais n'atteint pas la valeur attendue ( $C_{ox}$ ). Dans ce régime,  $C_{\infty}(V)$  s'éloigne d'autant plus de cette valeur que le film de pentacène est épais. Dans le cas des épaisseurs de pentacène supérieur à 100 nm, il semblerait que la réponse dipolaire prédomine sur la réponse électrique.

Dans une dernière partie, nous avons proposé différentes origines possibles des réponses dipolaires observées qui sont certainement liés à la présence d'oxygène et/ou de molécules d'eau dans le film de semi-conducteur organique.





## Conclusions et Perspectives

Dans cette thèse nous avons étudié, par une approche diélectrique, les réponses de jonctions Métal/Oxyde/Semi-conducteur organique/Métal réalisées à partir de pentacène et dans une moindre mesure à partir de Poly-3-HexylThiophène. Le but que nous recherchions était de pouvoir extraire les phénomènes électrostatiques présents dans le film de semi-conducteur organique.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté quelques propriétés d'un semi-conducteur inorganique idéal qui nous semblait important de souligner afin de montrer les similitudes et les différences physiques avec les semi-conducteurs organiques. Par exemple, nous avons expliqué que dans les semi-conducteurs organiques, les porteurs de charges libres peuvent être vu comme des polarons ou des bipolarons. Cette propriété induit des bandes d'énergie polaroniques dans la bande interdite du semi-conducteur modifiant ainsi les calculs de densités de charges et les modèles de transport de charges. Ces calculs nécessitent une résolution numérique puissante et une connaissance précise des densités d'états d'énergies présentes dans le film de semi-conducteur organique.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la mesure de spectroscopie d'admittance que nous avons utilisée dans cette thèse et nous avons proposé une interprétation des données mesurées en considérant le semi-conducteur organique comme un diélectrique polarisable. Nous avons alors présenté un modèle physique pouvant décrire la relaxation diélectrique du semi-conducteur organique.

Le troisième chapitre a été consacré à la description des protocoles expérimentaux utilisés. Nous avons décrit les étapes de fabrication des jonctions Métal/Isolant/Métal (MIM), Métal/Semi-conducteur organique/Métal (MOS) et des transistors à base de pentacène et de Poly-3-HexylThiophène. Nous avons montré l'influence d'un recuit post-dépôt sur la morphologie du pentacène par des mesures AFM. A partir de mesures faites sur des transistors à base pentacène (*bottom gate, top contact*), nous avons extrait les propriétés électriques de ces transistors dans le but de confirmer le caractère semi-conducteur et l'injection de charges dans le pentacène. Avant d'analyser les données d'une caractérisation électrique des jonctions MOS organiques, nous avons décrit un protocole de mesure qui permet d'obtenir des données fiables. En particulier, une mesure systématique d'une jonction MIM sur le même échantillon a permis de dissocier la réponse diélectrique propre du pentacène à celle de l'oxyde et de vérifier la précision du détournement de l'électrode supérieure. Enfin, nous avons présenté des mesures de spectroscopie d'admittance caractéristiques de nos échantillons et nous avons identifié trois comportements différents dans trois gammes de fréquences distinctes.

Dans le quatrième chapitre, nous avons analysé précisément la jonction Métal/Oxyde/Pentacène/Métal et nous avons proposé un modèle décrivant chacune des contributions :

- A basses fréquences, nous avons identifié un courant de diffusion ionique d'ions  $H^+$  à travers l'oxyde de silicium qui peut être décrit par une loi de diffusion anormale.

L'amplitude de diffusion est inversement proportionnelle à la concentration d'ions issue d'une réaction électrochimique à la surface de l'oxyde.

- A hautes fréquences, nous avons identifié une contribution liée aux impuretés présentes dans l'oxyde de silicium qui peut être décrite par une équation de type Debye dans laquelle les dipôles sont indépendants les uns des autres et possèdent une fréquence de relaxation moyenne.
- La réponse diélectrique du pentacène est observée aux fréquences intermédiaires. Elle est associée à des dipôles permanents présents dans le semi-conducteur organique. Ces dipôles sont contraints par l'environnement et peuvent être décrits par une équation de type ColeCole. Les paramètres extraits nous informent sur les caractéristiques des dipôles (orientation, influence sur la permittivité).

Enfin, dans ce chapitre un premier modèle a été développé à partir des équations  $\chi_{ion}$ ,  $F_{SiO_2}$ ,  $F_{organique}$  pour décrire les réponses diélectriques des jonctions étudiées.

Dans le dernier chapitre, nous avons effectué une analyse plus exhaustive de réponses diélectriques de différentes jonctions MOS organiques (épaisseur de film de pentacène, recuit post-dépôt et P3HT). Pour cela, nous avons développé une routine d'extraction de paramètres automatiques permettant de décrire les comportements observés et d'analyser les variations de ces paramètres. A partir de cette étude, nous avons montré la limitation du modèle développé dans le Chapitre IV et nous avons proposé une extension à ce modèle en incluant une contribution supplémentaire (de type Debye) qui permet de prendre en compte la réponse totale du semi-conducteur organique. A partir de l'étude effectuée sur les jonctions MOS pentacène pour différentes épaisseurs, nous avons montré qu'à partir d'une épaisseur de 100 nm de pentacène le milieu met plus de temps à se relaxer (diminution de la fréquence dipolaire). En régime d'accumulation, nous avons montré que dans cette même gamme d'épaisseur la permittivité du film augmente sous l'influence des dipôles. Pour des films d'épaisseurs inférieures à 100 nm la variation de la permittivité reste faible. En ce qui concerne l'étude réalisée sur des jonctions MOS pentacène, d'épaisseur inférieure à 100 nm et ayant subi un recuit post dépôt, nous n'avons pas observé d'effets notables de ce recuit (au moins jusqu'à 100 °C). La réponse des jonctions MOS pentacène ne serait donc pas liée à la morphologie du film mais essentiellement à l'épaisseur du film de semi-conducteur.

Ensuite, nous avons analysé les comportements électrostatiques des jonctions MOS pentacène (à travers le paramètre  $C_{\infty}$  (V), extrait du modèle). Nous avons montré que plus l'épaisseur de film est importante plus la quantité de charges injectées dans le film en régime d'accumulation est faible et qu'une partie de la réponse électrique semble plutôt lié aux dipôles permanents présent dans le film.

Enfin, l'étude de la jonction MOS P3HT a montré un comportement similaire (permittivité et électrostatique) à celui observé sur les jonctions MOS pentacène d'épaisseur inférieure à 100 nm.

A partir des conclusions obtenues dans le Chapitre V, nous avons proposé plusieurs sources possibles de la réponse dipolaire dans une jonction MOS organique. Ces sources semblent fortement liées à la présence d'eau à la surface de l'oxyde.

Notre premier travail serait de supprimer cette présence d'eau, pour cela nous envisageons d'étudier des jonctions MOS dans lesquelles l'oxyde est hydrophobe (ou fonctionnalisé par une SAM (*Self Assembled Monolayer*)) et sur lequel est déposée une faible épaisseur de semi-conducteur. A partir des données mesurées par spectroscopie d'admittance, nous pourrions appliquer le modèle que nous avons développé et ainsi, nous espérons obtenir un comportement électrostatique plus conforme à nos attentes. Dans ce travail, l'idéal serait de disposer d'un composant composé de jonctions MIM, MOS et de transistors sur le même substrat. Nous pourrions alors lier simultanément le comportement électrostatique aux performances du transistor et confirmer l'influence des molécules d'eau. Par ailleurs, nous aimerions effectuer des mesures sous contraintes thermiques. En effet, en se plaçant à différentes températures (notamment à basses températures), l'équilibre thermodynamique de notre milieu serait modifié par rapport à celui que nous avons mesuré jusqu'ici. La relaxation du milieu dû à la perturbation dipolaire devrait se trouver modifié en conséquence et les paramètres dipolaires extraits du modèle devraient être différents. Parallèlement, nous pensons mesurer l'influence des conditions ambiantes de mesures sur les caractéristiques des semi-conducteurs. Pour cela, une étude similaire avec un composant encapsulé permettrait d'étudier la fiabilité du semi-conducteur en fonction du temps. Dans ce cas, la spectroscopie d'admittance peut être utilisée pour des études de stress en tension sur des jonctions MOS organiques.



## Références bibliographiques

- [Ahn2009] Ahn, T., Jung, H., Suk, H.J. & Yi, M.H., 2009. Effect of postfabrication thermal annealing on the electrical performance of pentacene organic thin-film transistors. *Synthetic Metals*, 159(13), pp.1277-80.
- [Alves2008] Alves, N. & Taylor, D.M., 2008. Determining the interfacial density of states in metal-insulator-semiconductor devices based on poly(3-octylthiophene). *Applied Physics Letters*.
- Barsoukov, E. & Macdonald, J.R., 2005. *Impedance Spectroscopy*. Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons, Inc., Publication. ISBN: 0-471-64749-7.
- [Bassler1993] Bässler, H., 1993. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *physica status solidi (b)*, 175(1), pp.15-56.
- [Benor2008] Benor, A., Knipp, D., Northrup, J., Völkel, A.R. & Street, R.A., 2008. Influence of gap states on the electrical stability of pentacene thin film transistors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(19-25), pp.2875-78. Proceedings of the 22nd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors - Science and Technology.
- [Berglund1966] Berglund, C.N., 1966. Surface states at steam-grown silicon-silicon dioxide interfaces. *IEEE transactions on electron devices*, 18, pp.701-05.
- Bernardini, S., 2004. *Modélisation des structures métal-oxyde-semiconducteur: application aux dispositifs mémoires*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille I.
- [Bisquert2001] Bisquert, J. & Compte, A., 2001. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 499(1), pp.112-20.
- [Bisquert1999] Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F. & Bueno, P.R., 1999. Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 475(2), pp.152-63.
- [Blayo2007] Blayo, A., 2007. Formulation des encres pour l'impression. *Techniques de l'Ingénieur*, J 2290, pp.1-15.
- [Boix2009] Boix, P.P., Garcia-Belmonte, G., Munecas, U., Neophytou, M., Waldauf, C. & Pacios, R., 2009. Determination of gap defect states in organic bulk heterojunction solar cells from capacitance measurements. *Applied Physics Letters*, 95(23), p.233302.

[Bongiorno1997] Bongiorno, A., Colombo, L. & Trioni, M.I., 1997. Migration of atomic hydrogen in crystalline and amorphous SiO<sub>2</sub>: a molecular dynamics study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 216(0), pp.30-35. Structure and Defects in SiO<sub>2</sub>, Fundamentals and Applications.

Brütting, W., 2006. Introduction to the Physics of Organic Semiconductors. In *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. pp.1-14.

[Campbell1962] Campbell, R.B., Robertson, J.M. & Trotter, J., 1962. The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene and pentacene. *Acta crystallographica*, 15, pp.289-90.

[Cheng2007] Cheng, H.L., Mai, Y.S., Chou, W.Y., Chang, L.R. & Liang, X.W., 2007. Thickness-dependent structural evolutions and growth models in relation to carrier transport properties in polycrystalline pentacene thin films. *Advanced Functional Materials*, 17, pp.3639-49.

[Chiang1977] Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. & MacDiarmid, A.G., 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39, pp.1098-101.

[Chou2011] Chou, D.W., Huang, C.J., Su, C.M., Yang, C.F., Chen, W.R. & Meen, T.H., 2011. Effect of rapid thermal annealing on pentacene-based thin-film transistors. *Solid-State Electronics*, 61(1), pp.76-80.

[Clement2010] Clément, N., Pleutin, S., Guérin, D. & Vuillaume, D., 2010. Relaxation dynamics in covalently bonded organic monolayers on silicon. *Phys. Rev. B*, 82, p.035404.

[Cole1941] Cole, K.S. & Cole, R.H., 1941. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *Journal of Chemical physics*, 9(4), pp.341-51.

[Coropceanu2007] Coropceanu, V., Cornil, J., Silva, D., Olivier, Y., Silbey, R. & Brédas, J.L., 2007. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, 107, pp.926-52.

[Davidson1951] Davidson, D.W. & Cole, R.H., 1951. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. 19(12), pp.1484-90.

Debye, P., 1929. *Polar Molecules*. Chemical Catalog Company, Inc.

[Devine2001] Devine, B.R.A.a.H.G.V., 2001. Electric-field-induced transport of protons in amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 63(23), p.233406.

[Dodabalapur1996] Dodabalapur, A., Baumbach, J., Baldwin, K. & Katz, H.E., 1996. Hybrid organic/inorganic complementary circuits. *Applied Physics Letters*, 68, pp.2246-48.

[Dong2010] Dong, H., Wang, C. & Hu, W., 2010. High performance organic semiconductors for field effect transistors. *Chemical Community*, 46, pp.5211-22.

