

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOD MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET DE L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présentée par :

Mme BOUGHIAS Ouiza Ep. BOUGHIAS

Sujet :

**Étude et contribution à la réalisation d'un transistor
organique à base des nanoparticules enfoncées dans
une matrice d'un polymère**

Soutenue le 17/12/2018

devant le jury composé de :

M. Rezki ZIANI	Professeur	UMMTO	Président
M. Med Said BELKAID	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M. Bernard RATIER	Professeur	XLIM, Université de Limoges	Examinateur
M. Smail BERRAH	Professeur	UAM Béjaia	Examinateur
M. Djamel DJOUADI	Professeur	UAM Béjaia	Examinateur
M ^{elle} Djedjiga HATEM	M.C.A	UMMTO	Examinatrice

Avant Propos

Le présent travail a été réalisé entre le Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou et le Laboratoire XLIM-CNRS du département MINACOM, Groupe Optoélectronique plastique de l'Université de Limoges. L'élaboration et les caractérisations des transistors organiques à effet de champ en couches minces (OTFTs) ont été réalisées au Laboratoire XLIM-CNRS.

Je tiens à remercier Monsieur Mohammed.Said. BELKAID, professeur à l'Université Mouloud MAMMARI, pour avoir encadré ce projet de thèse. Ces discussions et orientations scientifiques m'ont été d'une grande aide. Qu'il trouve ici mes plus vifs remerciements pour la confiance qu'il m'a accordée toutes ces longues années de thèse. Aussi, je le remercie pour les conseils humains pleins d'expérience et de sagesse qu'il m'a donnés tout au long de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Thierry TRIGAUD, professeur à l'Université de Limoges qui a été présent chaque fois que j'avais besoin d'aide et d'encouragement lors des stages que j'ai effectués au Laboratoire XLIM. Je le remercie aussi pour sa bonne humeur.

Je voudrais remercier aussi Monsieur Bernard RATIER, professeur à l'Université de Limoges, Responsable de l'équipe Optoélectronique plastique de m'avoir reçue au sein de son équipe.

Je voudrais remercier chaleureusement et exprimer ma reconnaissance à tous les membres du Jury qui ont bien voulu examiner mon travail de thèse: Monsieur Rezki ZIANI, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou en tant que président du jury et Messieurs Bernard RATIER, Professeur à l'Université de Limoges, Monsieur Smail BERRAH, Professeur à l'Université de Béjaia, Monsieur Djamel DJOUADI, Professeur à l'Université de

Béjaia et M^{elle} Djedjiga HATEM, Maître de Conférences à l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou.

J'exprime mes remerciements à Mr Said GUERMAH enseignant à l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou, département d'Automatique pour l'aide qu'il a apporté à ce travail. Je le remercie pour sa gentillesse et sa générosité.

Je remercie aussi Mr Rachid ZIRMI enseignant à l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou, département d'Electronique pour ces conseils, ces orientations et son aide.

Je remercie en particulier Monsieur Rabah MOKDAD, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ainsi que son épouse Ghania AIT ABDELMALEK pour leur aide précieux.

Je tiens à remercier Mme Kahina MENOUEUR née Lagha enseignante à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, département d'Electronique pour ces conseils, ces orientations et son amitié. Aussi, je voudrais remercier Mme Farida BELHOCINE née Nemmar enseignante à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, département d'Electronique pour son aide précieux et pour son amitié.

Mes remerciements concernent également les membres du Laboratoire LATAGE : F. BOUMEDINE, O. OURAHMOUN, B. ZOUAK, H. ALLEM, D. HOCINE, F. BOUARABA, O. BOUDIA, L. CHIBANE, M. MOUSSOUNI, G.BENSEBA, N. ZIANI, D. SALEM, A. SIDI SAID, H. AKSSOUM.

Sans oublier les membres du laboratoire XLIM de l'université de Limoges.

Dédicaces

A tous ceux et celles qui me sont chère(s)
*A mon fils **ABDELLAH**, je t'aime mon Ange*

SOMMAIRE

Introduction Générale

Chapitre 1 : Etat de l'art des matériaux organiques (structures et propriétés physiques des polymères conjugués semi-conducteurs, conducteurs et isolants)

1. Introduction	3
2. Caractère semi-conducteur des matériaux organiques	3
3. Définition d'un polymère	7
3.1. Polymère semi-conducteur	7
3.1.1. Structure chimique	7
3.1.2. Structure électronique.....	9
4. Différences entre les semi-conducteurs minéraux et organiques	11
4.1. Définition d'un OTFTs.....	12
5. Isolants de grille d'un transistor organique	13
5.1. poly(4, vinyl phénol) (PVP)	14
5.2. poly(méthylméthacrylate) (PMMA).....	14
6. polymères et petites molécules.....	14
7. l'oxyde de Zinc (ZnO).....	15
8. Percolation.....	17
9. Conclusion.....	17

Chapitre 2 : Techniques de dépôts et méthodes de caractérisations expérimentales des matériaux organiques

1. Techniques de dépôts des matériaux organiques	18
1.1. Spin coating.....	18
1.2. Evaporation sous-vide	20
1.3. Pulvérisation par faisceau d'ions (IBS)	21
2. Techniques de caractérisations des couches minces des matériaux organiques et inorganiques	
2.1. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes	22
2.2. Microscope à force atomique (AFM)	24
2.3. Mesure des épaisseurs	25
2.4. Spectroscopie d'impédance.....	26

Chapitre 3 : Etapes de réalisation d'un transistor organique à effet de champ en couches minces avec : le Pentacene et le Poly(3-hexythiophène) comme couche active

1. Introduction	30
2. Différentes structures des transistors organiques	30
2.1. Structure Bottom Gate Top Contact (BGTC).....	30

2.2.	Structure Bottom Gate Bottom Contact (BGBC)	31
2.3.	Structure Top Gate Top Contact (TGTC)	31
2.4.	Structure Top Gate Bottom Contact (TGBC)	32
3.	Choix de la structure pour les transistors organiques	33
4.	Elaboration des transistors organiques à effet de champ de type BGTC avec le PMMA isolant de grille et le Pentacene couche active	34
4.1.	Grille métallique	35
4.1.1.	Caractéristiques électriques et optiques de l'ITO	36
	- Propriétés électriques	37
	- Propriétés optiques	38
4.2.	Différentes étapes de la gravure de l'ITO	39
4.3.	Dépôt de l'isolant de grille le PMMA	41
4.4.	Dépôt de la couche active le Pentacène	41
4.5.	Dépôt des électrodes métalliques	42
5.	Caractérisation des transistors organiques à effet de champ	43
6.	Régime de fonctionnement d'un transistor organique	47
7.	Comparaison entre deux séries de transistors organiques et inorganiques	48
7.1.	Caractéristiques de transfert et de sortie pour la technologie de silicium avec couche active le Pentacène	50
7.2.	Paramètres essentiels d'un OFET	53
7.2.1.	Mobilité	53
7.2.2.	Tension de seuil	54
7.2.3.	Rapport Ion/Ioff	54
8.	Transistors organiques à effet de champ avec le PVP isolant de grille	54
Partie 1 : Elaboration des transistors organiques à effet de champ avec le P3HT couche active		
1.	Avec le PMMA isolant de grille	57
2.	Avec le PVP isolant de grille	60
3.	Avec le PVA isolant de grille	63
3.1.	Choix du solvant et de la concentration	63
3.2.	L'effet de l'isolant de grille PVA sur les caractéristiques d'un transistor organique	64
3.3.	Choix de l'Argent comme électrode métallique	67
Partie 2 : Transistors organiques avec une couche active d'un mélange de P3HT :PCBM		
1.	Dépôt de la couche isolante à la tournette	70
2.	Dépôt de la couche active P3HT :PCBM à la tournette	70
Chapitre 4 : Etude et réalisation des transistors organiques à effet de champ avec de nanoparticules de ZnO insérées dans une matrice d'un polymère : le poly (4 -vinyl phénol) (PVP		

1. Introduction	72
2. Structure électronique Métal-Semiconducteur-Métal	73
3. Transistor organique à effet de champ de type top contact.....	75
3.1.1. Traitement des nanoparticules de ZnO.....	76
3.1.2. Influence des nanoparticules de ZnO sur les caractéristiques électriques d'un transistor organique	77
3.2.L'effet des nanoparticules sur le courant de Drain.....	82
4. Morphologie des surfaces des polymères isolants et semiconducteurs.....	87
4.1.1. Etats d'interfaces	89
5. Transistors organiques à couches minces à base de nanoparticules de ZnO	91
5.1.1. Préparation de la couche isolante de polymère PVP.....	91
5.1.2. Rugosité des différentes surfaces des films de l'isolant de grille PVP :ZnO.....	92
6. Conclusion.....	96
Conclusion générale	97

Introduction générale

Introduction Générale

Les travaux sur les premiers transistors organiques datent des années 80 et, depuis, leurs performances n'ont cessé d'être améliorées. La faible conductivité des semi-conducteurs organiques ne peut rivaliser avec celle des transistors à effet de champ à base des semi-conducteurs minéraux monocristallins pour les applications qui demandent de grandes vitesses de commutations [1]. Cependant, pour de nombreuses applications, avec l'amélioration de leurs propriétés, les matériaux organiques peuvent être une alternative aux matériaux inorganiques dans la conception et la réalisation de composants électroniques et notamment des transistors à effet de champ.

Les composants organiques présentent l'avantage d'être plus légers et moins coûteux que les composants à base du Silicium.

Le développement de l'électronique organique est associé à l'étude et au développement des transistors organiques à effet de champ, des diodes électroluminescentes organiques, et des cellules solaires organiques [2]. Récemment, des composites à base de nanoparticules inorganiques insérées dans une matrice d'un polymère isolant ont attiré l'attention en tant que matériaux prometteurs pour les transistors à effet de champ organiques (OFETs). Selon les propriétés souhaitées, les nanoparticules sont mélangées soit avec la couche active [3] ou bien avec la couche isolante du polymère [4,5] d'un transistor à effet de champ. Un avantage important de films composites réside dans leur fonctionnalité supérieure et de la stabilité électrique en comparaison avec des analogues de polymères.

Dans le cas des OFETs le choix de l'isolant de grille est crucial car ses propriétés diélectriques ont une influence fondamentale sur les caractéristiques électriques des transistors tels qu'il est démontré par diverses études consacrées à la caractérisation des OFETs [6-9]. Les matériaux isolants doivent avoir une résistivité élevée pour empêcher le courant de fuite entre la grille métallique et le canal semi-conducteur, de même qu'ils nécessitent une constante diélectrique élevée pour avoir assez de capacité pour le flux du canal de conduction [10]. Cette capacité peut être augmentée en réduisant l'épaisseur de l'isolant mais en général elle induit un fort courant de fuite. C'est dans cette thématique que rentre notre travail.

L'objectif de notre thèse est d'améliorer les performances électriques et physiques des transistors organiques en couches minces que nous avons réalisés.

Nous nous sommes intéressés principalement à l'augmentation de la permittivité diélectrique des polymères isolants utilisés dans leurs structures de type top contact. Nous avons réalisé des transistors organiques à base du polymère isolant PVP. Sa faible permittivité diélectrique relative ($\epsilon_r = 3.6$) limite les performances des transistors organiques. Pour augmenter cette permittivité nous avons inséré des nanoparticules de ZnO dans la matrice du polymère de manière contrôlée.

La démarche suivie dans notre travail est scindée en quatre phases distinctes. La première phase traite de l'étude bibliographique des différents types de matériaux organiques. Nous avons développé et étudié les propriétés physiques et électriques de ces matériaux organiques. La deuxième phase traite les différentes techniques de dépôts ainsi que les méthodes de caractérisations expérimentales des matériaux organiques. La troisième phase consiste à détailler les différentes étapes que nous avons suivi pour élaborer des transistors organiques à effet de champ en couches minces. Ces réalisations sont faites en utilisant différents polymères semi-conducteurs tels que le pentacène (Pn) et le poly (3-hexythiophène) (P3HT) ainsi que différents polymères isolants comme le polyméthylmetacrylate (PMMA), le poly (4, vinyl phénol) (PVP) et le polyvinyl alcool (PVA). Ceci s'inscrit dans le but d'améliorer les caractéristiques de transfert et de sortie en mode continu du transistor.

La phase finale de notre travail est consacrée au quatrième et dernier chapitre qui consiste à réaliser des transistors organiques à effet de champ de type Top Contact (TC) dont l'isolant est un mélange du PVP et de nanoparticules de ZnO. Nous avons aussi étudié l'effet de la concentration des particules de ZnO dans la matrice du PVP sur les caractéristiques électriques du transistor à savoir $I_{DS}=f(V_{DS})$ (caractéristiques de sortie) et $I_{DS}=f(V_{GS})$ (caractéristique de transfert).

Chapitre I

Etat de l'art des matériaux
organiques (structures et
propriétés physiques des
polymères semiconducteurs
et isolants)

1. Introduction

Les polymères, appelés aussi « matières plastiques », sont très utiles dans notre vie pratique. Ils sont utilisés dans différents domaines et objets à commencer par des objets les plus banals jusqu'à des applications les plus sophistiquées. Ils sont aussi utilisés dans les produits d'hygiène et alimentaire. Ils sont rencontrés dans les appareils électroménagers, matériaux de constructions dans les emballages, les pneus, en peintures, les fibres textiles, les produits d'hygiène, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, les équipements électriques, les circuits électroniques, les colles, les matelas-mousses,...

Les polymères, à la différence des métaux étaient utilisés comme isolants dans différents domaines. Ils sont isolants car ils ne conduisent pas un courant électrique.

A la fin de l'année 1970, des chercheurs ont montré qu'après des modifications, ces isolants deviennent conducteurs d'électricité. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit présenter une alternance de liaison simple (type σ) et liaison double (type $\sigma + \pi$) entre les atomes de carbone. Ces liaisons peuvent assurer différentes fonctions :

- a) la liaison σ permet le maintien de la cohérence de la structure.
- b) la liaison π permet la délocalisation des électrons sur la macromolécule.

La simple liaison (0.154 nm) est plus grande que la double liaison (0.134 nm). Dans la configuration électronique d'un polymère conjugué, les états électroniques espérés sont étendus, leurs conductivité est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-7} S.cm⁻¹ [11].

2. Caractère semi-conducteur des matériaux organiques

Le principal constituant des semi-conducteurs organiques est l'atome de carbone. C'est la nature des liaisons entre les atomes de carbone qui leurs confère un caractère semi-conducteur [11]. La configuration électronique d'un atome de carbone est : $1s^2 2s^2 2p^2$. L'orbitale atomique 2p possède trois orbitales ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), les deux premières contiennent chacune un électron et la troisième n'est pas occupée par un électron. Cette orbitale atomique peut se combiner avec d'autres atomes pour réaliser une liaison covalente. Ces

nouvelles orbitales sont appelées orbitales hybridées. La fonction d'onde d'électrons donne trois types d'hybridations : sp^3 , sp^2 et sp [12].

L'hybridation sp^3 est une liaison simple (C-C), dite covalente. Ces liaisons formées sont des liaisons σ . Elles sont très stables et assurent la cohésion du squelette de la molécule. Les matériaux qui ont des liaisons σ prépondérantes sont considérés comme isolants car aucun déplacement de charges n'est possible [13]. L'hybridation de type sp^2 s'obtient avec deux atomes de carbone en liaison, pour former une double liaison (C=C), il s'agit d'une combinaison de l'électron de l'orbitale $2s^1$ et deux électrons p des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ conduisant à trois orbitales hybrides sp^2 . Cette liaison possède toujours quatre électrons de valence mais seulement trois voisins. Par conséquent, les électrons de valence de ce type de carbone appelé électrons π , appartiennent à l'orbitale p_z située perpendiculairement aux orbitales sp . Le recouvrement de deux orbitales atomiques p_z de carbones voisins forme une orbitale moléculaire appelé orbitale π . La Figure 1 représente l'origine de la double liaison du carbone et l'hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales dégénérées sp^2 .

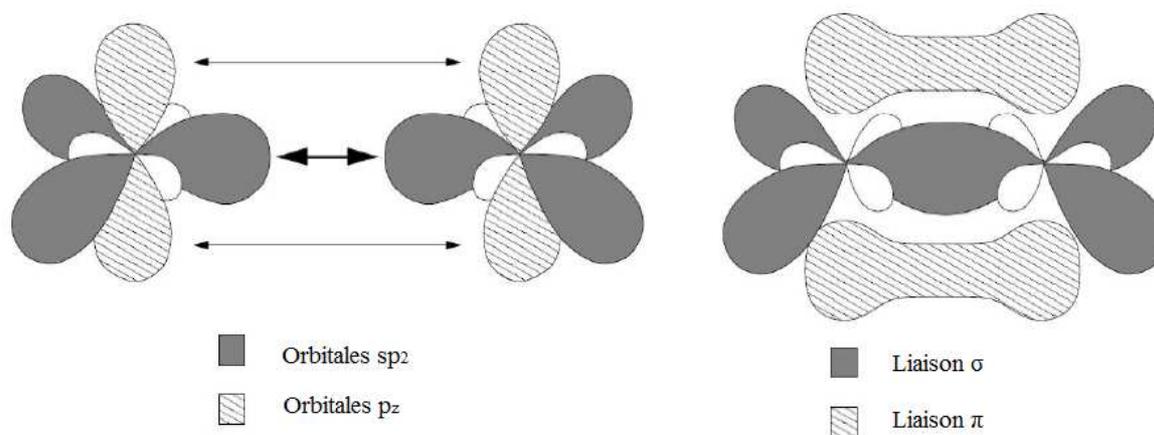


Fig.1. Origine de la double liaison du carbone et l'hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales dégénérées sp^2 [13].

Si deux atomes voisins ont une orbitale p_z (par exemple : benzène, anthracène), un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne et les électrons peuvent se déplacer d'un atome à un autre. Le caractère semi-conducteur ou conducteur d'un matériau organique est lié de manière intrinsèque à la présence d'un système conjugué alternant la présence de liaison simple et double entre atomes de carbone (le carbone est triplement lié ($C \equiv C$)).

Deux orbitales atomiques (OA) se regroupent pour former une orbitale moléculaire (OM). L'orbitale π liante étant la plus stable, elle est caractérisée par une forte énergie d'extraction des électrons, appelée potentiel d'ionisation. Cette OM correspond au niveau HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée ou Highest Occupied Molecular Orbital). Le gain en énergie lorsqu'une molécule neutre absorbe un électron dans l'orbitale π^* anti-liante est appelé affinité électronique. Cette orbitale moléculaire la plus basse inoccupée LUMO (ou Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Pour faire passer un électron de la HOMO vers la LUMO, il est nécessaire d'apporter une énergie supérieure au gap correspondant à la différence d'énergie entre ces deux niveaux (voir Figure 2).

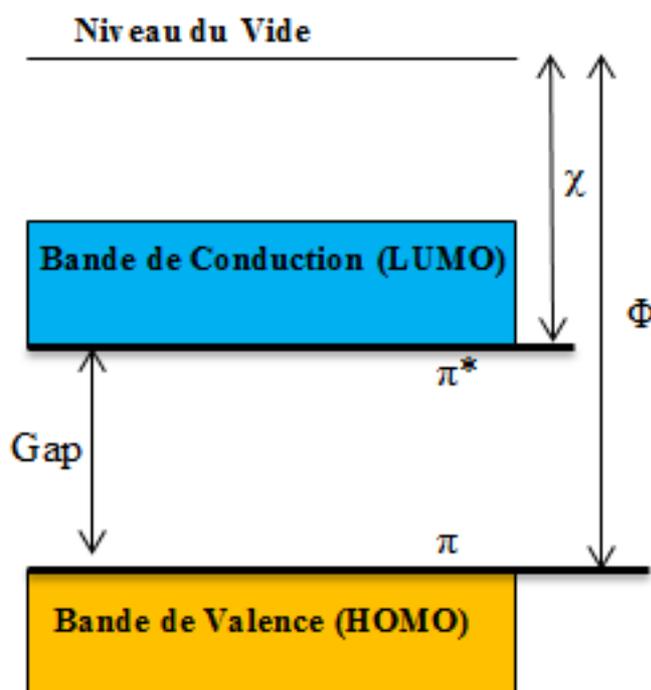


Fig. 2. Structure énergétique d'un semi-conducteur avec χ : affinité électronique et Φ : potentiel d'ionisation.

Nous pouvons augmenter la valeur de la conductivité d'un polymère conjugué d'une dizaine d'ordres de grandeur à l'aide d'un dopage approprié. Les polymères conjugués peuvent se trouver sous deux états physiques : l'état dopé et l'état non dopé. Un polymère conjugué non dopé est équivalent à un semi-conducteur intrinsèque. Un polymère conjugué dopé voit sa conductivité devenir élevée. Ils peuvent présenter une conductivité proche de celle des métaux conventionnels (10^5 S.cm^{-1} pour les meilleurs polymères conducteurs) [14].

La Figure 3 montre l'ordre de grandeur de la conductivité des principaux polymères conjugués à l'état neutre et dopé.

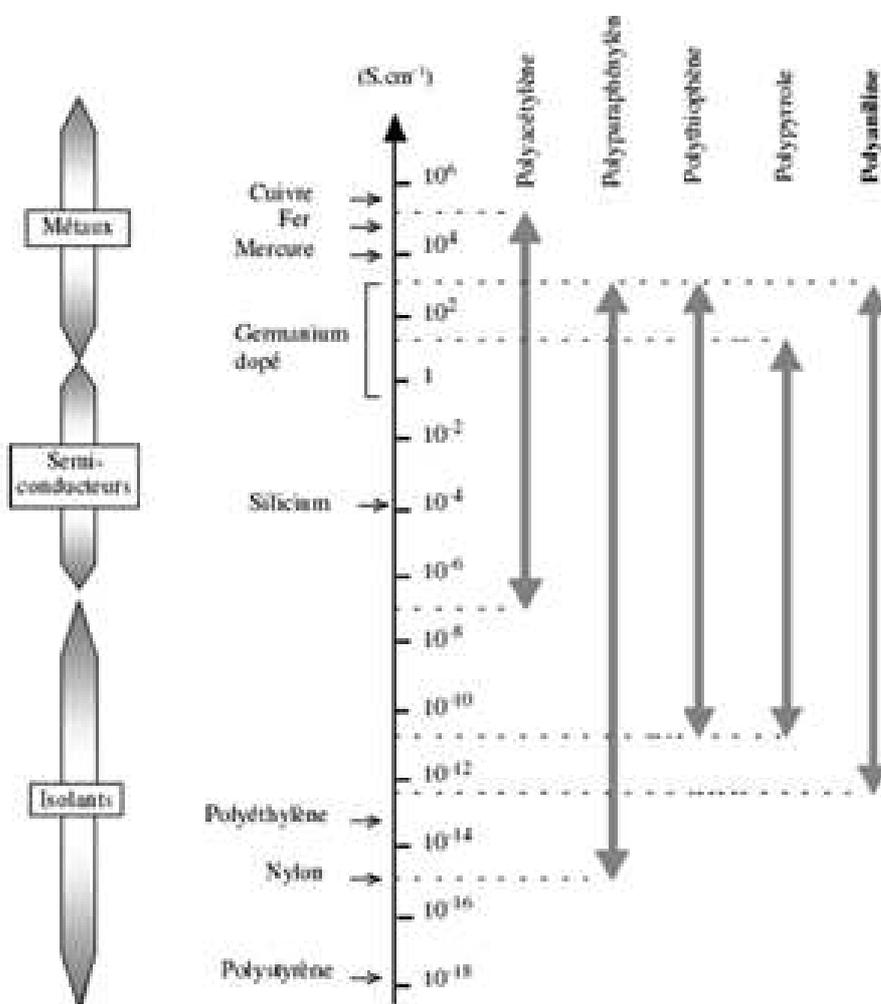


Fig. 3. Structures des polymères conjugués et ordre de grandeur de la conductivité des matériaux organiques et inorganiques [15].

3. Définition d'un polymère

Un polymère se compose de molécules en forme de chaînes longues dont la structure chimique peut varier dans une large mesure. Leurs propriétés physiques dépendent de plusieurs paramètres tels que : la masse, la température ainsi que l'organisation à l'échelle microscopique (structures).

3. 1. Polymères semi-conducteurs

3.1.1 Structure Chimique

Nous pouvons classer les polymères conjugués selon leurs structures chimiques en cinq familles. La Figure 4 et le Tableau 1 montrent les principales familles de polymères conjugués.