- 
- [Dubois1998] Dubois, J.-C., 1998. Propriétés diélectriques des polymères. *Techniques de l'Ingénieur*, E 1850, pp.1-20.
- [Ebisawa1983] Ebisawa, F., Kurokawa, T. & Nara, S., 1983. Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface. *Journal of Applied Physics*, 54(6), pp.3255-59.
- [Etemad1982] Etemad, S. & Heeger, A.J., 1982. Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>: The Prototype Conducting Polymer. *Annual Review of Physical Chemistry*, 33(1), pp.443-69.
- [Fichou2000] Fichou, D., 2000. Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on opto-electronic devices. *Journal Materials Chemical*, 10, pp.571-88.
- [Fiebig2010] Fiebig, M., Beckmeier, D. & Nickel, B., 2010. Thickness-dependent in situ studies of trap states in pentacene thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 96.
- [Fong2009] Fong, H.H., Papadimitratos, A., Hwang, J., Kahn, A. & Malliaras, G.G., 2009. Hole injection in a model fluorene-trarylamine copolymer. *Advanced Functional Materials*, 19, pp.304-10.
- [Gavezzotti1991] Gavezzotti, A., 1991. Molecular packing and other structural properties of crystalline oxohydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(22), pp.8948-55.
- [Gelinck2010] Gelinck, G., Heremans, P., Nomoto, K. & Anthopoulos, T.D., 2010. Organic transistors in optical displays and microelectronic applications. *Advanced Materials*, 22, pp.3778-98.
- [Godet2006] Godet, J. & Pasquarello, A., 2006. Proton Diffusion Mechanism in Amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 97(15), p.155901.
- [Goychuk2007] Goychuk, I., 2007. Anomalous relaxation and dielectric response. *Phys. Rev. E*, 76, p.040102.
- [Grecu2004] Grecu, S., Bronner, M., Opitz, A. & Brütting, W., 2004. Characterization of polymeric metal-insulator-semiconductor diodes. *Synthetic Metals*, 146(3), pp.359-63. Organic Field-Effect Transistors: Towards Molecular Scale. Proceedings of Symposium E. E-MRS Spring Meeting.
- [Grecu2006] Grecu, S., Roggenbuck, M., Opitz, A. & Brütting, W., 2006. Differences of interface and bulk transport properties in polymer field effect devices. *Organic Electronics*, 7, pp.276-86.
- [Green2012] Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E.D., 2012. Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20, pp.12-20.
- [Gu2005] Gu, G., Kane, M.G., Doty, J.E. & Firester, A.H., 2005. Electron traps and hysteresis in pentacene based organic thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 87, p.243512.
- [Guo2007] Guo, D., Miyadera, T., Ikeda, S. & T.and, K.S., 2007. Analysis of charge transport in a polycrystalline pentacene thin film transistor by temperature and gate bias dependent mobility and conductance. *Journal Applied Physics*, 102, p.023706.
-

- [Havriliak1966] Havriliak, S. & Negami, S., 1966. A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 14(1), pp.99-117.
- [Hickmott1981] Hickmott, T.W. & Isaac, R.D., 1981. Barrier heights at the polycrystalline silicon-SiO<sub>2</sub> interface. *Journal of Applied Physics*, 52(5), pp.3464-75.
- [Hill2000] Hill, I.G., Kahn, A., Soos, Z.G. & Pascal, R.A., 2000. Charge separation energy in films of pi-conjugated organic molecules. *Chemical Physics Letters*, 327, pp.181-88.
- [Holten2001] Holten, S. & Kliem, H., 2001. Increased dielectric permittivity of sio2 thin films. *Journal Applied Physics*, 90, pp.1941-49.
- [Horowitz1991] Horowitz, G. & Delannoy, P., 1991. An analytical model for organic-based thin-film transistors. *Journal of Applied Physics*, 70(1), pp.469-75.
- [Horowitz1995] Horowitz, G., Hajlaoui, R. & Delannoy, P., 1995. Temperature Dependence of the Field-Effect Mobility of Sexithiophene. Determination of the Density of Traps. *J. Phys. III France*, 5(4), pp.355-71.
- [Hsu2002] Hsu, P.I., Bhattacharya, R., Gleskova, H., Huang, M. & Xi, Z., 2002. Thin-film transistor circuits on large area spherical surfaces. *Applied Physics Letters*, 81, pp.1723-28.
- [Jonscher1977] Jonscher, A.K., 1977. The universal dielectric response. *Nature*, 267(5613), pp.673-79.
- [Jurchescu2004] Jurchescu, O.D., Baas, J. & Palstra, T.T.M., 2004. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Applied Physics Letters*, 84, pp.3061-63.
- [Kafer2008] Käfer, D., Helou, M.E., Gemel, C. & Witte, G., 2008. Packing of Planar Organic Molecules: Interplay of van der Waals and Electrostatic Interaction. *Crystal Growth & Design*, 8(8), pp.3053-57.
- [Kalyani2012] Kalyani, N.T. & Dhoble, S.J., 2012. Organic light-emitting diodes: energy saving light technology - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, pp.2696-723.
- [Kelley2004] Kelley, T.W., Baude, P.F., Gerlach, C., Ender, D.E., Muyres, D., Haase, M.A., Vogel, D.E. & Theiss, S.D., 2004. Recent progress in organic electronics: materials, devices, and processes. *Chemical materials*, 16, pp.4413-22.
- [Kim2012] Kim, D.I., Hwang, H.U., Park, J.S., Jeon, H.S., Bae, B.S., Lee, H.J. & Lee, N.E., 2012. Mechanical bending of flexible complementary inverters based on organic and oxide thin film transistors. *Organic Electronics*, 13, pp.2401-05.
- [Kim2010] Kim, H., Jang, M., Yang, H. & Park, C.E., 2010. Effect of pentacene dielectric affinity on pentacene thin film growth morphology in organic field effect transistors. *Journal of Materials Chemistry*, 20, pp.5612-20.
-



- 
- [Kim2011] Kim, C.H., Yaghmazadeh, O., Tondelier, D., Jeong, Y.B., Bonnassieux, Y. & Horowitz, G., 2011. Capacitive behavior of pentacene-based diodes: Quasistatic dielectric constant and dielectric strength. *Journal of Applied Physics*, 109(8), p.083710.
- [Koch2002] Koch, N., Kahn, A., Ghijssen, J., Pireaux, J.J., Schwartz, J., Johnson, R.L. & Elschner, A., 2002. Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: demonstration of a key energy level alignment mechanism. *Applied Physics Letters*, 82, pp.70-72.
- [Ledru2012] Ledru, R., Pleutin, S., Grouiez, B., Zander, D., Bejbouji, H., Lmimouni, K. & Vuillaume, D., 2012. Low frequency dielectric loss of metal/insulator/organic semiconductor junctions in ambient condition. *Organic Electronics*, 13, pp.1916-24.
- [Lee2008] Lee, S.H., Choi, M.H., Han, S.H., Choo, D.J., Jang, J. & Kwon, S.K., 2008. High-performance thin film transistor with 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene by inkjet printing. *Organic Electronics*, 9, pp.721-26.
- [Lee2006] Lee, S., Koo, B., Shin, J., Lee, E., Park, H. & Kim, H., 2006. Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance. *Applied Physics Letters*, 88(16), p.162109.
- [Lee2002] Lee, Y.S., Park, J.H. & Choi, J.S., 2002. Electrical characteristics of pentacene-based Schottky diodes. *Optical Materials*, 21, pp.433-37.
- [LeComber1970] Le, P.G. & Spear, W.E., 1970. Electronic Transport in Amorphous Silicon Films. *Phys. Rev. Lett.*, 25, pp.509-11.
- [Letheby1862] Letheby, H., 1862. XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society*, 15, pp.161-63.
- [Lim2008] Lim, J.A., Lee, W.H., Lee, L.H., Lee, J.H., Park, Y.D. & Cho, K., 2008. Self-organization of ink-jet-printed triisopropylsilylethynyl pentacene via evaporation-induced flows in a drying droplet. *Advanced Functional Materials*, 18, pp.229-34.
- [Lohani2010] Lohani, J., Gaur, M., Kumar, U., Balakrishnan, V.R. & Eswaran, S.V.H., 2010. Electrical studies on pentacene thin film transistors with different channel widths. *Chinese Physical Letter*, 27, pp.48102-02.
- [Lu2011] Lu, X., Minari, T., Kumatani, A., Liu, C. & Tsukagoshi, K., 2011. Effect of air exposure on metal/organic interface in organic field effect transistors. *Applied Physical Letters*, 98, p.243301.
- [Mabeck2006] Mabeck, J. & Malliaras, G., 2006. Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, pp.343-53. 10.1007/s00216-005-3390-2.
-

[Matsueda2008a] Matsueda, Y., Shin, D.-Y. & Chung, H.-K., 2008. 3.3: Invited Paper: AMOLED Technologies for Uniform Image and Sufficient Lifetime of Image Sticking. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 39, pp.9-12.

[Miller1960] Miller, A. & Abrahams, E., 1960. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.*, 120, pp.745-55.

Moliton, A., 2008. *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*. Springer. ISBN : 2-287-00504-8.

[Moore1965] Moore, G.E., 1965. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38.

[Mun2008] Mun, S.-j., Choi, J.-M., Lee, K.H., Lee, K. & Im, S., 2008. Determining the optimum pentacene channel thickness on hydrophobic and hydrophilic dielectric surface. *Applied Physics Letters*, 93(23), p.233301.

[Nickel2008] Nickel, B., Fiebig, M., Schiefer, S., Göllner, M., Huth, M., Erlen, C. & Lugli, P., 2008. Pentacene devices: Molecular structure, charge transport and photo response. *physica status solidi (a)*, 205(3), pp.526-33.

Nicollian, E.H. & Brews, J.R., 2003. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. 2nd ed. John Wiley & Sons, INC.

[Northrup2003] Northrup, J.E. & Chabinyk, M.L., 2003. Gap states in organic semiconductors: Hydrogen- and oxygen-induced states in pentacene. *Phys. Rev. B*, 68, p.041202.

[Paasch2007] Paasch, G. & Scheinert, S., 2007. Space charge layers in organic field-effect transistors with Gaussian or exponential semiconductor density of states. *Journal of Applied Physics*, 101(2), p.024514.

[Park2012] Park, H., Kang, H., Lee, Y., Park, Y., Noh, J. & Cho, G., 2012. Fully roll-to-roll gravure printed rectenna on plastic foils for wireless power transmission at 13.56 Mhz. *Nanotechnology*, 23, p.344006.

[Peng1990] Peng, X., Horowitz, G., Fichou, D. & Garnier, F., 1990. All organic thin film transistors made of alphasexithienyl semiconducting and various polymeric insulating layers. *Applied Physical Letters*, 57, pp.2013-15.

[Peng2009] Peng, L., Qisui, W., Xi, L. & Chaocan, Z., 2009. Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 334, pp.112-15.

[Pernstich2008] Pernstich, K.P., Rössner, B. & Batlogg, B., 2008. Field effect modulated seebeck coefficient in organic semiconductor. *Nature Materials*, 7, pp.321-25.

- 
- [Pleutin2010] Pleutin, S., Clément, N., Guérin, D. & Vuillaume, D., 2010. Molecular relaxation dynamics in organic monolayer junctions. *Phys. Rev. B*, 82(12), p.125436.
- [Pope1963] Pope, M., Kallmann, H.P. & Magnante, P., 1963. Electroluminescence in Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 38(8), pp.2042-43.
- [Prache2001] Prache, O., 2001. Active matrix molecular OLED microdisplays. *Displays*, 22, pp.49-56.
- [Qiu2012] Qiu, L., Xu, Q., Chen, M., Wang, X., Wang, X. & Zhang, G., 2012. Low-temperature melt processed polymer blend for organic thin film transistor. *Journal of Materials Chemistry*, 22, p.18887.
- Raju, G.G., 2003. *Dielectrics in Electric Fields*. Marcel Dekker, Inc. ISBN:0-8247-0864-4.
- [Roberts2008] Roberts, M.E., Stefan, C.B., Queraltó, N., Reese, C., Locklin, J., Knoll, W. & Bao, Z., 2008. Water-stable organic transistors and their application in chemical and biological sensors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(34), pp.12134-39.
- [Ruiz2003] Ruiz, R., Nickel, B., Koch, N., Feldman, L.C., Haglund, R.F., Kahn, A. & Scoles, G., 2003. Pentacene ultrathin film formation on reduced and oxidized Si surfaces. *Phys. Rev. B*, 67, p.125406.
- [Sakurai1981] Sakurai, T. & Sugano, T., 1981. Theory of continuously distributed trap states at Si/SiO<sub>2</sub> interfaces. *Journal of Applied Physics*, 52, p.2889.
- [Scheinert2003] Scheinert, S. & Schliefer, W., 2003. Analyzes of field effect devices based on poly(3-octylthiophene). *Synthetic Metals*, 139(2), pp.501-09.
- [Scher1975] Scher, H. & Montroll, E.W., 1975. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Phys. Rev. B*, 12, pp.2455-77.
- Schwartz, E., 2006. MSE 542: Flexible Electronics *Roll to roll processing for flexible electronics*. Technical Report. Cornell University.
- [Senn1999] Senn, B.C., Pigram, P.J. & Liesegang, J., 1999. Surface electrical resistivity and wettability study of fused silica. *Surface and Interface Analysis*, 27, pp.835-39.
- [Sharma2010] Sharma, A., J., S.G., P., E.C., Kemerink, M., de, D.M. & Bobbert, P.A., 2010. Proton migration mechanism for operational instabilities in organic field-effect transistors. *Phys. Rev. B*, 82, p.075322.
- [Shirota2000] Shirota, Y., 2000. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *Journal of Materials Chemistry*, 10, pp.1-25.
- [Shtein2002] Shtein, M., Mapel, J., Benziger, J.B. & Forrest, S.R., 2002. Effect of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic vapor phase deposited pentacene thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 81, pp.268-70.
-

[Siegrist2001] Siegrist, T., Kloc, C., J.H., S., Batlogg, B., Haddon, R.C., Berg, S. & Thomas, G.A., 2001. Enhanced physical properties in a pentacene polymorph. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, pp.1732-36.