<i>Famille de polymère</i>	<i>Exemple</i>
Polyénique	Poly (acétylène) (PA)
Aromatique	Poly (para-phénylène) (PPP)
Aromatique hétérocyclique	Poly (thiophène) (PT) Poly (3-alkylthiophène) (P3AT) Poly (pyrrole)(PPy)
Aromatique hétéroatome	Poly (para-sulfure de phénylène) (PPS) Poly (anilline) (PANI)
Mixte	Poly(para-phénylènevinylène) (PPV) Poly(para-thiénylènevinylène) (PTV)

Tableau 1. Famille de polymères conjugués

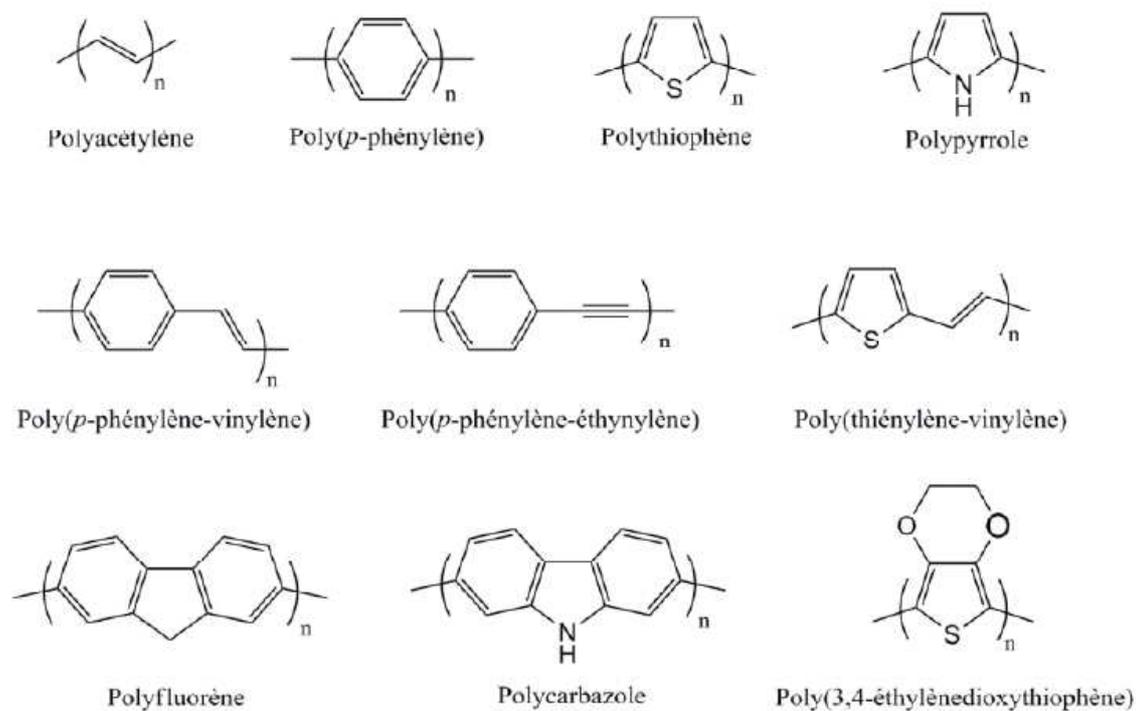


Fig.4. Structures chimiques des principales familles de polymères semi-conducteurs [16].

Nous allons nous intéresser dans cette étude à quelques polymères semi-conducteurs tels que : le pentacène (Pn), le poly(3,hexythiophène) communément appelé P3HT. Ces polymères semi-conducteurs définissent la couche active du transistor organique à effet de champ en couches minces (OTFT : Organic Thin Film Transistors). Aussi, d'autres matériaux polymères isolants seront étudiés pour voir leurs influences sur les caractéristiques électriques et physiques de ce composant.

La caractérisation d'un polymère conjugué est difficile à cause de la liaison π . Cette liaison π conjuguée est non soluble dans les solvants organiques. La solution à ce problème est de greffer au polymère des groupements latéraux flexibles à la chaîne principale rigide. Cette modification rend les polymères solubles et elle leur confère des propriétés électroniques et optiques intéressantes. Ainsi, leurs caractérisations et leurs mises en œuvre deviennent possibles et faciles. Le greffage se fait par la polymérisation, elle consiste en l'ouverture de la double liaison du monomère.

3.1.2 Structure électronique

Les niveaux orbitaux moléculaires d'une macromolécule dépendent de la longueur effective de conjugaison, c'est-à-dire du nombre de répétitions n du monomère (unité de répétition de base). Lorsque n est infini c'est-à-dire une chaîne très grande, il est impossible de distinguer les niveaux d'énergies. Nous passons d'une suite à niveaux discrets à une situation où les niveaux sont regroupés en deux bandes. Ils constituent un quasi continuum :

1) la bande de valence (BV) qui regroupe les états HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals), elle est pleine à une température nulle.

2) la bande de conduction (BC) qui regroupe les états LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals), elle est vide à une température nulle.

La Figure 5 montre la variation des niveaux d'énergie HOMO et LUMO en fonction du nombre de répétitions (n) :

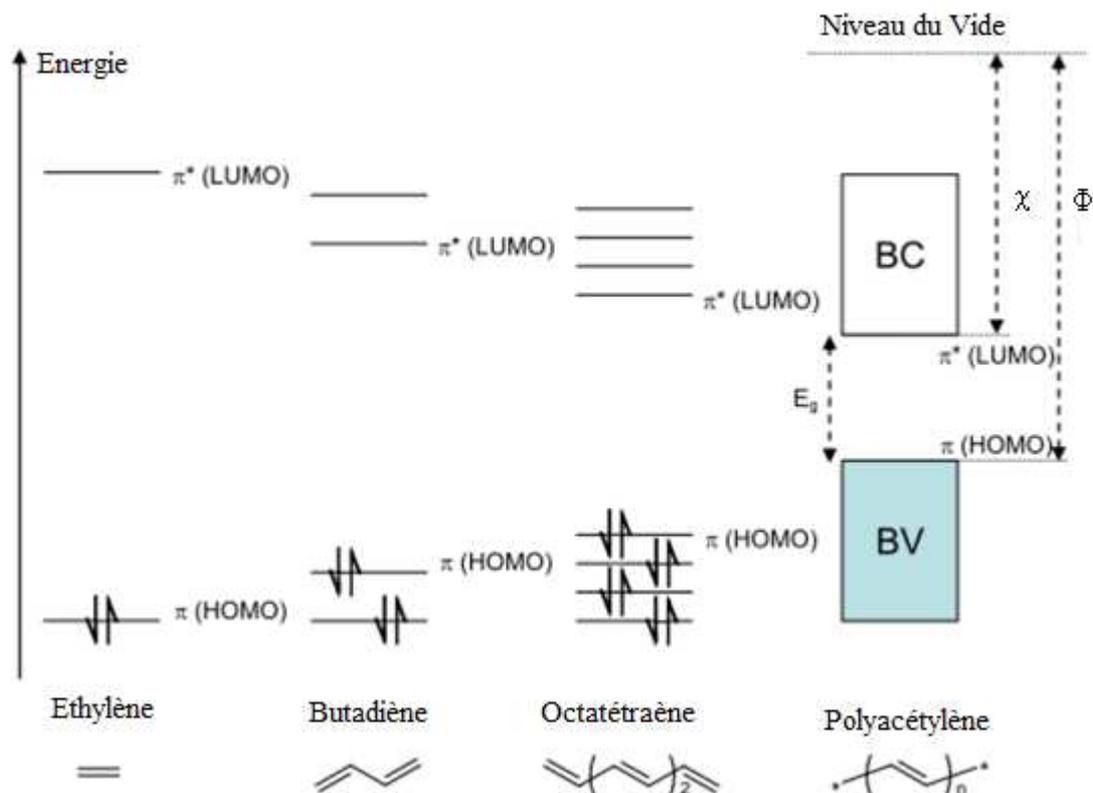


Fig. 5. Variation des niveaux d'énergie HOMO et LUMO avec le nombre de répétition. E_g : énergie de la bande interdite, χ : affinité électronique, Φ : potentiel d'ionisation.

La distance qui sépare la bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC) est appelée bande interdite ou gap (E_g). Elle est caractérisée par sa largeur, il n'y a pas de niveau permis dans cette bande ; elle peut être aussi déterminée par la différence entre le potentiel d'ionisation (Φ) et l'affinité électronique (χ). Rappelons que l'énergie d'ionisation est l'énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO vers le niveau du vide, par contre l'affinité électronique représente l'énergie nécessaire pour accepter un électron dans le plus bas état LUMO.

Le mécanisme de la conductivité électronique dans les polymères conjugués nécessite la création de porteurs de charge libres. C'est-à-dire que le polymère doit être dopé, Le dopage se fait par oxydation pour extraire des électrons ou par réduction pour ajouter des électrons, car la conductivité peut se faire avec des trous ou des électrons. Au niveau moléculaire, ceci se fait soit par éjection des électrons des plus hauts niveaux électroniques occupés de la molécule (HOMO), soit par capture d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés (LUMO). Ces trous ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure ou de la géométrie de la molécule donc la modification des propriétés électroniques (conductivité) et optique (couleur) des polymères. Les polymères conjugués dans leurs états non dopés (semi-conducteur) sont utilisés comme couches actives pour réaliser des transistors organiques en couches minces (OTFT) [17-18], des diodes électroluminescents (OLED ou PLED) [19-20], des cellules solaires [21], des composants optoélectroniques [22-23] et d'autres des dispositifs électroniques [24]. Il est, de ce fait, nécessaire de comprendre les propriétés physiques des matériaux polymères.

Le gap des polymères conjugués se situe entre celui des semi-conducteurs et celui des isolants. Par contre ceux modifiés pour obtenir de faibles gaps possèdent un gap de quelques eV. Le gap des polymères conjugués les plus étudiés est donné au tableau 2.

<i>Polymères conjugués</i>	<i>Gap (eV)</i>
PPP	2.7
PPV	2.5 – 2.7
PPy	3.2
PANI-LEB	3.8
Trans-PA	1.4 – 1.5
PANI-EB	1.8 – 2.0
PT	2.0 – 2.1

Tableau 2. Gap des principales familles des polymères conjugués

4. Différence entre les semi-conducteurs minéraux et organiques

Les semi-conducteurs minéraux sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. A $T = 0$ K, il n'y a pas d'apport d'énergie qui permette aux électrons périphériques de quitter les états liés (ils sont dans la bande de valence). Ainsi la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide. Le semi-conducteur est donc isolant.

L'intervalle d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée gap. L'acquisition d'une énergie supérieure ou égale au gap ($T \neq 0$ K) du semi-conducteur par certains électrons, permet à ces derniers de se déplacer de la bande de valence vers la bande de conduction en dépassant le niveau de Fermi. Chaque électron laisse dans la bande de valence un déficit de charge. Ce manque d'électron est appelé trou.

Dans un semi-conducteur, il existe des porteurs de charges négatives qui sont les électrons et des porteurs de charges positives qui sont les trous. L'ensemble de ces porteurs de charges participent à la conduction du matériau, les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence.

Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, les électrons libres de la bande de conduction se déplacent dans le sens inverse du champ électrique. Dans la bande de valence, les trous ont tendance à se déplacer dans le même sens que le champ électrique. Le déplacement de ces porteurs de charges engendre un courant de conduction.

Le type de transport de charge dans les semi-conducteurs minéraux se fait de bande à bande. Le facteur limitant dans ce transport par bande est la diffusion des porteurs due aux vibrations thermiques du réseau (phonons). Comme le nombre de vibrations du réseau diminue en abaissant la température, la mobilité des porteurs de charges est plus importante quand les températures sont plus basses [25].

Comme les semi-conducteurs inorganiques, les semi-conducteurs organiques peuvent être dopés, c'est-à-dire qu'on peut y introduire des électrons en excès (dopage de type n) ou des trous (dopage de type p). Dans les semi-conducteurs inorganiques, cela se fait par implantation ionique, c'est-à-dire en ajoutant des ions dans le semi-conducteur. Ces ions peuvent être trivalents pour ajouter des trous ou pentavalents pour plus d'électrons, ce qui permet d'ajouter les porteurs de charge désirés. Cependant, cette technique est trop énergétique pour doper des films de semi-conducteurs organiques, ces derniers étant trop fragiles pour leur appliquer la même technique. La technique utilisée est d'exposer le film de semi-conducteur organique à une vapeur d'un oxydant ou d'un réducteur, ce qui aura comme effet d'arracher ou d'ajouter des électrons au film. Ces lacunes ou ces électrons supplémentaires permettent un transport de charges tout le long de la molécule qui devient ainsi conductrice d'électricité, qui est due aux liaisons de type π . Les semi-conducteurs très dopés comme la poly-aniline (Ormecon) et le PEDOT:PSS sont aussi appelés métaux organiques.

4.1 Définition d'un OFET

Un transistor organique (OFET) est un MOSFET en couches minces assez similaire au MOSFET en silicium amorphe. Il se caractérise par une électrode de grille isolée du reste du dispositif. Cependant, la faible densité de porteurs des semi-conducteurs organiques fait qu'un OFET fonctionne en accumulation et non en inversion. Le transport de charge a lieu dans les premières monocouches de la couche semi-conductrice, à l'interface avec le diélectrique de grille, il n'ya donc pas de zone de charge d'espace qui se crée dans le substrat pour isoler le canal de conduction du substrat.

Nous allons étudier les différents types de matériaux organiques qui sont : les semi-conducteurs et les isolants. Ces matériaux organiques présentent des avantages vis-à-vis des matériaux inorganiques. Ces matériaux seront utilisés à grande échelle pour les générations technologiques à venir. Ils sont flexibles, ils sont à bas coût, ils se déposent en grandes

surfaces. Nous allons décrire les matériaux organiques utilisés dans la réalisation des transistors organiques à effet de champ : avec comme couche active : le pentacène et le poly(3, hexothiophène) (P3HT).

5. Isolants de grille d'un transistor organique

Les polymères isolants de grille les plus utilisés pour la réalisation des transistors organiques en couches minces sont : le polyméthylméthacrylate (PMMA) [26], le polyvinylphénol (PVP) [27] et le polyvinylalcool (PVA) [28].

5.1. Poly (4, vinyl phénol) PVP

Le PVP est un polymère isolant transparent en couches minces dont la température de décomposition est voisine de 330°C. Il est soluble dans le TFH (tétra Hydro Furane), le dioxane et les alcools légers (méthanol, isopropanol, éthanol...). Nous avons utilisé l'isopropanol pour l'obtenir en solution. La formule chimique du PVP est représentée sur la Figure 6.

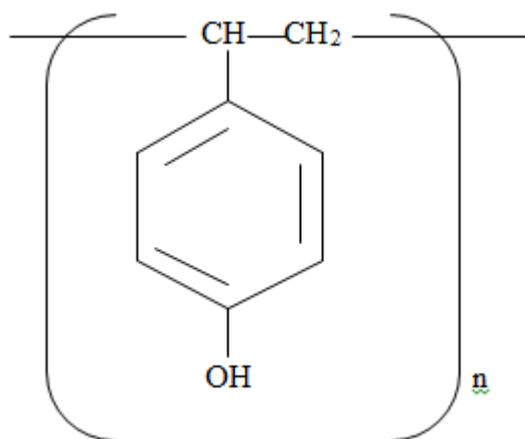


Fig. 6. Structure du PVP.

5.2. Poly (méthyl méthacrylate) ou PMMA

Le poly (méthacrylate de méthyle) est un thermoplastique transparent dont le monomère est le méthacrylate de méthyle. Ce polymère est plus connu sous ses noms

commerciaux de Plexiglas, Altuglas. Le PMMA a une résistivité élevée ($> 2.10^{15} \Omega.cm$), une faible constante diélectrique relative ($\epsilon_r = 2.6$ à 1 MHz, $\epsilon_r = 3.9$ à 60 Hz) [15] et une rugosité de l'ordre de 4 nm. Il possède une transparence dans le visible. La Figure 7 représente la structure chimique de PMMA.

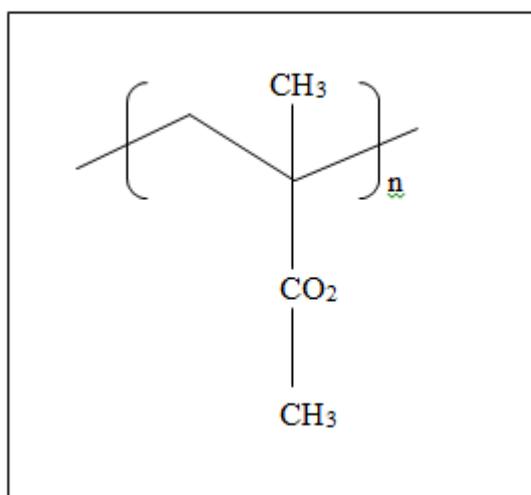


Fig. 7. Structure chimique du PMMA.

6. Polymères et petites molécules

Deux catégories de matériaux organiques sont distinguées : les polymères et les petites molécules (oligomères). Les petites molécules sont souvent déposées par évaporation thermique sous vide et les polymères sont déposés par la tournette. Ce n'est pas une règle générale. Nous pouvons trouver quelques polymères qui se déposent par évaporation sous vide et quelques petites molécules qui s'étalent à la tournette. Le dépôt des polymères par évaporation thermique conduit à leur subdivision en petites molécules [25]. La technique d'évaporation sous vide présente l'avantage de pouvoir donner des films de semi-conducteur organique minces relativement ordonnées améliorant les performances des composants. La Figure 8 représente les deux matériaux organiques rencontrés dans le domaine de l'électronique et l'optoélectronique organiques. Le pentacene est classé parmi les petites molécules et le P3HT : c'est un polymère. Ces deux types de matériaux sont utilisés comme couche active dans les composants électroniques organiques. La différence entre ces matériaux organiques se situe au niveau de la taille de la molécule. Un polymère est une macromolécule dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées

d'entités élémentaires, les monomères. Les petites molécules regroupent des oligomères qui ne sont constitués que de quelques monomères. Les petites molécules, sont les matériaux organiques les plus utilisés pour la réalisation des transistors en couches minces (OTFTs). Le pentacène ($C_{22}H_{14}$) possède des mobilités en trous supérieures à celle des polymères, il appartient à la famille des acènes. Cette molécule permet la formation de films minces polycristallins sur des surfaces lisses [29] et donne lieu à des caractérisations exceptionnelles dans les transistors en couches minces [30].

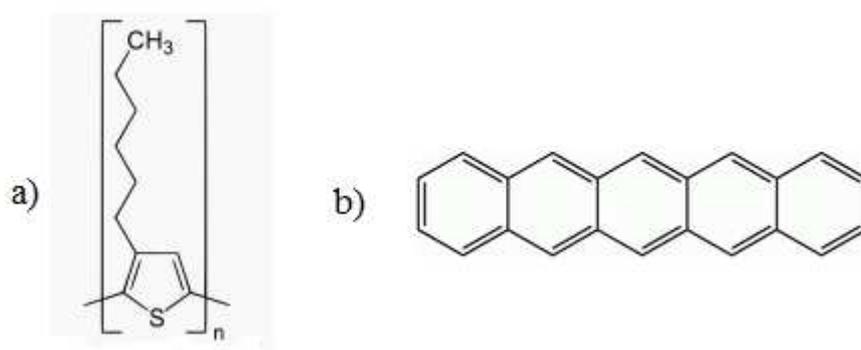


Fig. 8 Polymère et petite molécule

- a) P3HT (poly (3-hexythiophène)), semi-conducteur type P.
- b) Petite molécule, le pentacène avec cinq cycles de benzène, semi-conducteur type P.

Cette étude sera portée sur l'incorporation de nanoparticules de ZnO en volume dans la matrice d'un isolant polymère. Pour cette raison, nous allons donner quelques caractéristiques électriques de ce matériau inorganique.

7. L'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) possède de nombreuses propriétés physiques uniques : c'est un matériau très utilisé dans le domaine d'électronique et de photonique. Il présente une bande interdite large de $E_g = 3.37$ eV, une stabilité chimique élevée et de bonnes propriétés piézoélectriques. Il est également non-toxique et biocompatible. Par conséquent, le ZnO a attiré l'attention de nombreux chercheurs, en particulier pour ses applications potentielles, y compris les capteurs de gaz, les photo-détecteurs, les diodes électroluminescentes, les dispositifs piézo-électriques et l'électronique de spin [25]. En général, les polymères sont des

matériaux de grand intérêt en raison de leur faible coût, de leur traitement facile, de leur faible poids, de leur surface de haute qualité et de leur procédé de fabrication facile sur d'échantillons épais ou minces. Il possède également une bonne capacité de stockage électrique, des propriétés électriques et optiques dopants-dépendantes. En raison de ces caractéristiques remarquables, il a élaboré une attention particulière, il est utilisé pour le dépôt de couches minces de ZnO de haute qualité comme: le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), pulvérisation cathodique magnétron, la pyrolyse par pulvérisation et la méthode sol-gel. Parmi ces procédés, la technique sol-gel a acquis un intérêt mondial car elle offre plusieurs avantages, tels que l'homogénéité chimique élevée, une faible température de traitement, la possibilité de contrôler la taille et la morphologie des particules. Le but de ce travail est d'examiner l'effet du PVP sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO.

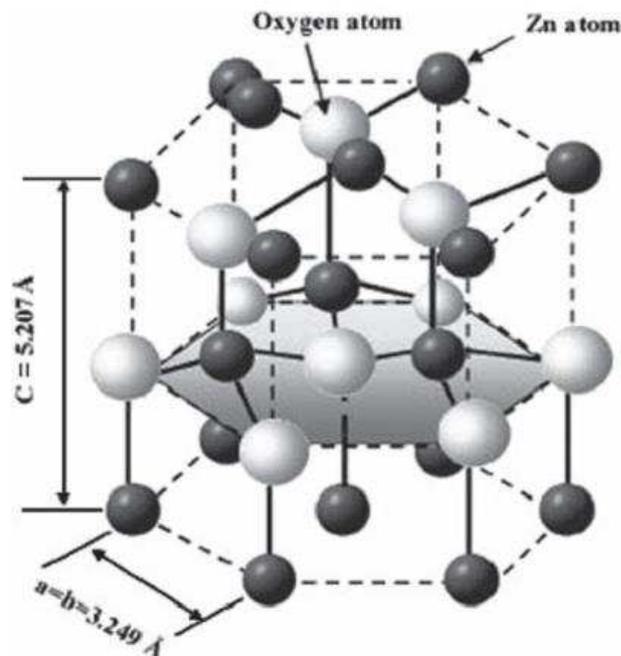


Fig. 9 Structure chimique de l'oxyde de Zinc (ZnO).

8. La percolation

Le terme percolation (du latin 'percolation', couler à travers) a été introduit en 1957 par les mathématiciens Broadbent et Hammersley [26] qui étudiaient le problème du passage d'un fluide dans un filtre partiellement obstrué.

Aujourd'hui, le terme de percolation est utilisé pour une grande variété de situations et fait appel à la notion de diffusion dans un système aléatoire partiellement connecté. L'eau qui s'écoule à travers le café dans un percolateur, la propagation des incendies de forêt ou encore l'extraction pétrolière dans les roches poreuses (percolation d'invasion) sont autant de phénomènes qui sont décrits par les lois de la percolation.

Les phénomènes de percolation suivent des lois du même type que celles utilisées pour les transitions de phase du second ordre. Ces phénomènes présentent la particularité d'évoluer très rapidement pour une certaine valeur du paramètre de contrôle : un exemple classique est celui de la transition entre états ferromagnétique et paramagnétique en fonction de la température. Un matériau ferromagnétique dont on augmente la température voit son aimantation M diminuer; à la température de Curie T_c , les propriétés de l'aimant sont brusquement modifiées : l'aimantation devient quasi nulle. Cette évolution suit une loi du type :

$$M \propto (T_c - T)^\beta \quad (1)$$

Ces phénomènes sont dits critiques pour caractériser le fait que leurs propriétés peuvent changer brusquement en réponse à une variation même très faible des conditions extérieures. Dans le cas de la transition de percolation le paramètre de contrôle est celui qui décrit la connectivité du réseau et sa valeur critique est appelée seuil de percolation. Les lois qui régissent l'évolution du système sont fonction de la distance au seuil de percolation élevée à un certain exposant que l'on appelle *exposant critique* (exposant β dans le cas de l'aimantation).

La percolation est la transition d'un matériau d'une nature à une autre (il passe d'un isolant à un conducteur).