[Simeone2011] Simeone, D., Rapisarda, M., Fortunato, G. & Mariucci, L., 2011. Influence of structural properties on environmental stability of pentacene thin film transistors. *Organic Electronics*, 12, pp.447-52.

[Sirringhaus1999] Sirringhaus, H., Brown, J.P., Friend, R.H., Nielsen, M.M., A.J.H., B.M.W.S., Janssen, R.A.J., Meijer, E.W., Herwing, P. & DeLeeuw, D.M., 1999. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401, p.1038.

[Sokolov2009] Sokolov, A.N., Roberts, M.E. & Bao, Z., 2009. Fabrication of low-cost electronic biosensors. *Materials Today*, 12, pp.12-20.

Sze, S.M. & Kwok, K.N., 2007. *Physics of Semiconductor devices Third Edition*.

[Tang1987] Tang, C.W. & VanSlyke, S.A., 1987. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12), pp.913-15.

[Taylor2008] Taylor, D.M. & Alves, N., 2008. Separating interface state response from parasitic effect in conductance measurement on organic metal-insulator-semiconductor capacitors. *Journal of Applied Physics*, 103.

[Tello2008] Tello, M., Chiesa, M., Duffy, C.M. & Sirringhaus, H., 2008. Charge trapping in intergrain regions of pentacene thin film transistors. *Advanced Funcional Materials*, 18, pp.3907-13.

Ternisien, M., 2008. *Contribution à l'étude des transistors à effet de champ organiques : Effet de la fonctionnalisation du diélectrique de grille par des Monocouches Auto Assemblées*. PhD thesis, Université de Lille I.

[Torres2005] Torres, I. & Taylor, D.M., 2005. Interface states in polymer metal-insulator-semiconductor devices. *Journal of Applied Physics*, 98.

[Torres2004] Torres, I., Taylor, D.M. & Itoh, E., 2004. Interface states and depletion-induced threshold voltage instability in organic metal-insulator-semiconductor structures. *Applied Physics Letters*, 85(2), pp.314-16.

[Ullah2009] Ullah, M., Taylor, D.M., Schwodiauer, R., Sitter, H., Bauer, S., Sariciftci, N.S. & Singh, T.B., 2009. Electrical response of highly ordered organic thin film metal-insulator-semiconductor devices. *Journal of Applied Physics*, 106(11), p.114505.

[Uren1989] Uren, M.J., Collins, S. & Kirton, M.J., 1989. Observation of "slow" states in conductance measurements on silicon metal-oxide-semiconductor capacitors. *Applied Physics Letters*, 54(15), pp.1448-50.

- 
- [Urien2008] Urien, M., Bailly, L., Vignau, L., Cloutet, E., Cuendias, A.D., Wantz, G., H., L.C. & Parneix, J.P., 2008. Effect of the regioregularity of poly(3-hexylthiophene) on the performances of organic photovoltaic devices. *Polymer International*, 57, pp.764-69.
- [Vissenberg1998] Vissenberg, M.C.J.M. & Matters, M., 1998. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Physical Review B*, 57, p.965.
- [Voigt2012] Voigt, M.M., Mackenzie, R.C.I., King, S.P., Yau, C.P., Atienzar, P., Dane, J., Keivanidis, P.E., Zadrazil, I., Bradley, D.D.C. & Nelson, J., 2012. Gravure printing inverted organic solar cells: The influence of ink properties on film quality and device performance. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 105, pp.77-85.
- [Walzer2007] Walzer, K., Maennig, B., Pfeiffer, M. & Leo, K., 2007. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. *Chemical Reviews*, 107, pp.1233-71.
- [Wang2003] Wang, Y., 2003. Frequency dependence of capacitance standards. *Review of Scientific Instruments*, 74(9), pp.4212-15.
- [Wang2005] Wang, S.D., Dong, X., Lee, C.S. & Lee, S.T., 2005. Molecular Orientation and Film Morphology of Pentacene on Native Silicon Oxide Surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(20), pp.9892-96. PMID: 16852196.
- [Wang2008] Wang, S.D., Miyadera, T., Minari, T., Aoyagi, Y. & Tsukagoshi, K., 2008. Correlation between grain size and device parameters in pentacene thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 93(4), p.043311.
- [Warta1985] Warta, W. & Karl, N., 1985. Hot holes in naphthalene: high, electric field dependent mobilities. *Physical Review B*, 32, pp.1172-85.
- [Weinberger1982] Weinberger, B.R., Akhtar, M. & Gau, S.C., 1982. Polyacetylene photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, 4(3), pp.187-97.
- [Wright2012] Wright, M. & Uddin, A., 2012. Organic-inorganic hybrid solar cells: a comparative review. *Solar energy materials & solar cells*, 107, pp.87-111.
- [Xu2011] Xu, Y., Minari, T., Tsukagoshi, K., Gwoziecki, R., Coppard, R., Benwadih, M., Chroboczek, J., Balestra, F. & Ghibaudo, G., 2011. Modeling of static electrical properties in organic field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 110(1), p.014510.
- [Yakuphanoglu2012] Yakuphanoglu, F. & Gunduz, B., 2012. Effect of channel widths, thicknesses of active layer on the electrical and photosensing properties of the 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene transistors by thermal evaporation method: Comparaison study. *Synthetic Metals*, 162, pp.1210-39.
-

[Yanagisawa2004] Yanagisawa, H., Tamaki, T., Nakamura, M. & Kudo, K., 2004. Structural and electrical characterization of pentacene films on SiO<sub>2</sub> grown by molecular beam deposition. *Thin Solid Films*, 464-465(0), pp.398-402. Proceedings of the 7th International Symposium on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures.

[Yang2005] Yang, S.Y., Shin, K. & Park, C.E., 2005. The effect of gate dielectric surface energy on pentacene morphology and organic field effect transistors characteristics. *Advanced Functional Materials*, 15, pp.1806-14.

[Zheng2012] Zheng, S., Deng, X. & Wong, K.Y., 2012. Enhancement of the power conversion efficiency of P3HT:PCBM based solar cells by an interfacial effect between P3HT and PEDOT. *Synthetic Metals*, 162, pp.1490-95.

## **Annexe Mesures expérimentales et simulations**

Cette annexe présente et énumère les mesures représentatives des échantillons. La « référence » mesurée est représentée dans la plus par des cas. Sur chacun des échantillons, trois surfaces d'électrodes ( $9 \cdot 10^{-4}$ ,  $3.6 \cdot 10^{-3}$ , et  $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ ) ont été systématiquement mesurées et nous n'avons pas observé de dépendance surfacique. Dans cette annexe, toutes les mesures présentées sont normalisées par la surface. Nous avons caractérisé des échantillons avec plusieurs épaisseurs de film de pentacène, des recuits post dépôt et différentes épaisseurs d'oxyde. En fin de thèse nous avons aussi caractérisé un semi-conducteur P3HT. Nous avons vérifié les épaisseurs déposées par elispométrie et nous les comparons à l'épaisseur extraite électriquement. Sur certains échantillons nous présentons les performances des transistors fabriqués simultanément que les jonctions MOS. Les échantillons sont résumés dans le tableau ci-après.

Epaisseur [nm] et origine de l'oxyde SiO <sub>2</sub>	Epaisseur de pentacène [nm]		Température de recuit post fabrication [°C]	Mesure de transistor dans le même « run »	Date et numéro d'échantillon	figure
	électrique	elipsometre				
70 « Reims »	36	65			17-05-2011 n°2	figure A-1
70 « Reims »	17	40		oui	17-05-2011 n°3	figure A-2
70 « Reims »	40	63		oui	25-07-2012 n°2	figure A-3
70 « Reims »	66	100			22-02-2011	figure A-4
70 « Lille »	110	165			12-06-2011	figure A-5
70 « Reims »	38	40	60	oui	17-06-2011 n°2	figure A-6
70 « Reims »	7	34	60		21-07-2011 n°2	figure A-7
70 « Reims »	21	37	90		17-06-2011 n°5	figure A-8
70 « Reims »	28	55	100		13-09-2011 n°1	figure A-9
87 « Lille »	77	92			12-06-2012	figure A-10
200 « Lille »	75	75		oui	18-06-2012	figure A-11
70 « Reims »	40	65			Electrode Aluminium 26-05-2011	figure A-12
70 « Reims » P3HT	21	20			10-05-2012	figure A-13

tableau Annexe : tableau récapitulatif des échantillons mesurés.



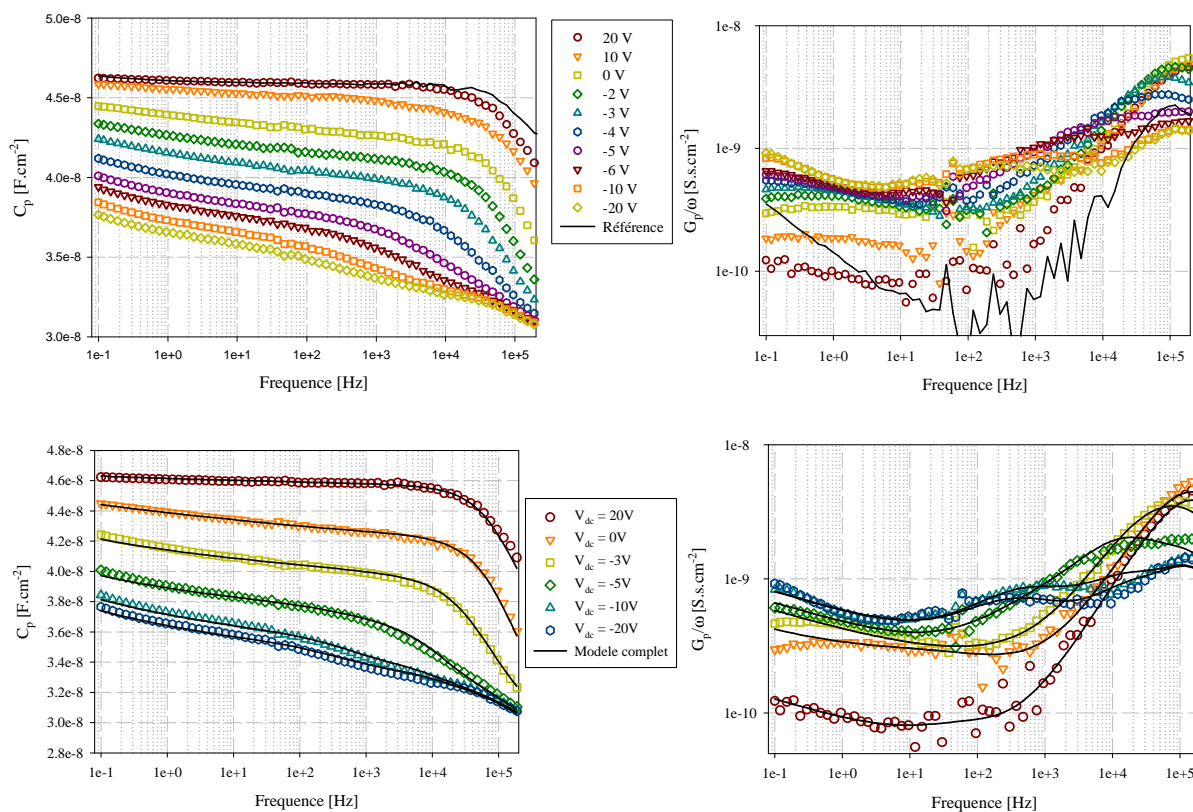


figure A-1 : Echantillon 17-05-2011 n°2 : 70 SiO<sub>2</sub> « Reims », 40nm pentacène.

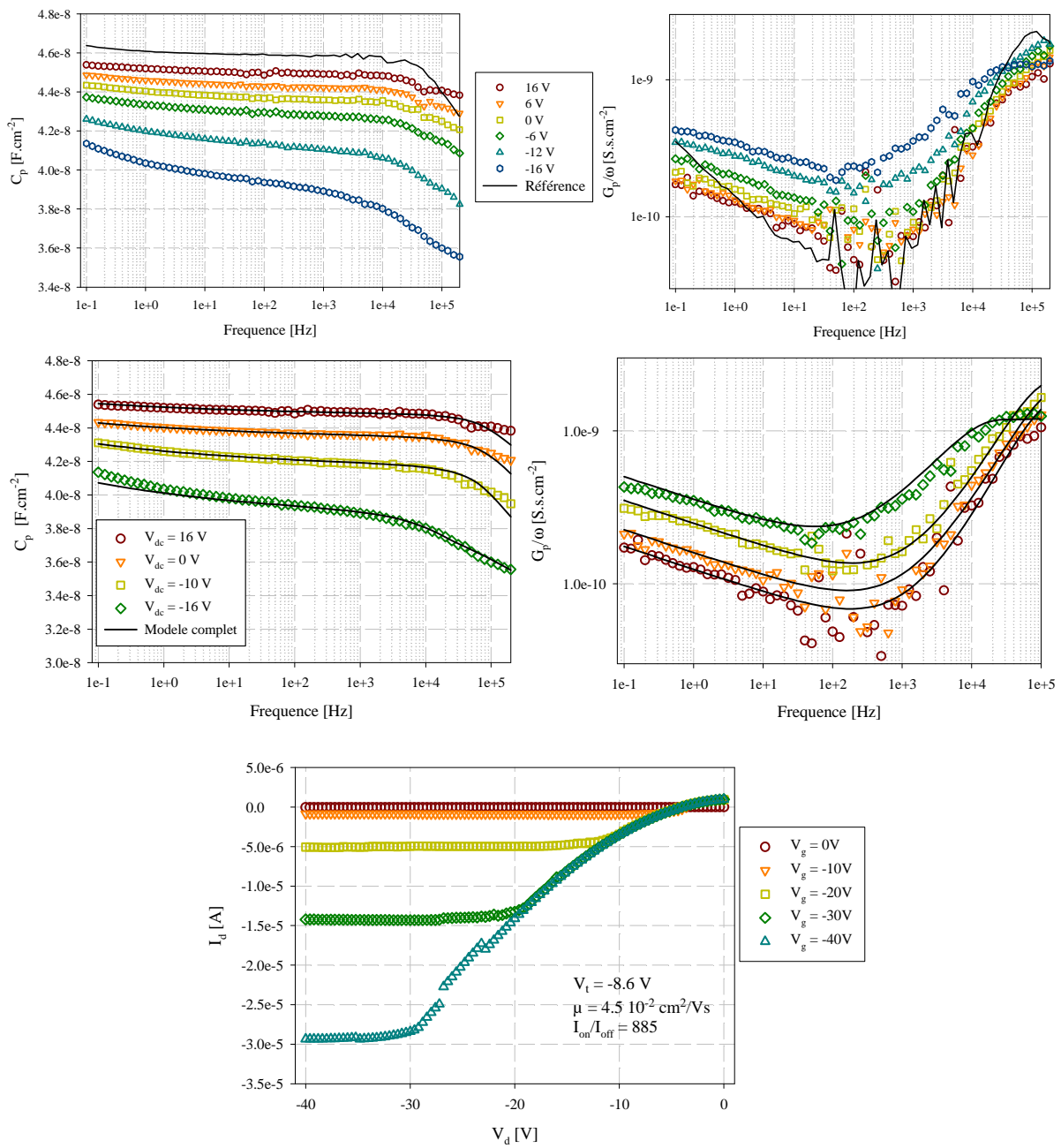


figure A-2 : Echantillon 17-05-2011 n°3 : 70 SiO<sub>2</sub> « Reims », 40nm pentacène.

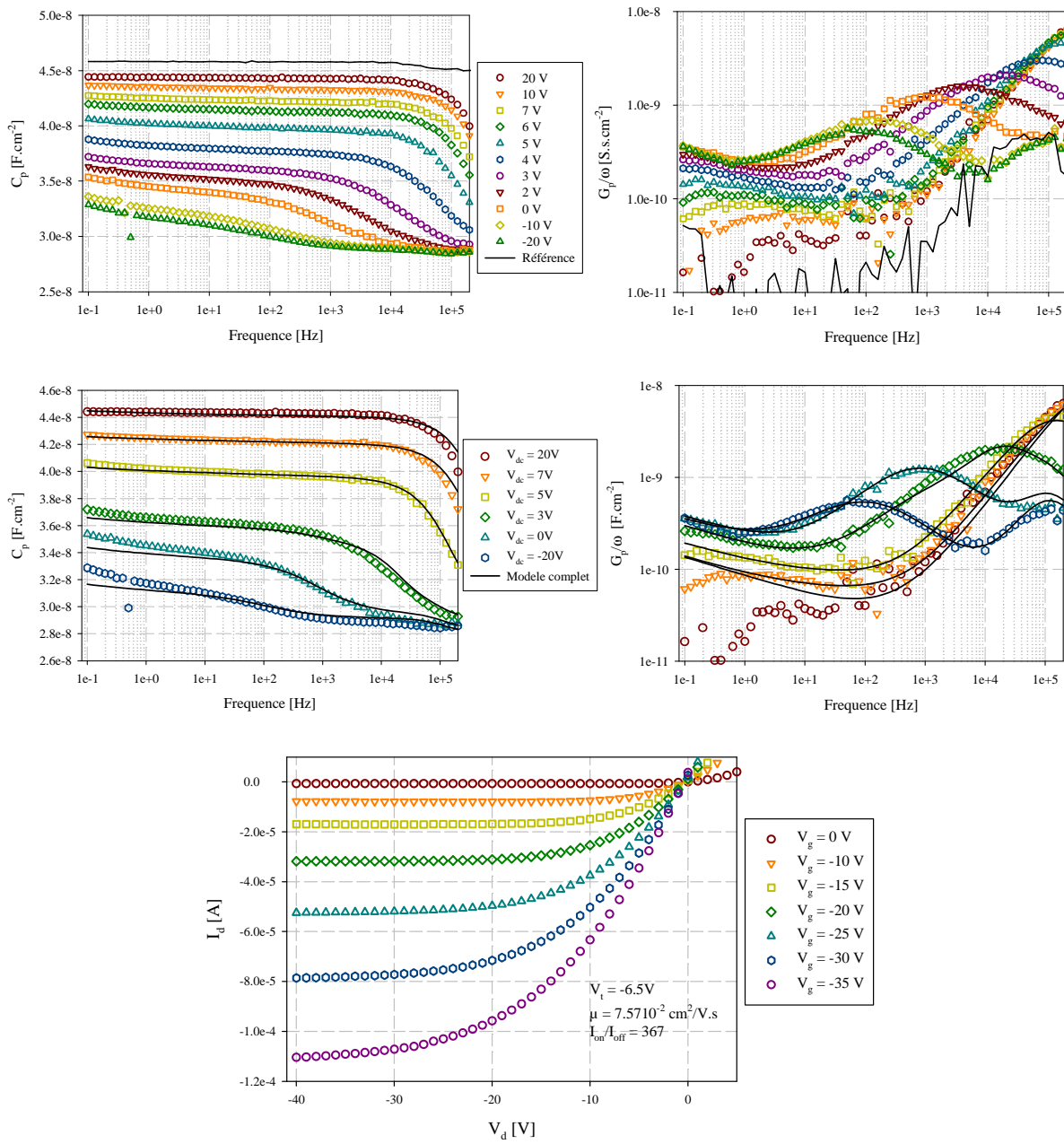


figure A-3 : Echantillon 25-07-2012 : 70nm SiO<sub>2</sub> « Lille », 63 nm pentacène.

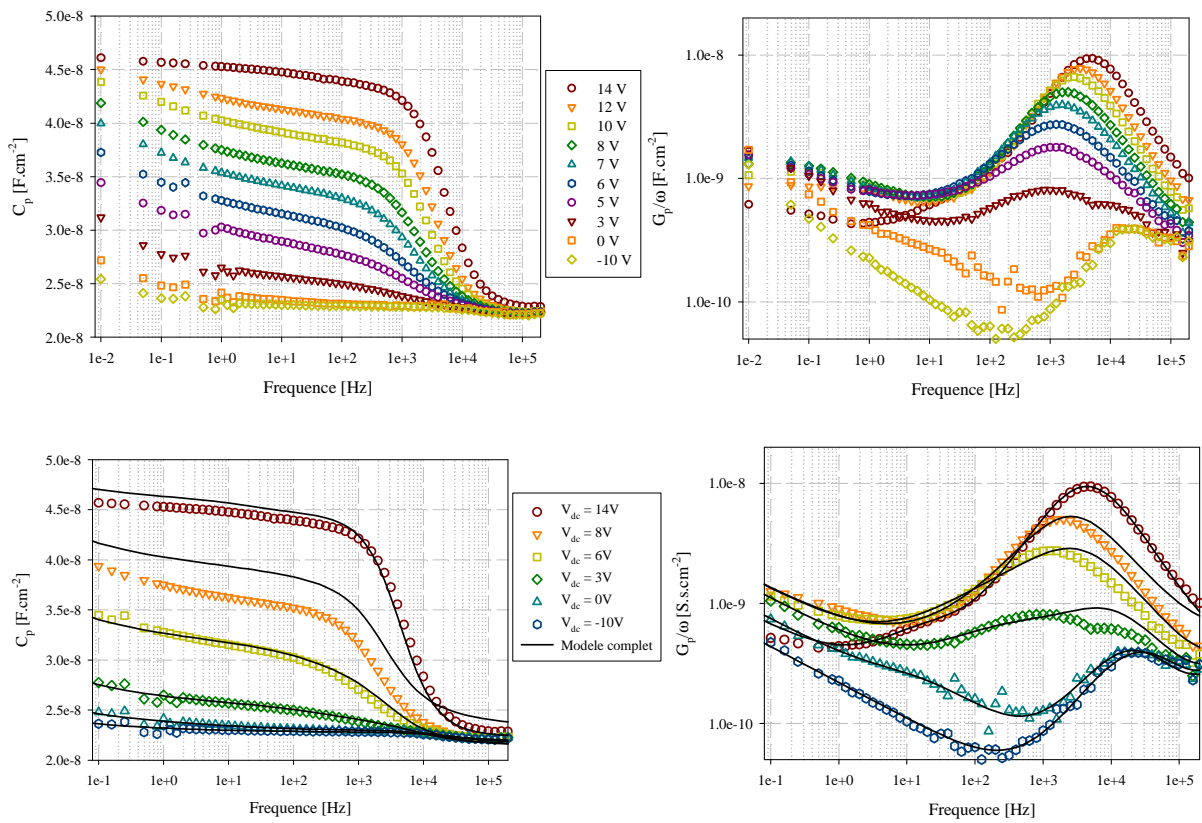


figure A-4 : Echantillon 22-02-2011: 70nm SiO<sub>2</sub> « Reims », 100 nm pentacène.

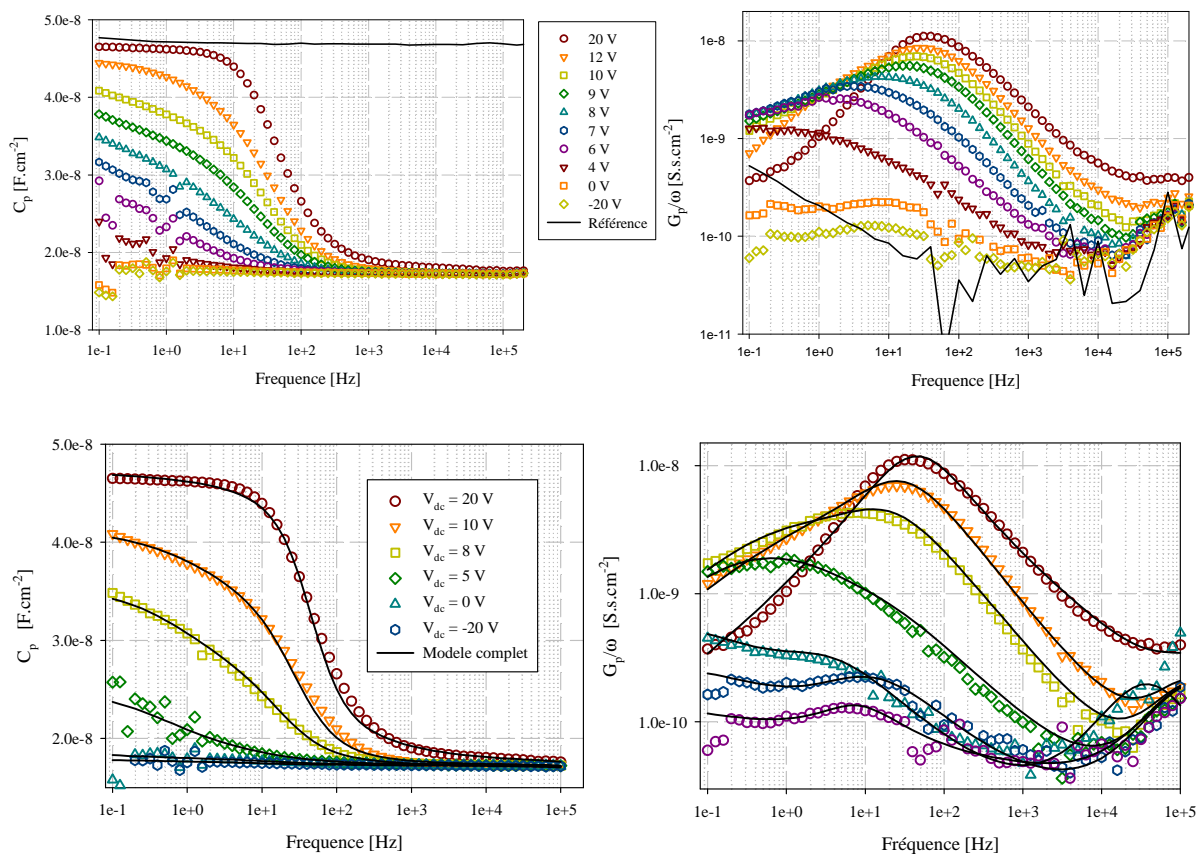


figure A-5 : Echantillon 12-06-2012: 70 nm SiO<sub>2</sub> «Reims», 165 nm pentacène.