9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé et étudié les propriétés physiques et électriques des matériaux organiques. Nous avons essayé de simplifier la notion d'un polymère isolant et d'un polymère semi-conducteur. Aussi, nous avons donné des exemples des matériaux que nous avons utilisés pour réaliser des transistors organiques en couches minces et expliqué le phénomène de percolation qui se produit dans un mélange de deux matériaux de nature différentes.

Chapitre II

Techniques de dépôts et
méthodes de caractérisations
expérimentales des matériaux
organiques

1. Techniques de dépôt des matériaux organiques

Le dépôt des matériaux organiques se fait par plusieurs méthodes selon leur état physique. Les techniques les plus importantes et les plus utilisées sont : le spin-coating (ou tournette) et la sublimation thermique (évaporation sous vide) (PVD). Le laboratoire Optoélectronique de l'Université de Limoges dispose de plusieurs techniques d'élaboration et de caractérisation. Nous allons citer les plus importantes que nous avons utilisées pour la réalisation d'un transistor organique à effet de champ.

1.1. Spin-coating

La tournette est une méthode très simple à utiliser. Son utilisation nécessite de vérifier que le polymère est soluble dans un solvant car il doit se présenter sous forme d'une solution. Une fois que le solvant est connu, il faut préparer la solution en mélangeant le solvant et le polymère avec des proportions bien définies.

Le substrat est fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. A l'aide d'une pipette, le matériau organique en solution est déposé sur le substrat. La mise en rotation permet au matériau en solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge.

L'épaisseur du film organique déposé dépend de deux principaux paramètres : la vitesse de rotation et la durée de dépôt. Pour connaître les valeurs de ces deux paramètres ainsi que l'épaisseur du film correspondant, il faut faire un étalonnage. Cela consiste à déposer plusieurs couches pour différentes valeurs des deux paramètres ensuite estimer l'épaisseur qui correspond à chaque échantillon à l'aide d'un dispositif appelé profilomètre mécanique. Cette opération est suivie d'un recuit des échantillons pour une durée bien définie pour permettre au solvant de s'évaporer.

Dans le cas général, les polymères se déposent par cette technique. Par contre, les petites molécules se déposent par l'évaporation sous vide. Avec la tournette, on dépose plusieurs matériaux parmi lesquels: P3HT, PMMA, PVP, PVA, PEDOT....

Cette technique présente des avantages et des inconvénients. Dans un premier temps, nous allons citer les avantages de cette technique de dépôt :

- Possibilité de dépôt de grandes surfaces,
- Faible coût du matériau utilisé.

Les inconvénients que cette technique présente sont :

- Le matériau doit être nécessairement soluble,
- Structures multicouches difficiles à réaliser (problème de solvant),
- L'épaisseur déposée sur les bords du substrat est plus importante que celle déposée sur le milieu du substrat.

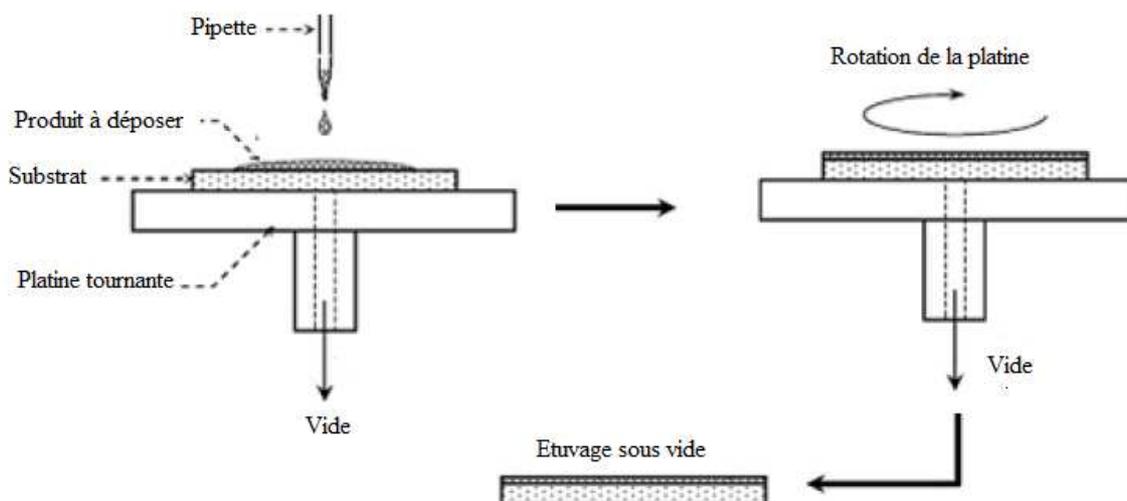


Fig.1. Schéma de principe d'un dispositif expérimental de dépôt à la tournette.

1.2. L'évaporation sous-vide

C'est une technique de dépôt qui est réservée aux matériaux organiques à l'état solide comme les petites molécules (pentacene). Il sert aussi à déposer les électrodes métalliques (Or, Argent, Aluminium) des composants électroniques. Son principe de fonctionnement consiste à porter le matériau à déposer à sa température de sublimation alors qu'il est placé dans une nacelle parcourue par un courant électrique. Cette évaporation se produit par effet Joule sous vide ($< 10^{-6}$ mbar). Après sublimation, le matériau s'évapore et se condense sur les parties les plus froides du bâti et en particulier sur le substrat pour former un film homogène. L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée par une balance à quartz. Le laboratoire de recherche MINACOM, où nous avons effectué nos élaborations expérimentales dispose de deux évaporateurs. L'évaporateur à deux creusets comporte deux nacelles, la première sert à déposer les matériaux organiques et la deuxième pour les matériaux inorganiques (métaux). Les deux creusets sont séparés par un séparateur pour ne

pas contaminer les échantillons. Avec cet évaporateur, le vide s'obtient rapidement, il est le plus utilisé pour la réalisation des transistors organiques à effet de champ. Le vide est présent rapidement parce qu'il possède une pompe turbo moléculaire, de type 'Edwards'. Les figures 3 et 4 représentent un schéma de principe d'un évaporateur sous vide ainsi qu'une photographie de ce dispositif.

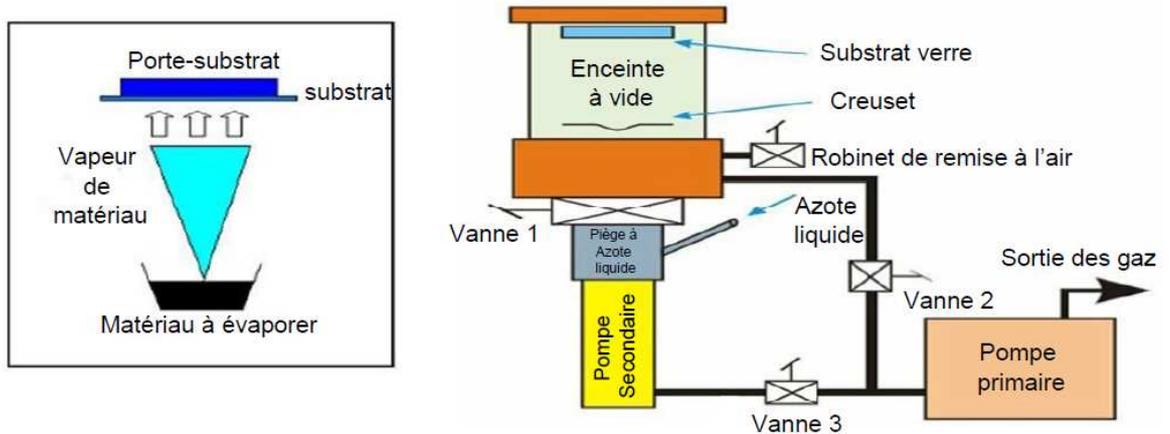


Fig.3. Schéma de principe de dispositif d'évaporateur sous vide.



Fig.4. Photographie du dispositif évaporateur sous vide.

1.3. Pulvérisation par faisceau d'ions (IBS)

La technique de pulvérisation par faisceau d'ions (IBS : Ion Beam Sputtering) est utilisée dans le but de déposer une couche d'oxyde de Zinc (ZnO) sur un métal, ceci dans le but de réaliser une structure électronique M-Sc-M pour déterminer la permittivité relative de ZnO.

L'IBS consiste à pulvériser une cible avec un faisceau d'ions et à récupérer les atomes éjectés sur un substrat. Elle permet de bien contrôler et de quantifier de façon indépendante les paramètres du faisceau (l'énergie des ions, la densité de courant des ions et la nature des ions incidents). On peut ajuster d'autres part, l'angle d'incidence des ions sur la cible pour optimiser le taux de pulvérisation (ou la vitesse de dépôt maximale) et d'autre part, la distance entre la cible et le substrat ainsi que l'orientation de ce dernier afin d'obtenir un dépôt uniforme sur une plus grande surface possible. Ces diverses possibilités permettent une exploration très large des paramètres du faisceau et de la géométrie pour réaliser des couches minces.

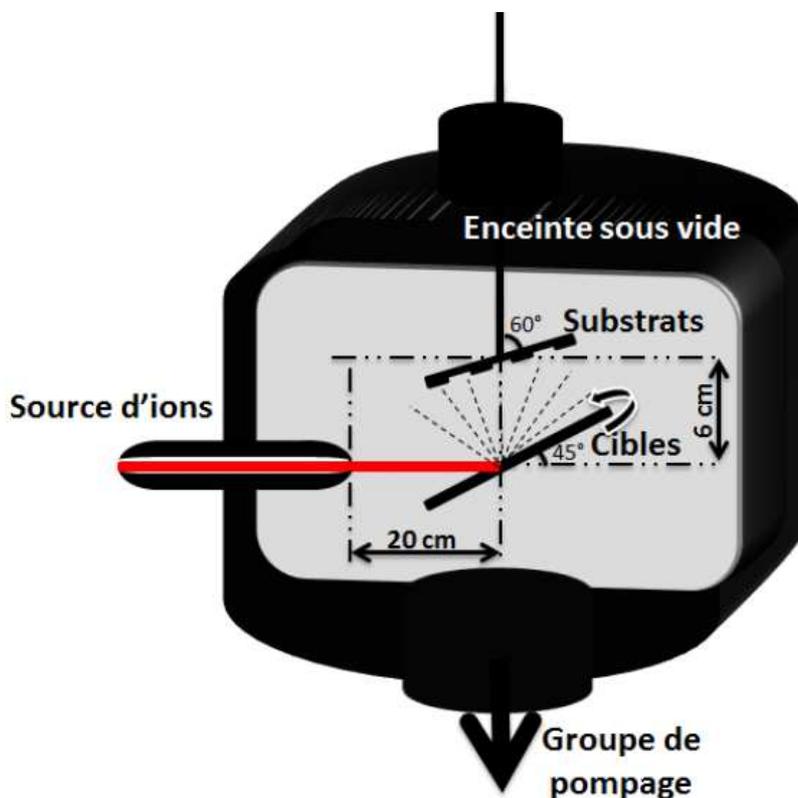


Fig. 5. Configuration de la technologie IBS [38].

2. Techniques de caractérisation des couches minces des matériaux organiques et inorganiques

2.1. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

La résistance électrique mesure l'opposition au passage d'un courant électrique, et permet de caractériser un matériau. D'après la loi d'Ohm, la résistance électrique est donnée par le rapport de la tension 'U' appliquée aux bornes d'un matériau au courant électrique 'I' qui y circule.

La résistance électrique dépend de la géométrie du matériau ainsi que de sa résistivité intrinsèque. La relation qui relie la résistance électrique et la résistivité est donnée par la formule (1).

$$R = \rho \cdot L / S \quad (1)$$

Avec : ρ résistivité du matériau considéré, L longueur du matériau et S sa section.

La méthode utilisée pour mesurer la conductivité électrique d'un film mince est la technique des quatre pointes. Cette technique comporte quatre pointes métalliques qui sont appliquées sur un substrat. Elles sont, dans notre cas, disposées en lignes (elles peuvent être dans d'autres cas disposées en carré), un courant électrique est injecté par les deux pointes de l'extrémité (Fig. 6). La tension est mesurée entre les deux pointes centrales. La conductivité électrique des couches minces est donnée par la relation (2).

$$\sigma = 1/\rho = 0,22(I/V \cdot e) \quad (2)$$

Avec 0,22 paramètre de correction, e l'épaisseur de la couche conductrice, I l'intensité de courant électrique et V la tension mesurée.