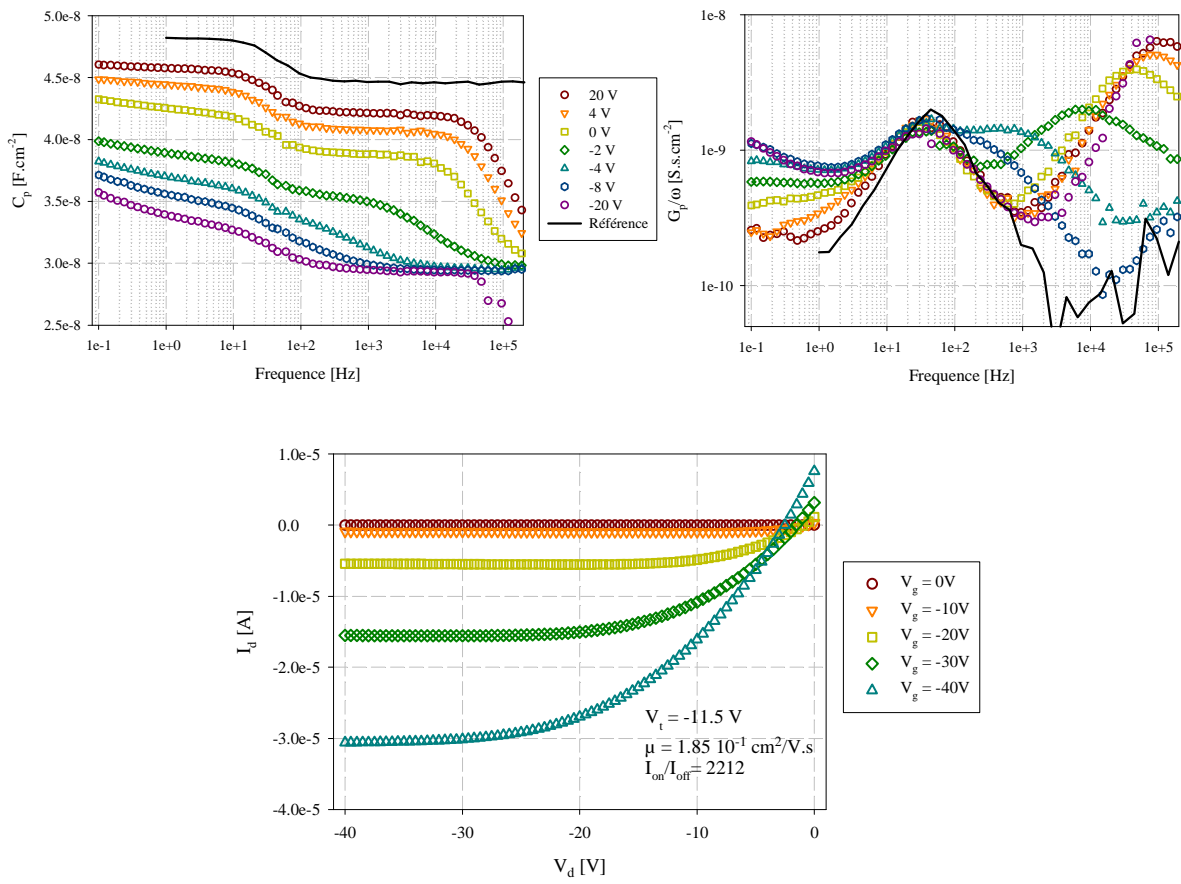


figure A-6 : Echantillon 17-06-2011 n°2: 70 nm SiO<sub>2</sub> « Reims », 40 nm pentacène, Recuit 60°C.



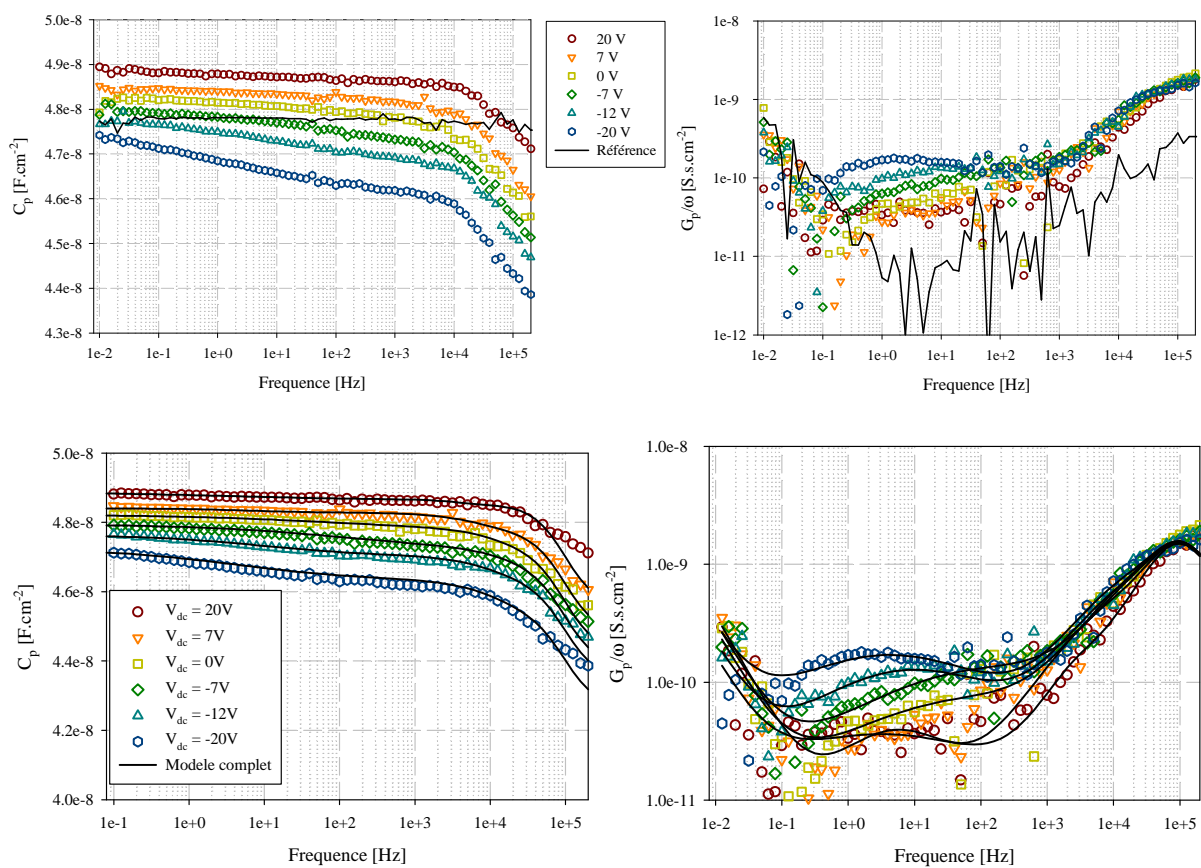


figure A-7 : Echantillon 21-07-2011 n°2: 70 nm SiO<sub>2</sub> « Reims », 40 nm pentacène, Recuit 60°C.

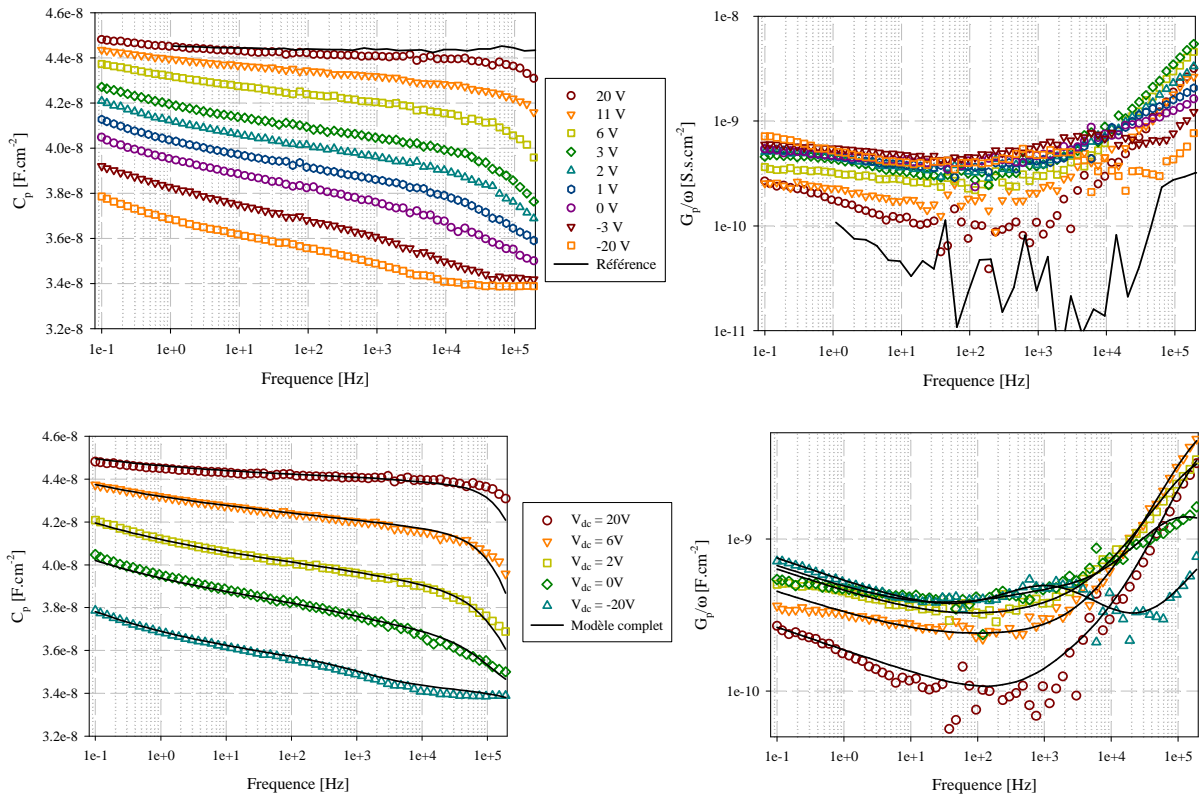


figure A-8 : Echantillon 17-06-2011 n°5: 70 nm SiO<sub>2</sub> « Reims », 40 nm pentacène, Recuit 90°C.



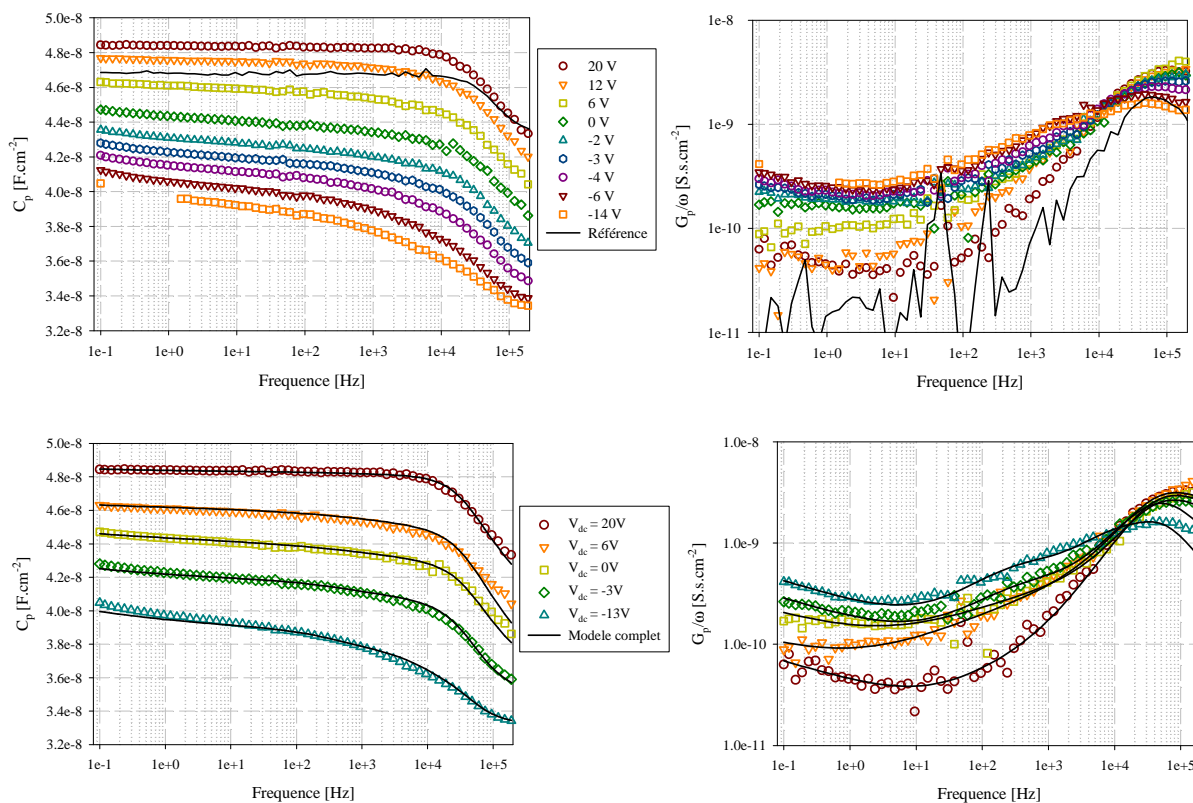


figure A-9 : Echantillon 13-09-2011 n°1: 70 nm SiO<sub>2</sub> « Reims », 40 nm pentacène, Recuit 100°C.

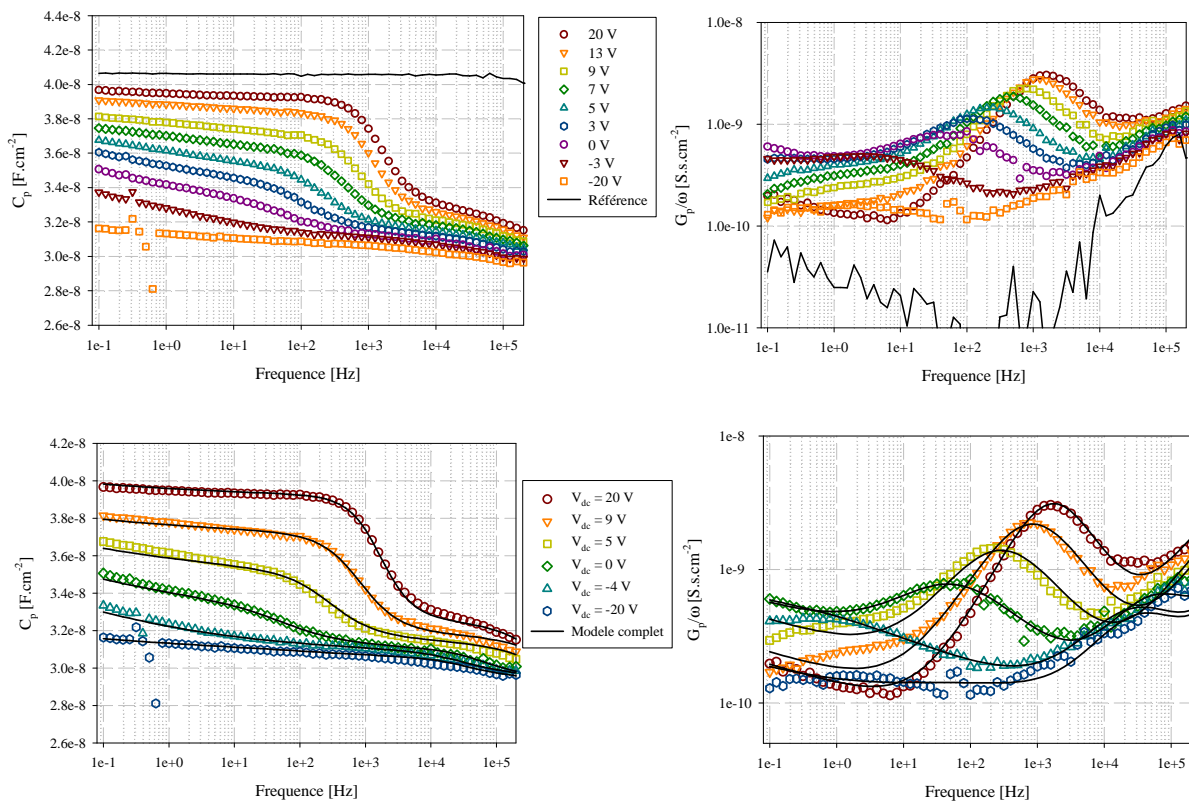


figure A-10 : Echantillon 25-07-2012 : 87 nm SiO<sub>2</sub> « Lille », 92 nm pentacène.

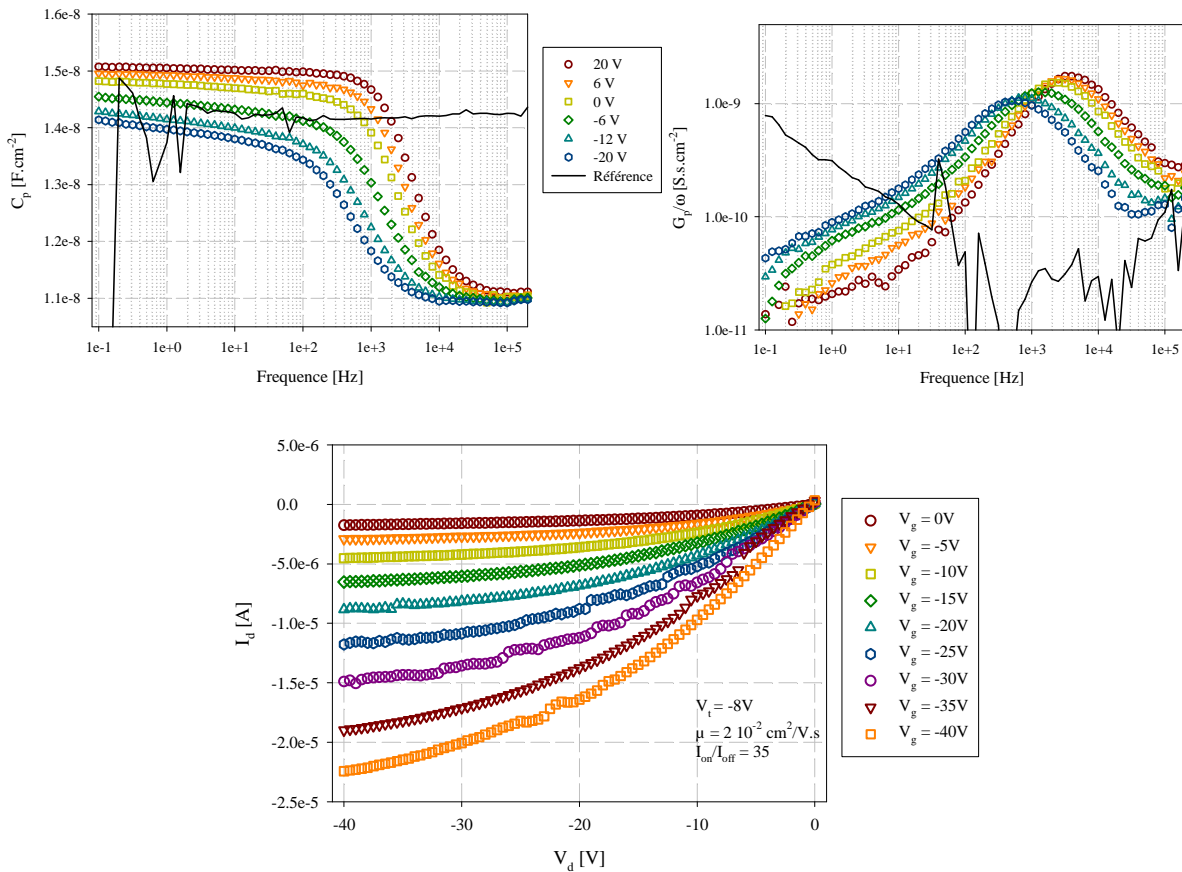


figure A-11 : Echantillon 18-06-2012 : 200 nm SiO<sub>2</sub> « Lille », 75 nm pentacène.

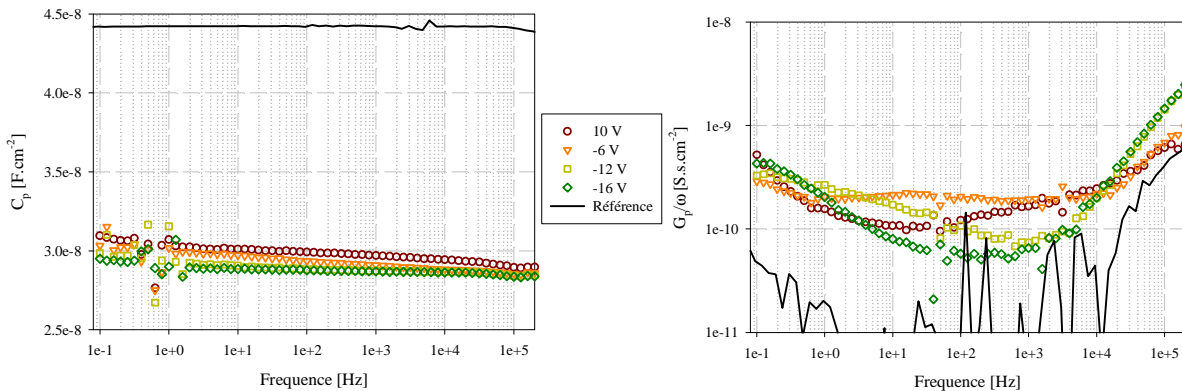


figure A-12 : Echantillon 26-05-2011: 70 nm SiO<sub>2</sub> « Reims », 40 nm pentacène, Electrode Aluminum.

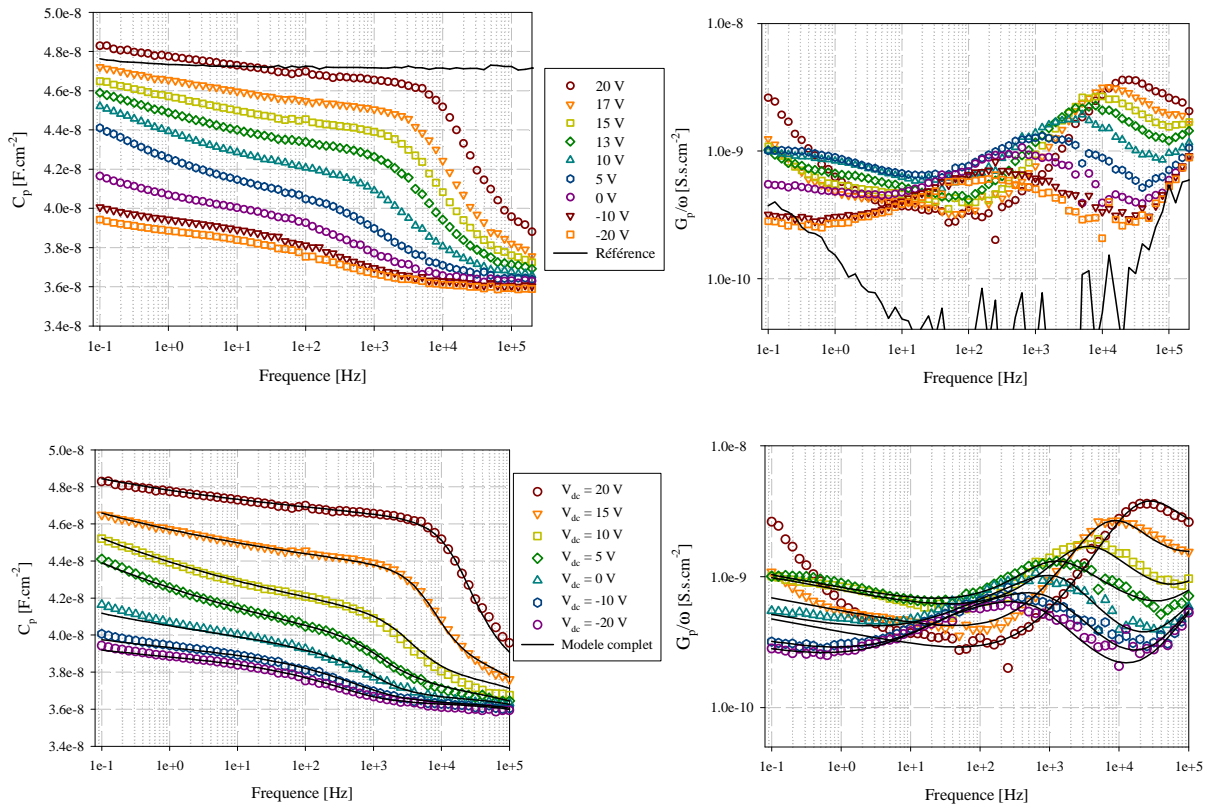


figure A-13 : Echantillon 10-07-2012: 70 nm SiO<sub>2</sub> « Reims », P3HT.