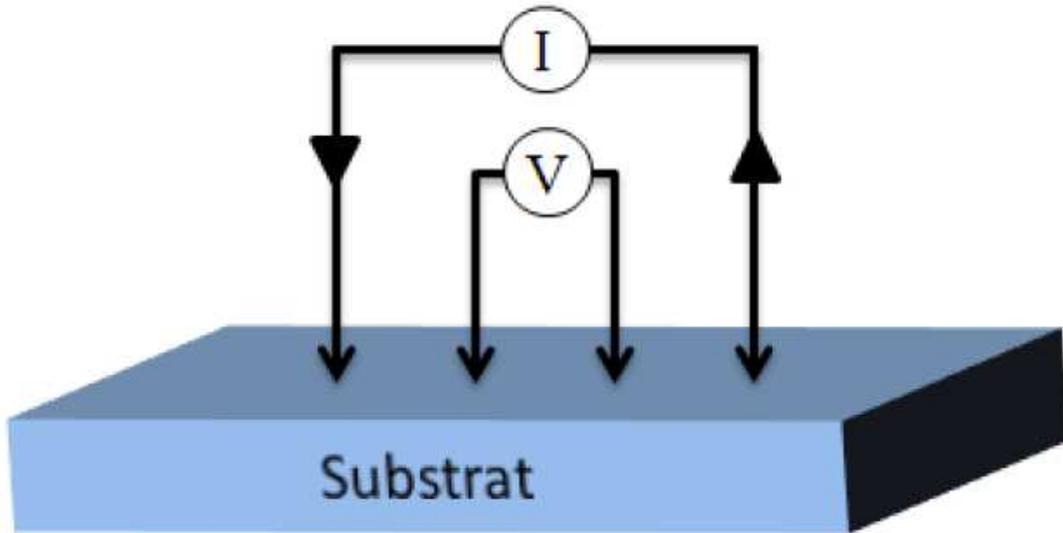


Fig.6. Technique des quatre pointes.

La résistance carrée est la résistance d'un échantillon carré, donc la longueur est égale à la largeur. Cette résistance carrée R_{\square} est égale à la résistivité de l'échantillon divisé par son épaisseur.

$$R_{\square} = \rho / e \quad (3)$$

2.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Afin de voir la morphologie de nos échantillons à l'échelle atomique, nous avons fait appel à une technique de mesure qui est l'AFM. Le laboratoire de recherche de l'université de Limoges, XLIM dispose d'un AFM dont le modèle est «CSI-Nano-Observer» et nous avons choisi le mode non-contact. Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont l'extrémité est à dimension atomique. Toute déflexion de la pointe permet de mesurer les forces d'interaction entre la pointe et la surface, ce qui permet de voir la topographie de l'échantillon. Les données des images sont traitées à l'aide d'un logiciel «Gwyddion» qui nous a permis d'analyser les images (en 2D et en 3D) et d'effectuer des calculs pour extraire des informations sur la rugosité des surfaces (RMS : Root Mean Square ou la moyenne quadratique) qui donne une description statistique de l'état des

surfaces. La figure 7 est une photographie de la technique de mesure AFM, la figure 8 est un schéma de principe de la même technique.



Fig. 7. Photographie de l'appareil de microscopie à force atomique (AFM).

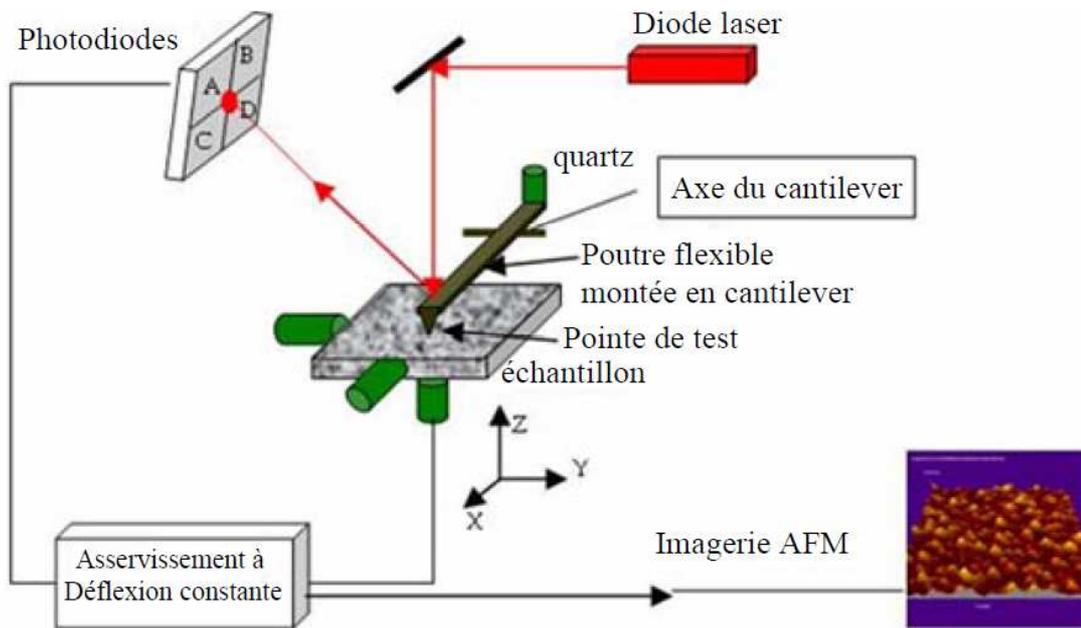


Fig. 8. Schéma de principe d'un enregistrement d'état de surface par AFM [31].

2.3. Mesure des épaisseurs

La mesure des différentes épaisseurs se fait à l'aide d'un profilomètre mécanique (Bruker DEKTAK XT). Cette méthode nécessite la réalisation d'une marche sur l'échantillon à l'aide d'un scalpel. La mesure de l'épaisseur se fait donc en mesurant la différence de hauteur entre la partie vierge du substrat (par exemple, ITO) et la zone où il y a le dépôt (par exemple, P3HT).

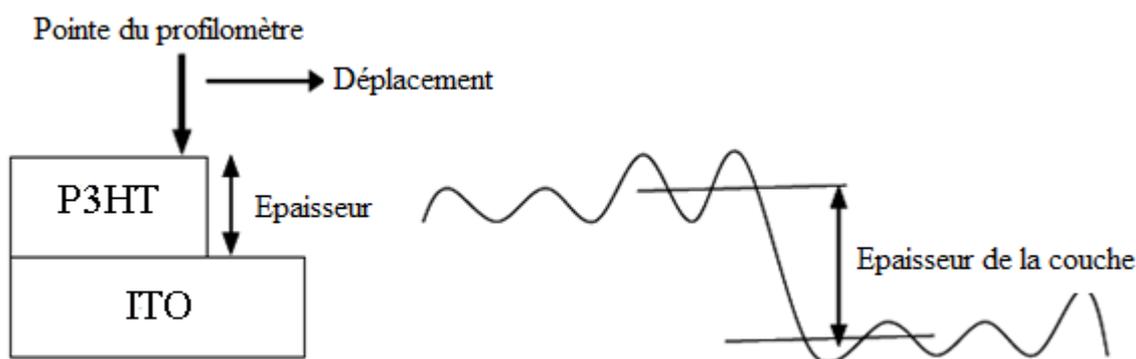
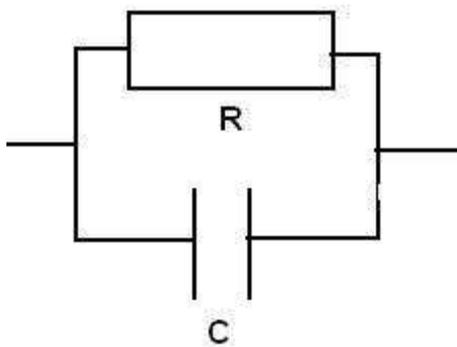


Fig.9. Photographie et un schéma représentatif de l'appareil de mesure profilomètre mécanique (DEKTAKXT).

2.4. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance consiste à étudier les propriétés diélectriques d'un isolant situé entre deux armatures conductrices en fonction de la fréquence. Cette technique peut être assimilée à un circuit simple constitué d'une résistance R et d'une capacité C branchée en parallèle.



Des structures électroniques de type Métal-Semiconducteur-Métal (MScM) ont été réalisées pour qu'elles soient par la suite caractérisées par la spectroscopie d'impédance pour une fréquence de 1KHz.

Lorsqu'une tension alternative est appliquée aux bornes du composant, on a :

$$V = V_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (1)$$

$$C = \epsilon_r C_0 \quad (2)$$

Avec : C_0 capacité du condensateur à vide (si le diélectrique situé entre les deux armatures est remplacé par du vide).

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{e} \quad (3)$$

ϵ_0 la permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-12} F/m$) et ϵ_r la permittivité relative (sans unité).

$$Q = CV \quad (4)$$

La relation (1) et (2) dans (4), nous aurons la relation (5):

$$Q = \epsilon_r C_0 V_0 e^{j\omega t} \quad (5)$$

$$I = \frac{dQ}{dt} = j\omega \epsilon_r C_0 V_0 e^{j\omega t} = j\omega \epsilon_r C_0 V \quad (6)$$

Sachant que : $\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$

La relation (6) devient :

$$I = j\omega C_0 V (\epsilon_r' - j\epsilon_r'') = j\omega C_0 V \epsilon_r' + \omega C_0 V \epsilon_r'' = I_r + jI_c$$

ϵ_r' : représente la partie capacitive (isolante) du diélectrique.

ε_r'' : l'absorption diélectrique, elle représente la partie résistive du diélectrique.

Impédance :

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{Z_{cp}}$$

$$Z_{cp} = \frac{1}{j\omega C_p}$$

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p$$

$$\varepsilon_r' = \frac{C_p}{C_0}$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{1}{\omega C_0 R_p} = \frac{G}{\omega C_0}$$

$$\varepsilon_{libre}'' = \frac{\gamma_0}{\omega}$$

$$\varepsilon_{dipolaire}'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

ε_s et ε_∞ : définies respectivement les permittivités absolues à très basse et à haute fréquence.

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon' - j(\varepsilon_{dipolaire}'' + \varepsilon_{libre}'') = (\varepsilon' - j\varepsilon'')_{dipolaire} - j\varepsilon_{libre}''$$

$$\varepsilon = \left[\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \right] - j \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\gamma_0}{\omega} \right]$$

Partie imaginaire (ε_r''):

$$\varepsilon_r'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\gamma_0}{\omega}$$

- à basse fréquence : $\omega\tau \ll 1$, on a :

$$\varepsilon'' \approx \frac{\gamma_0}{w} \Rightarrow \log(\varepsilon'') = \log(\gamma_0) - \log(w)$$

• à haute fréquence : $w\tau \gg 1$, on a :

$$\varepsilon'' \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{w\tau} \Rightarrow \log(\varepsilon'') = \log\left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau}\right) - \log(w)$$

$$\frac{d\varepsilon''}{dw} = 0 \quad \text{si } w\tau = 1 \text{ (maximum relatif):}$$

$$\varepsilon'' \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} + \gamma_0\tau \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \quad \text{car en pratique } \gamma_0\tau \approx 10^{-18} \ll \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \approx 10^{-11}$$

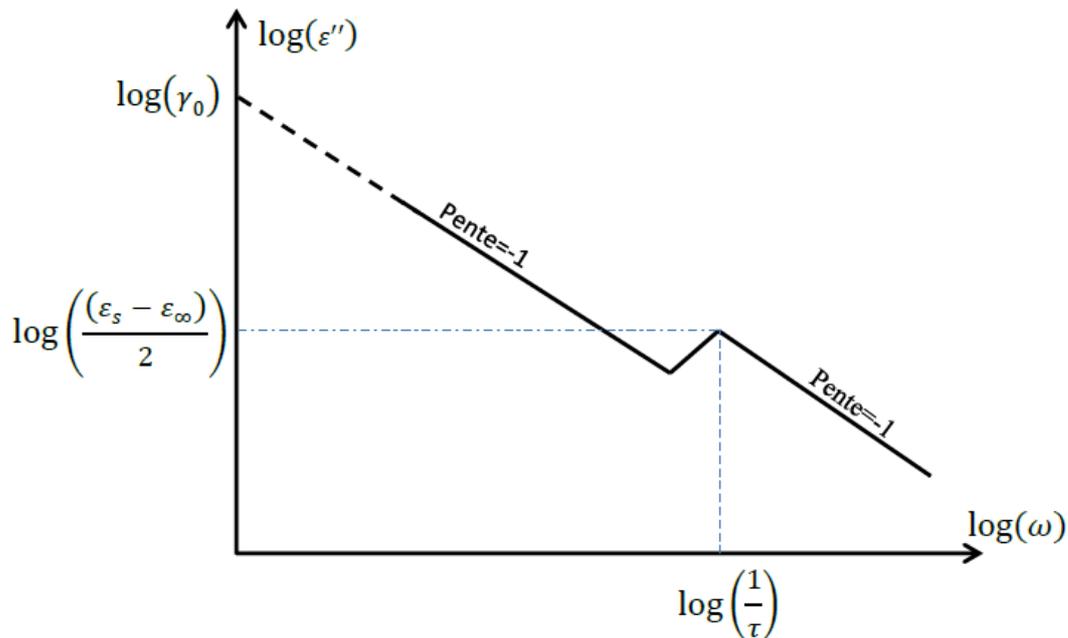


Fig 10 : Variation de la partie résistive du diélectrique en fonction de la pulsation.

3. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons développé les différentes techniques de dépôts utilisées pour la réalisation d'un transistor organique à effet de champ. Aussi, les méthodes de caractérisations expérimentales des matériaux organiques.

Chapitre III

Etapes de réalisation d'un transistor organique à effet de champ en couches minces

1. Introduction

Les transistors sont présents par milliards dans les circuits intégrés, dans le but de gérer des opérations électroniques de plus en plus complexes. L'amélioration des performances d'un transistor individuel influe sur le développement des circuits intégrés. Cette amélioration peut être atteinte par l'utilisation de matériaux organiques comme couche active.

Les procédés de fabrication d'un transistor organique à effet de champ sont moins complexes et moins coûteux que leurs équivalents à base de matériaux inorganiques [1]. Parmi les paramètres qui caractérisent les transistors organiques, il y a la vitesse de commutation qui est le rapport entre la mobilité des porteurs de charges et la longueur du canal de conduction. Ils sont utilisés pour des circuits de commande, les écrans à matrice active, les capteurs de gaz, les phototransistors et les mémoires bistables.

Depuis plusieurs années, différents laboratoires de recherche mènent des recherches sur les transistors à base de matériaux organiques, afin d'améliorer leurs propriétés électriques. Nous allons mettre en œuvre des transistors organiques avec différents isolants de grille et semi-conducteurs polymères pour améliorer leurs propriétés électriques.

2. Différentes structures des transistors organiques

Un transistor organique à effet de champ a la particularité de contrôler la densité des porteurs de charges par l'effet d'un champ électrique. Comme les transistors inorganiques, les transistors organiques à effet de champ sont basés sur la structure MIS (Métal-Isolant-Semiconducteur) dans leur fabrication.

Cette structure MIS est utilisée pour avoir plusieurs géométries de transistors selon la position de la grille et les contacts source et drain. La grille peut être en-dessous ou au-dessus du semi-conducteur. On la classe comme grille basse (Bottom Gate : BG) ou grille haute (Top Gate : TG). En fonction de la position des contacts source et drain par rapport au semi-conducteur, on a deux types de contacts : les contacts au-dessus (*Top Contact* : TC) ou les contacts en-dessous (*Bottom Contact* :

BC). Ces architectures ne sont pas équivalentes, du point de vue des performances. Les techniques de dépôt et les matériaux utilisés influent sur les propriétés finales des transistors [32]. Nous allons développer et décrire ces différents types de structures.

2.1. Structure Bottom Gate Top Contact (BGTC) : dans cette structure, la grille est déposée en premier sur un substrat, une couche isolante est déposée sur la grille. Ensuite vient le tour du semi-conducteur (couche active). Après le dépôt de la couche active, les contacts sources et drains sont déposés en dernière position. La figure 1 illustre la structure d'un transistor organique de type *Bottom Gate Top Contact*.

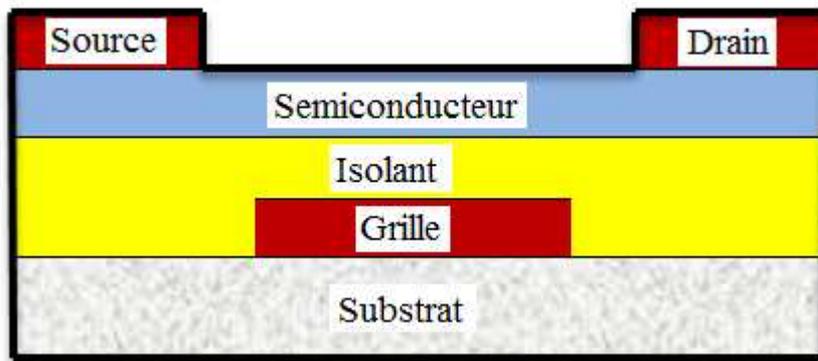


Fig. 1. Structure d'un transistor organique de type Bottom Gate Top Contact.

2.2. Structure Bottom Gate Bottom Contact (BGBC) : la grille est déposée toujours en premier, ensuite l'isolant de grille. Les contacts sources et drains sont déposés avant la couche active (semi-conducteur) (Figure 2).

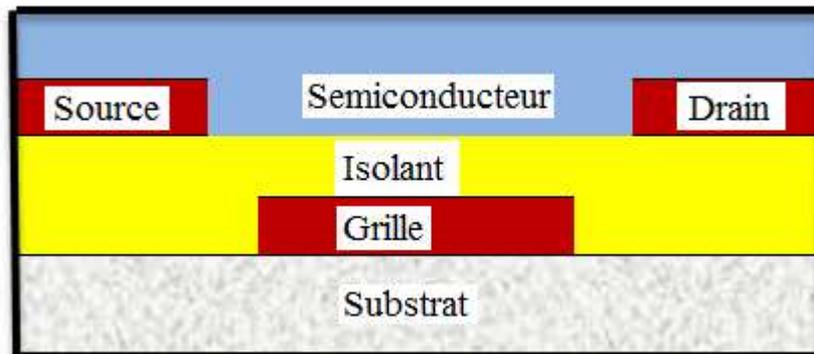


Fig. 2. Structure de type Bottom Gate Bottom Contact

2.3. Structure Top Gate Top Contact (TGTC): cette structure est complètement l'inverse de la structure BGBC. La figure 3 montre la disposition des différentes couches d'un transistor de type TGTC. Ceci signifie que la grille est déposée en dernier et les contacts source et drain sont déposés après le dépôt de la couche active (semi-conducteur).

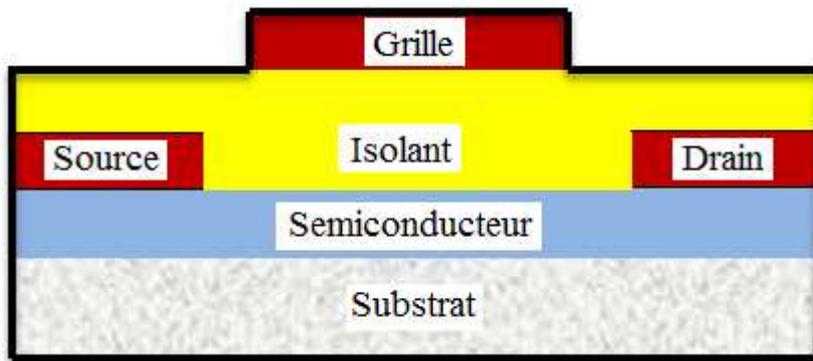


Fig.3. Structure d'un transistor organique de type Top Gate Top Contact.

2. 4. Structure Top Gate Bottom Contact (TGBC) : cette structure est l'inverse de la structure BGTC (voir Figure 4). Dans cette structure le semi-conducteur comble la cavité qui existe entre le drain et la source. La grille est déposée en dernier. Cette structure est récente que les deux première (BGTC et BGBC). Elle est apparue avec la mise en œuvre de procédés de dépôt en grande surface par jet d'encre ou par sérigraphie [30]. Cette structure est utilisée lorsque la grille est un polymère conducteur donc très sensible et fragile aux températures de transition.

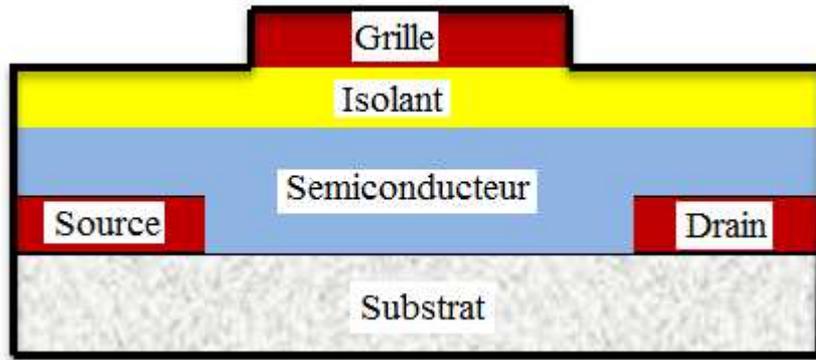


Fig.4. Structure d'un transistor organique de type Top Contact Bottom Contact.

3. Choix de la structure pour les transistors organiques

L'isolant de grille et le semi-conducteur utilisé comme couche active jouent un rôle important dans le bon fonctionnement d'un transistor organique à effet de champ. Les transistors organiques doivent avoir une durée de vie acceptable car les matériaux organiques sont sensibles à l'air et à l'humidité. C'est pour cette raison qu'ils sont déposés et protégés dans une boîte à gants ou dans un dessiccateur (Fig. 5).



Fig. 5. Photographie du dessiccateur utilisé.

Les matériaux organiques doivent être déposés en dernier pour qu'ils conservent leurs propriétés électriques et mécaniques. Les structures Bottom Gate Top Contact et Bottom Gate Bottom Contact répondent plus aux performances des transistors organiques. En plus, avec ces deux structures nous avons moins d'étapes technologiques.

Dans cette étude nous avons réalisé des transistors organiques à effet de champ de type Bottom Gate Top Contact (BGTC) et Bottom Gate Bottom Contact (BGBC). Avec le Pentacène couche active et le PMMA isolant de grille. Ensuite, les caractéristiques électriques $I_{DS}=f(V_{DS})$ (caractéristiques de sortie) et $I_{DS}=f(V_{GS})$ (caractéristique de transfert) sont tracées pour déterminer la mobilité des porteurs de charges et la tension de seuil.

4. Elaboration des transistors organiques à effet de champ de type BGTC avec le PMMA isolant de grille et le Pentacene couche active

Des transistors organiques top contact pour des longueurs de grille de 250 μm , 100 μm et 50 μm sont réalisés. Ces différentes dimensions de longueurs sont obtenues à l'aide d'un masque métallique avec un film de cuivre pour différents diamètres. La figure 6 montre une photographie d'un masque métallique qui sert à déposer les électrodes Source et Drain.

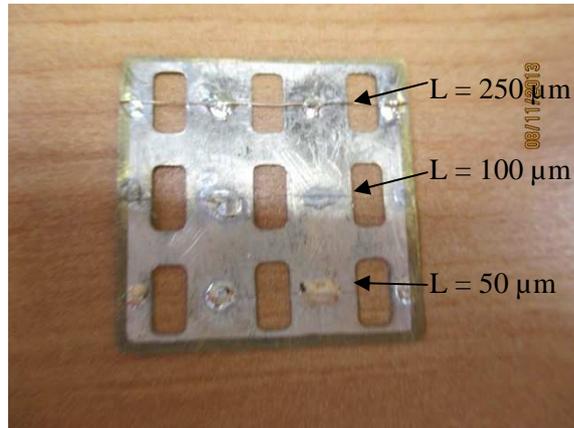


Fig.6. Photographie d'un masque métallique pour déposer des électrodes d'un transistor organique à effet de champ pour les trois longueurs de canal 250, 100 et 50 μm .

4.1. Grille métallique

Ces transistors sont réalisés sur des substrats de verre recouverts d'oxyde d'indium dopé à l'étain : ITO ($7 \Omega/\square$). Les substrats verre/ITO sont achetés chez Aldrich-Sigma.

La résistivité de l'ITO est égale à 10^{-4} (Ωcm), elle est déterminée théoriquement par l'expression suivante :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{e \cdot R_{\square}} \quad (1)$$

Avec : $e_{\text{ITO}} = 150 \text{ nm}$.