## Table des figures

figure I-1 : Exemple de panneau solaire photovoltaïque souple (composé de silicium amorphe) et schéma d'une vue de coupe d'une cellule photovoltaïque. Un rayonnement lumineux est converti en porteurs de charges (électrons et trous) qui se déplacent sous l'action d'un champ électrique et sont collectés par les électrodes créant ainsi un courant.....	7
figure I-2 : Exemple d'écran flexible et schéma d'une vue de coupe d'une diode électroluminescente. Une tension appliquée aux électrodes injecte des charges dans les émetteurs (semi-conducteur) organiques. Les charges injectées se combinent et créent un photon lumineux. La longueur d'onde du photon (couleur de la lumière) est modulée par la tension et la nature du matériau.....	8
figure I-3 : Exemple de transistor organique souple et schéma en coupe d'un transistor. Un potentiel appliqué sur la grille créé un canal de porteur de charge. Une différence de potentiel entre la source et le drain créé un courant. Ce courant est modulé par les différents potentiels appliqués aux trois électrodes. ....	9
figure I-4 : Représentation des bandes d'énergies des trois matériaux électriquement actifs. Un matériau isolant présente une bande interdite $E_g$ importante. Un matériau conducteur présente une bande interdite nulle. Un semi-conducteur se place entre ces deux cas. ....	12
figure I-5 : Densités de porteurs p et n dans les bandes permises. Les surfaces hachurées représentent les intégrales. $N_v(E)$ et $N_c(E)$ sont les distributions des niveaux d'énergie. $E_v$ correspond à la bande de valence et $E_c$ à la bande de conduction. $F(E)$ est la fonction de Fermi.....	13
figure I-6 : Contact métal/semi-conducteur (type p) à l'équilibre thermodynamique avec (a) $\Phi_m > \Phi_s$ et (b) $\Phi_m < \Phi_s$ . Dans le cas (a) une accumulation de charge se créé à l'interface, dans le cas (b) une zone de déplétion est créé à l'interface. Le transfert de charges d'un matériau à l'autre dépend de cette interface.....	14
figure I-7 : Représentation d'un transistor à effet de champ (qui peut être étendu aux transistors organiques) et son principe de fonctionnement.....	15
figure I-8 : Caractéristique idéale $I_d(V_d)$ , pour différentes tensions $V_g$ négatives d'un transistor MOS à effet de champ (canal p). La courbe en pointillés représente le courant en fonction de la tension de Grille $V_g$ pour $V_d$ en régime linéaire.....	16
figure I-9 : Structure MOS à l'équilibre thermodynamique sous polarisation.....	17
figure I-10 : Evolution du potentiel de surface en fonction de la polarisation du métal pour un semi-conducteur dopé p sans pièges. ....	19

---

figure I-11 : (a) Molécule de pentacène (b) Molécule de $\alpha$ -Sexithiophene.....	20
figure I-12 : (a) Elément de Polythiophene. (b) Elément de poly(phénylènevinylène) (PPV).....	21
figure I-13 : Représentation des orbitales de l'atome de carbone hybridé. ....	22
figure I-14 : Représentation des liaisons $\pi$ (recouvrement de l'orbitales pz) et $\sigma$ (recouvrement des orbitales sp <sup>2</sup> ) d'une molécule d'éthylène. ....	23
figure I-15 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la longueur de chaîne d'oligothiophènes (n = 1-4) et du polythiophène (n = $\infty$ ). La position de la HOMO par rapport au vide correspond approximativement à l'énergie d'oxydation de la molécule ou au potentiel d'ionisation (IP). L'écart entre le vide et la LUMO correspond à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron, c'est-à-dire l'affinité électronique (E.A.). ....	24
figure I-16 : Chaîne de polythiophène et structure de bandes associées (a) cas neutre, (b) introduction d'un polaron, (c) introduction d'un bipolaron.....	25
figure I-17 : Représentation du transport par hopping. Une vibration modifie localement les états énergétiques permettant aux charges de « sauter » d'un site à l'autre. ....	26
figure I-18 : Représentation de la probabilité de Miller-Abrahams. Celle-ci décrit la probabilité d'un saut entre un site occupé i et un site vide j distant d'une longueur R <sub>ij</sub> . Cette probabilité dépend d'une distribution d'énergie.....	28
figure I-19 : Représentation du modèle MTR. Les charges « sautent » par hopping entre la bande de conduction et les niveaux de pièges dans la bande interdite. ....	28
figure I-20 : Schéma énergétique de la couche d'accumulation pour un semi-conducteur de type p avec un seul niveau de piège E <sub>t</sub> . L'intersection entre ce niveau de piège et le niveau de Fermi au point x <sub>1</sub> correspond la courbure de bande $V_1 = (E_t - E_F) / q$ . ....	30
figure I-21 : Représentation possible d'un niveau de piège et des densités gaussienne et exponentielle d'états dans la bande interdite.....	31
figure II-1 : Représentation du principe de mesure de spectroscopie d'admittance.....	36
figure II-2 : Diagramme de mesure et de caractérisation par spectroscopie d'admittance (adapté de [Barsoukov & Macdonald, 2005]). ....	37
figure II-3 : Un exemple de circuit différent avec la même impédance sur toute la gamme de fréquence. ....	38
figure II-4 : Représentation des différents types d'appareil en fonction de la gamme de fréquence étudiée. Nous travaillerons sur une gamme 10 <sup>-2</sup> -10 <sup>6</sup> Hz.....	38

---

---

figure II-5 : Précision du Solartron 1260 + 1296 (reference mode).....	39
figure II-6 : Solartron 1260 +1296 connecté à un prober sous pointe.....	40
figure II-7 : Diagramme des courbures de bande montrant le changement d'état d'occupation de la charge d'interface sous perturbation sinusoïdale. ....	41
figure II-8 : Illustration de la capture et de l'émission de charges à travers un piège intermédiaire. Les flèches désignent la direction de la transition [Nicollian & Brews, 2003].....	41
figure II-9 : Circuit électrique équivalent d'une jonction MOS avec un seul niveau de piège. $C_{ox}$ est la capacité fixe de l'oxyde, $C_d$ est la capacité de déplétion, $C_i$ la capacité d'inversion et $C_t$ la capacité de la charge piégée. $G_p$ est la perte énergétique correspondant au piégeage d'un trou, $G_n$ est l'équivalent pour un électron. Les cercles vides schématisent les points de mesures (contact pris entre le métal de grille et le semi-conducteur). ....	42
figure II-10 : Circuit électrique équivalent d'une structure MOS en régime de déplétion. $C_{ox}$ est la capacité d'oxyde, $C_d$ est la capacité de déplétion. $G_{it}(\omega)$ et $C_{it}(\omega)$ représente la réponse d'une distribution de niveaux de pièges. ....	42
figure II-11 : Représentation de la structure MOS ainsi qu'une représentation de mesure de capacité obtenue en fonction de la tension à basse fréquence. Les circuits équivalents correspondants aux différents régimes de fonctionnement (a) en accumulation, (b) partiellement déplétée ou complètement déplétée (c) avec des états d'interfaces. ....	44
figure II-12 : Représentation de la structure MOS ainsi qu'une représentation de mesure de capacité obtenue en fonction de la fréquence pour différentes tensions. ....	45
figure II-13 : Représentation mathématique d'un dipôle permanent soumis à un champ électrique $\vec{E}$ et contraint par son environnement. ....	49
figure II-14 : Représentation d'une polarisation électronique de l'atome. Le dipôle créé suit le champ électrique. ....	52
figure II-15 : Représentation d'une polarisation atomique au sein d'une molécule.....	52
figure II-16 : Représentation de la polarisation d'orientation. Le champ électrique oriente les dipôles permanents.....	53
figure II-17 : Représentation d'une polarisation interfaciale. Les charges mobiles suivent le champ électrique appliqué créant un dipôle moyen entre les deux électrodes.....	53
figure II-18 : Présentation des pertes diélectriques et des modes de relaxations des différentes polarisations [Jonscher1977].....	54

---

---

figure II-19 : Variation de la permittivité réelle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les différents modèles. $\Delta\epsilon = 1$ , $\tau = 10^{-2}/(2\pi)$ en seconde, $\alpha = 0.6$ et $\beta = 0.2$ .....	57
figure III-1 : Echantillon type fabriqué à l'IEMN. Il est composé de deux jonctions : à gauche une jonction Métal/Oxyde/Semi-conducteur organique/Métal (MOS), à droite une jonction Métal/Oxyde/Métal (MIM), nommée jonction de « référence ». Des structures « transistors » ont été également réalisées sur le même principe.....	61
figure III-2 : Principe d'évaporation du pentacène. Les molécules de pentacène sont chauffées et évaporées dans un bâti sous vide. Elles se condensent naturellement sur le substrat.....	62
figure III-3 : Représentation d'un groupement regiorégulier de P3HT.....	63
figure III-4 : Principe du dépôt du P3HT. Le polymère est déposé en solution sur le substrat. La rotation de la tournette forme un film uniforme. Pour finir, le recuit permet d'évaporer le solvant et d'auto-organiser les molécules. ....	63
figure III-5 : Photographie des échantillons fabriqués. Les structures sont repérées par les cercles blancs. Sur l'échantillon supérieur les électrodes de gauche sont des structures MIM (jonctions de « références »), à droite des structures MOS. Au niveau inférieur, les électrodes en ligne correspondent à des architectures transistor (bottom gate, top contact).....	64
figure III-6 : (a) structure moléculaire du pentacène. (b) Représentation en vue de coté des molécules de pentacène (c) en vue de dessus [Nickel2008].....	65
figure III-7 : Image AFM en topographie 5 $\mu\text{m}$ par 5 $\mu\text{m}$ de l'échantillon 17-05-2011 n°2 40nm de pentacène sans recuit .....	67
figure III-8 : Image AFM en topographie 5 $\mu\text{m}$ par 5 $\mu\text{m}$ de l'échantillon 18-05-2011 n°5 120nm de pentacène sans recuit .....	67
figure III-9 : Image AFM en topographie 5 $\mu\text{m}$ par 5 $\mu\text{m}$ de l'échantillon 21-07-2011 n°2 40nm de pentacène 60°C recuit.....	67
figure III-10 : Image AFM en topographie 5 $\mu\text{m}$ par 5 $\mu\text{m}$ de l'échantillon 13-09-2011 n°2 40nm de pentacène recuit 100°C.....	67
figure III-11 : Image AFM de l'échantillon 21-07-2011 n°2 40nm de pentacène recuit à 60°C.....	68
figure III-12 : Représentation schématique du film de pentacène sur un substrat SiO <sub>2</sub> . ....	68
figure III-13 : Explication possible de l'influence de la température lors d'un recuit. Lorsque le substrat est refroidi, la contrainte liée à la dilatation thermique modifie l'organisation intrinsèque du pentacène (inspiré de [Nickel2008]).....	69

---



---

figure III-14 : Caractéristiques ( $I_d(V_d)$ et $I_d(V_g)$ ) d'un transistor bottom gate, top contact. Cet échantillon a été fabriqué le 17-05-2011 (n°3) et est composé de 40nm de pentacène sans recuit $W=6000\mu\text{m}$ $L=90\mu\text{m}$ . .....	70
figure III-15 : Présentation des trois différentes zones d'influences expérimentales. (1) La résistance de contact peut modifier le comportement haute fréquence. (2) le détournage de l'électrode augmente « artificiellement » la capacité à basse fréquence. (3) L'électrode métallique modifie la barrière d'injection des charges. ....	71
figure III-16 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différents « collage » (lignes) et pour trois résistances commerciales (points). La résistance de contact modifie fortement les comportements. Les fréquences de coupures sont identifiées par les valeurs des résistances ou les types de laques.....	72
figure III-17 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions. Cet échantillon présente une fréquence de coupure autour de 50Hz visible sur la mesure de référence (en noir). La structure MOS associée suit le même comportement. ....	73
figure III-18 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différents détournages (schématisés dans la mesure de capacité) en régime d'accumulation (+20V). Un détournage imprécis augmente la capacité et la conductance à basses fréquences.....	73
figure III-19 : Représentation d'une structure MOS en vue de coupe dans le cas d'un détournage très large. Les effets de bords modifient les lignes de champ électrique et augmentent artificiellement la surface d'accumulation des charges.....	74
figure III-20 : Capacité surfacique en fonction de la fréquence pour différentes électrodes (aluminium et or) en régime d'accumulation (+10 V) et de déplétion (-10 V). Les traits représentent la mesure de la référence de chaque métal, les symboles les mesures des structures MOS.....	75
figure III-21 : Diagrammes énergétiques d'interfaces entre l'or et le pentacène (à gauche) et entre l'aluminium et le pentacène (à droite). Les affinités électroniques de ces métaux rendent le contact ohmique dans le cas de l'électrode d'or et créent une zone de charge d'espace dans le cas de l'aluminium).....	75
figure III-22 : Capacités et conductances surfaciques en fonction de la fréquence pour différentes tailles d'électrodes. Les deux régimes de fonctionnement (accumulation +20 V et déplétion -20 V) sont représentés.....	77
figure III-23 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour deux références possédant une épaisseur différente. L'épaisseur mesurée permet de vérifier l'épaisseur d'oxyde théorique. La conductance nous informe sur les pertes diélectriques propres à l'oxyde.....	77

---

## Table des figures

---

figure III-24 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions d'une jonction MOS organique (40 nm de pentacène). Le trait continu est la mesure de la jonction « référence ».	78
figure III-25 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la tension pour différentes fréquences d'une jonction MOS organique (40 nm de pentacène).	79
figure III-26 : Représentation des trois comportements différents en fonction de la gamme de fréquences.	80
figure IV-1 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions. Les trois gammes de fréquences seront décrites dans les sections correspondantes.	81
figure IV-2 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions. La contribution à basses fréquences est particulièrement visible sur cet échantillon de 40nm de pentacène fabriqué le 17-05-2011 n°3.	82
figure IV-3 : Conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions.	86
figure IV-4 : Evolution de l'amplitude $A_{ion}$ en fonction de la tension. L'amplitude diminue lorsque la jonction passe du régime de déplétion au régime d'accumulation.	86
figure IV-5 : Conductances surfaciques en fonction de la fréquence pour différentes tensions. A basses fréquences le décalage du maximum du pic de conductance vient occulter la contribution ionique.	87
figure IV-6 : Représentation des trois comportements différents en fonction de la gamme de fréquences.	88
figure IV-7 : Capacité et conductance en fonction de la fréquence avec des épaisseurs d'oxydes de silicium différentes.	88
figure IV-8 : Capacité et conductance mesurées en fonction de la fréquence pour deux différents oxydes. Les pointillés correspondent à la fonction Debye.	89
figure IV-9 : Représentation du schéma électrique équivalent (a) d'une jonction MIM et (b) d'une jonction MOS. La capacité du pentacène vient modifier la surface de l'oxyde et la relaxation diélectrique de l'ensemble.	90
figure IV-10 : Conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions. A hautes fréquences le décalage entre la mesure et le modèle est lié au potentiel électrostatique appliqué à la surface de l'oxyde.	91
figure IV-11 : Capacité et conductance mesurées en fonction de la fréquence pour deux différents oxydes.	91

---

figure IV-12 : Conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions. Les deux contributions identifiées dans les sections IV.1 et IV.2 sont représentées par des courbes pointillées. ....	92
figure IV-13 : Représentation de la réponse unique du pentacène. Les contributions basses et hautes fréquences ont été soustraites de la mesure.....	92
figure IV-14 : Les symboles présentent la réponse unique du pentacène. Les courbes présentent le modèle mathématique décrivant une réponse de type ColeCole ajustée aux données de la figure IV-13.....	93
figure IV-15 : Variation de la permittivité $\Delta\epsilon_{\text{organique}}$ et de la fréquence de relaxation $1/(2\pi\tau_{\text{organique}})$ en fonction de la tension en régime de déplétion de l'échantillon présenté sur la figure IV-1. Les droites représentent l'évolution linéaire de la fréquence de relaxation en fonction de la tension en déplétion.....	94
figure IV-16 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour les deux régimes de fonctionnement (a) régime d'accumulation, (b) régime de déplétion. Cette représentation permet de visualiser les différentes contributions dans les gammes de fréquences.....	96
figure IV-17 : Représentation de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions. ....	96
figure IV-18 : Représentation possible de chaque contribution sur une vue de coupe d'une jonction MOS. ....	97
figure V-1 : Représentation du schéma électrique équivalent de la mesure par spectroscopie d'admittance et du modèle proposé.....	99
figure V-2 : Organigramme représentant la routine d'extraction des paramètres pour chaque tension de polarisation. L'ajustement des paramètres spécifiques $F_{\text{organique}}$ (7) fait appel à un sous programme. ....	101
figure V-3 : Organigramme représentant le sous-programme d'extraction des paramètres spécifiques de la contribution « organique ». ....	103
figure V-4 : Représentation de la routine d'estimation des paramètres d'ajustements entre le modèle en courbe pointillés et la contribution organique représentée par les symboles (identiques à ceux présentés sur la figure IV-13).....	103
figure V-5 : Représentation de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions de l'échantillon composé de 40 nm de pentacène fabriqué le 17-05-2011 n°2. ....	104

---

---

figure V-6 : Représentation de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence pour différentes tensions de l'échantillon composé de 165 nm de pentacène. ....	104
figure V-7 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions d'une jonction MOS organique de 165nm de pentacène fabriquée le 12-06-2012. Le trait continu est la mesure de la jonction « référence ». ....	105
figure V-8 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour le régime d'accumulation et le régime de déplétion. Cette représentation permet de visualiser les différents modèles dans les gammes de fréquences.....	105
figure V-9 : Conductances surfaciques en fonction de la fréquence pour quatre polarisations et détails des modèles. (a) régime de déplétion. (b) et (c) régime intermédiaire (8 V et 2 V) (d) régime d'accumulation. Cette représentation permet de suivre les variations des contributions sur l'échantillon composé de 165 nm de pentacène. ....	107
figure V-10 : Représentation de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence et de la tension pour l'échantillon de 165 nm de pentacène fabriqué le 12-06-2012. ....	107
figure V-11 : Courbes de résidus de la conductance en régime d'accumulation de l'échantillon de 165 nm fabriqué le 12-06-2012. ....	108
figure V-12 : Représentation de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence et de la tension pour l'échantillon de 40 nm de pentacène fabriqué le 17-05-2011 n°2.....	108
figure V-13 : Courbes de résidus de la conductance en régime d'accumulation de l'échantillon de 40 nm fabriqué le 17-05-2011 n°2.....	109
figure V-14 : Capacités normalisées et conductances en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs de pentacène en régime d'accumulation ( $V_{dc} = +20$ V). L'épaisseur influence la fréquence de coupure de la jonction. ....	110
figure V-15 : Evolution des fréquences de relaxation des deux contributions intervenant dans la relaxation diélectrique du pentacène en fonction de l'épaisseur pour différentes tensions.....	111
figure V-16 : Evolution de la permittivité en fonction de l'épaisseur pour les deux contributions organiques (Debye et ColeCole) présentes dans le pentacène pour des tensions variant de -20 V à 10 V. ....	112
figure V-17 : Evolution de la permittivité en fonction de la tension pour les deux contributions organiques (Debye et ColeCole) présentes dans le pentacène pour des échantillons ayant une épaisseur de pentacène de 40 nm à 165 nm. L'évolution de ce paramètre semble liée aux régimes de fonctionnements de la jonction. ....	112

---

---

figure V-18 : Evolution de la fréquence de coupure en fonction de la température de recuit pour les deux contributions organiques (Debye et ColeCole) présentes dans le pentacène. ....	113
figure V-19 : Evolution des permittivités en fonction de la température de recuit pour les deux contributions organiques (Debye et ColeCole) présentes dans le pentacène pour différentes tensions.....	114
figure V-20 : Variation attendue du comportement électrostatique d'une jonction MOS organique pour $S=3.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ , $t_{\text{ox}} = 77 \text{ nm}$ , $t_{\text{pentacene}} = 40 \text{ nm}$ , $\epsilon_{\infty_{\text{oxyde}}} = 3.9$ , $\epsilon_{\infty_{\text{pentacene}}} = 3.5$ . ....	115
figure V-21 : $C_{\infty}(V)$ extrait en fonction de la polarisation pour les échantillons composés d'épaisseurs allant de 40 nm à 165 nm. Les droites en pointillés correspondent aux capacités de déplétion calculées à partir des équations données dans la section II.3.2. ....	115
figure V-22 : Capacités extraites en fonction de la polarisation pour les échantillons ayant subit un recuit post dépôt de 20°C à 100°C. Les droites en pointillés correspondent aux capacités de déplétion calculées à partir des équations données dans la section II.3.2. ....	116
figure V-23 : $C_{\infty}(V)$ extrait en fonction de la polarisation pour un échantillon d'une épaisseur de pentacène de 65 nm fabriqué le 25-07-2012 n°2.....	117
figure V-24 : Capacités résultantes des charges présentes dans le pentacène en fonction de la polarisation pour les échantillons composés d'épaisseurs allant de 40 nm à 165 nm de pentacène.....	117
figure V-25 : Capacités résultantes des charges présentes en fonction de la polarisation pour les échantillons ayant subit un recuit post dépôt de 20 °C à 100 °C.....	118
figure V-26 : Capacité et conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tension sur un échantillon Si/SiO <sub>2</sub> /P3HT (20nm)/Au. Le trait plein correspond à la mesure de la jonction « référence ». ....	119
figure V-27 : Mesure de la capacité et de la conductance surfacique en fonction de la fréquence pour différentes tensions sur un échantillon Si/SiO <sub>2</sub> /P3HT (20nm)/Au.....	120
figure V-28 : Conductances surfaciques en fonction de la fréquence pour trois polarisations (a) en régime d'accumulation, (b) en régime intermédiaire (5V), (c) en régime de déplétion. Cette représentation permet de suivre en détail les variations des contributions. ....	120
figure V-29 : Evolution de la fréquence de relaxation des deux contributions organiques (Debye et ColeCole) en fonction de la tension pour l'échantillon composé de P3HT. ....	121
figure V-30 : Evolution de la permittivité des deux contributions organiques (Debye et ColeCole) en fonction de la tension pour l'échantillon composé de P3HT. ....	122

---

## Table des figures

---

figure V-31 : $C_{\infty}$ extrait en fonction de la polarisation pour l'échantillon composé de 20 nm de P3HT. ....	123
figure V-32 : Capacité relative aux charges présentes en fonction de la polarisation pour l'échantillon composé de 20 nm de P3HT.....	123
figure V-33 : Structure cristalline du (a) pentacène ( $C_{22}H_{14}$ ) et des deux espèces oxydées : (b) le pentacenequinone ( $C_{22}H_{12}O_2$ ) et (c) le pentacenetetrone ( $C_{22}H_{10}O_4$ ) [Kafer2008].....	126

## Table des tableaux

tableau I-1: Historique de l'efficacité de conversion photovoltaïque de différentes technologies obtenues en laboratoire d'après National Renewable Energy Laboratory. ....	7
tableau I-2: Exemples de procédés d'impressions ayant un attrait industriel.....	10
tableau I-3 : Comparaison des propriétés entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques.....	32
tableau II-1 : Description des performances des appareillages. ....	39
tableau II-2: Récapitulatif des permittivités extraites à partir de la relaxation diélectrique.....	59
tableau III-1 : Récapitulatif des échantillons mesurés à l'AFM. Plusieurs épaisseurs et recuits ont été caractérisés. ....	66
tableau III-2: Récapitulatif des paramètres mesurés de l'échantillon présenté sur la figure III-14.....	70
tableau IV-1 : Valeurs des paramètres utilisés pour décrire le comportement des différents oxydes présentés figure IV-8.....	89
tableau IV-2 : Valeurs des paramètres utilisés pour décrire le comportement de la réponse diélectrique du pentacène. ....	94
tableau V-1:Description détaillée des différents paramètres d'ajustement utilisés afin de décrire le comportement diélectrique d'une jonction MOS organique. ....	109





# MESURE PAR SPECTROSCOPIE D'ADMITTANCE DE JONCTIONS METAL/OXYDE/SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE/METAL: ANALYSE DE LA REPOSE DIELECTRIQUE DU PENTACENE

Romuald LEDRU

## Résumé :

Les transistors organiques sont la base de nombreuses applications de l'électronique organique mais leur rendement électrique ainsi que leur stabilité dans le temps sont encore des verrous technologiques devant être levés. De plus, le phénomène de transport de charges dans ces dispositifs reste une notion encore à l'étude même si différents modèles sont utilisés afin d'expliquer l'effet de champ des transistors organiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit cette étude portant sur la caractérisation par spectroscopie d'admittance de jonctions Métal/oxyde/semi conducteur organique/métal. Elle a pour but d'analyser le comportement électrostatique du semi conducteur organique.

Les mesures de spectroscopie d'admittance ont été réalisées sur une large bande de fréquence (0.1Hz à 1Mhz) dans laquelle les pertes diélectriques mesurées peuvent être associées à des phénomènes d'orientation (oscillation) de dipôles présents dans la structure.

Les réponses en fréquences montrent trois types de comportements dynamiques. A basses fréquences, nous avons observé une diffusion ionique, liée au déplacement d'ions  $H^+$  à travers la structure. A hautes fréquences, la réponse est due aux imperfections de l'oxyde. Enfin, aux fréquences intermédiaires, la réponse du semi-conducteur organique est identifiée et attribuée à des dipôles permanents. A partir de ces différentes réponses, un modèle analytique est établi et permet de décrire l'ensemble des réponses dynamiques. Le comportement du semi-conducteur est décrit par la somme d'une fonction de type Debye et de type Cole-Cole. L'analyse des paramètres de ce modèle a permis de mettre en évidence l'influence des dipôles permanents sur la permittivité du film de semi-conducteur organique. Enfin, ce modèle a été validé sur différents échantillons à base de pentacène et a été ensuite appliqué au Poly-3-hexylthiophène.

**Mots clés :** Spectroscopie d'admittance, relaxation diélectrique, pentacène, P3HT, électrostatique, jonction MOS

## Abstract:

Organic transistors are vital in many applications of organic electronics but their electrical performances and time stability are the main technological limitations to ensure a reliable technology. Moreover, even if different models are commonly used to explain the field effect in organic transistors, the charge transport phenomenon is not clearly understood. In this context, this thesis presents characterization of metal / oxide / organic semiconductor / metal junctions by admittance spectroscopy in purpose to analyze the electrostatic behavior of thin organic semiconductor film.

The admittance spectroscopy measurements were performed on a wide frequency range (0.1Hz to 1MHz) in which the measured dielectric losses may be associated with the orientation phenomena (as oscillation) of dipoles present in the structure.

The frequency responses show three dynamic behaviors. At low frequencies (<10Hz), we observed an ionic diffusion, which is related to the ions movement of  $H^+$  through the structure. At high frequencies, (>10kHz) the response is attributed to defects located into the oxide. Finally, at intermediate frequencies, the organic semiconductor response is identified and assigned to the permanent dipoles into the organic film. From these responses, an analytical model is developed and used to describe the dynamic responses. The semiconductor behavior is described by the sum of a Debye and Cole-Cole function type. The analysis of the model parameters has highlighted the influence of permanent dipoles on the organic semiconductor permittivity variation. Finally, this model has been agreed to different samples based on pentacene and was applied to the Poly-3-hexylthiophene.

**Key words :** admittance spectroscopy, dielectric relaxation, pentacène, P3HT, electrostatic, MOS junction