Nous avons mesuré la résistivité de l'ITO expérimentalement en utilisant la technique des quartes pointes. Nous avons tracé la tension en fonction de courant, ensuite calculé la pente de la droite pour déterminer la résistance carrée du substrat multiplié par un coefficient de correction (0.22). La résistance carrée est déterminée par la formule (2).

$$R_{\square} = \frac{V}{0.22 I} \quad (2)$$

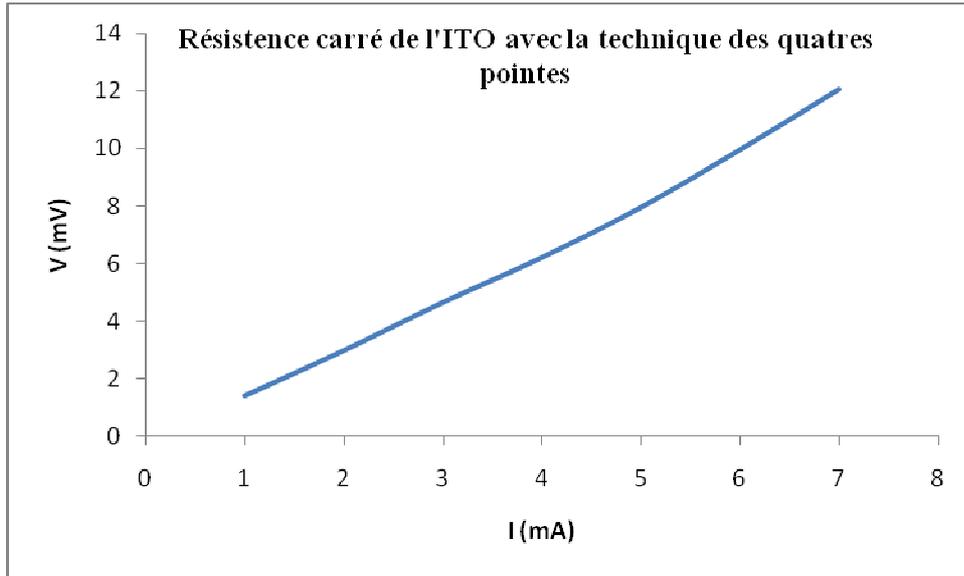


Fig.7. Résistance carrée de l'ITO obtenue avec la technique des quatre pointes.

D'après la figure 7, pour une tension de 12.05 mV on a un courant de 7 mA. Si on applique la formule (2) on trouve une résistance carrée de $7.82 \Omega/\square$. Cette valeur expérimentale répond à la valeur de la résistance carrée donnée par Aldrich-Sigma ($7 \Omega/\square$).

4.1.1. Caractéristiques électriques et optiques de l'ITO

L'ITO (Oxyde d'Indium et d'étain) est un oxyde transparent conducteur utilisé sur des substrats isolants non organiques tels que le quartz et le verre pour réaliser des électrodes transparentes [31]. Etant électriquement conducteur et optiquement transparent, l'ITO est un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques émissifs pompés électriquement [32] convertisseurs d'énergie (lumineuse-électrique) nécessitant au moins une électrode transparente. La figure 8 présente le diagramme de bande d'énergie de l'ITO.

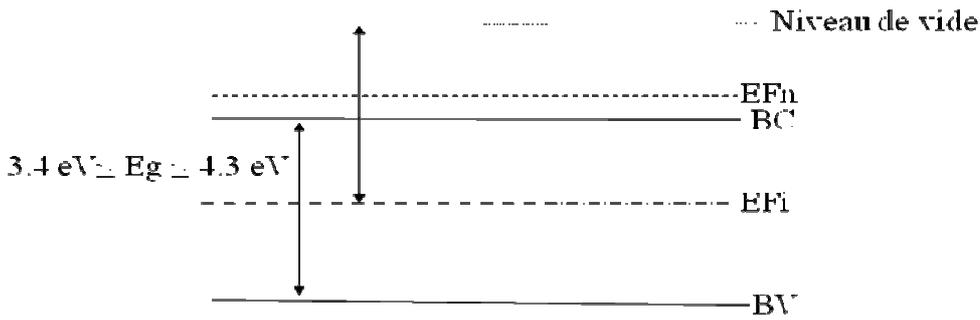


Fig.8. Diagramme de bande d'énergie de l'ITO.

L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques qui conjuguent conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible [31]. Ces matériaux TCO sont intégrés dans plusieurs domaines notamment dans le domaine de l'optoélectronique.

L'ITO est un oxyde stœchiométrique dont la formule est $\text{InO}_2\text{-SnO}_3$; il s'agit d'un oxyde d'Indium mélangé avec de l'oxyde d'étain [32]. L'ITO est déposé généralement par pulvérisation magnétron à des températures supérieures à 250°C . Il existe d'autres techniques utilisant un faisceau d'ions comme la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS : Ion Beam Sputtering) ou le dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD : Ion Beam Assisted Deposition), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition), l'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition), la technique sol-gel et les techniques réactive, thermique et l'évaporation par faisceau d'électrons (e-beam).

a) Propriétés électriques :

L'ITO est un conducteur fortement dégénéré qui a une conductivité de l'ordre de 10^4 S.cm^{-1} [33]. Cette conductivité élevée est liée à une forte concentration de porteurs car le niveau de Fermi est situé au dessus de la bande de conduction [34]. La dégénérescence est causée à la fois par des lacunes d'oxygène et par le dopage en étain [35]. Le Sn^{+4} remplace In^{+3} et se comporte comme un donneur de type n. La

conductivité est assurée essentiellement par les atomes d'étain et les lacunes d'oxygène [36,37].

Le travail de sortie de l'ITO varie entre 4.7 et 5.2 eV [38] selon la technique de dépôt, le traitement de la surface et de la stœchiométrie. La concentration des porteurs de charge varie entre 10^{20} à 10^{21} cm^{-3} et la mobilité de Hall est comprise entre 2 et 5 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [39].

b) Propriétés optiques :

L'ITO est un semi-conducteur à large gap (3.5 – 4.3 eV) [40], qui présente une forte transmission dans le spectre visible de l'ordre de 90%. En fait, la transmission est importante dans la gamme $0.4 < \lambda < 0.8$ μm . La forte décroissance pour $\lambda > 0.4$ μm est liée à l'absorption des transitions électroniques à travers le gap du semi-conducteur [41]. La figure 9 présente la transmission de l'ITO dans le visible. Cette courbe est obtenue à l'aide d'un appareil de mesure appelé spectrophotomètre D.E.S dont dispose le laboratoire optoélectronique Xlim de l'université de Limoges.

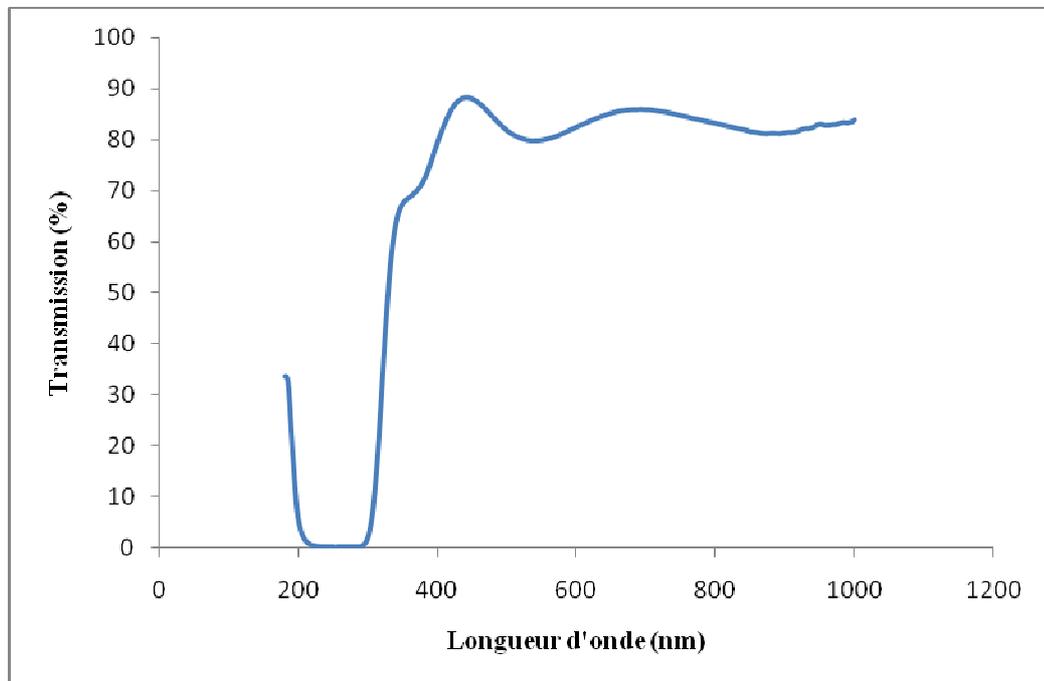


Fig.9. Spectre UV-visible de l'ITO

4.2. Différentes étapes de la gravure de l'ITO

La première partie consiste à préparer des substrats verre/ITO. Ces substrats sont gravés chimiquement pour une géométrie donnée. La géométrie conçue comporte une électrode principale qui est l'ITO. Cette électrode définira la grille du transistor à réaliser.

La gravure des substrats en verre recouvert d'ITO passe par plusieurs étapes :

1. Repérer les surfaces d'ITO des substrats à l'aide d'un multimètre car l'ITO est un matériau transparent qui appartient à la famille des Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs).
2. Disposer et orienter les substrats sur une plaque métallique de façon à ce que les surfaces qui comporte l'ITO soient vers le haut.
3. Protéger la surface d'ITO à conserver à l'aide d'une résine.
4. Tremper les échantillons dans un acide chlorhydrique (HCl) chauffé à 90°C pendant 3 mn.
5. Rincer les échantillons à l'eau distillée afin de vérifier que l'ITO est gravé sur les surfaces non protégées. Cette vérification se fait à l'aide d'un multimètre. Dans le cas où l'ITO n'est pas gravé, prolonger l'attaque chimique.

Cette opération sera suivie d'un nettoyage des échantillons. Le procédé de nettoyage comprend plusieurs étapes où les échantillons passent par différents bain sous-ultrasons qui seront suivis d'un traitement à l'UV-ozone, pour un meilleur nettoyage.



Fig. 10. Photographie de la cuve à ultrasons.

Les échantillons sont mis successivement dans quatre bains sous ultrasons :

- Acétone pendant 10 mn
- Ethanol pendant 10 mn
- Eau distillée pendant 10 mn pour le rinçage
- Isopropanol pendant 10 mn.

Ce procédé de nettoyage se termine pour les échantillons par un séchage à l'azote et un traitement à l'UV-ozone pendant 5 mn.



Fig.11. Photographie dispositif UV-ozone pour un meilleur nettoyage des échantillons.

L'ITO est gravé pour délimiter le contact de grille. Les dimensions des échantillons sont 12 mm×12 mm, une bande conductrice de 12 mm×4 mm est conservée (fig. 12).

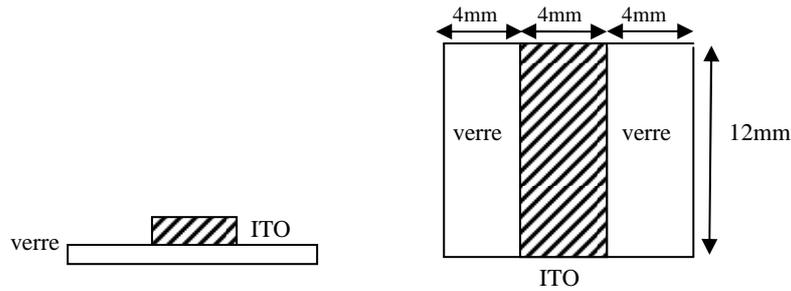


Fig.12. Gravure de l'ITO.

4.3. Dépôt de l'isolant de grille (PMMA)

La deuxième étape consiste à déposer la couche isolante. Comme isolant de grille, nous avons choisi le PMMA (Polyméthacrylate) pour sa bonne stabilité. Le PMMA est déposé par spin-coating. L'épaisseur empirique optimisée par l'équipe est de 1 μm . Pour avoir cette épaisseur, il faut régler les paramètres de la tournette (le temps, la vitesse et l'accélération de dépôt). Ces paramètres sont réglés à : $t = 60 \text{ s}$, $R_{\text{pm}} = 5500 \text{ tr/s}$ et $R_{\text{pm/s}} = 4000 \text{ tr/s}^2$ (fig.13). Nous enlevons alors une bande de 1mm de PMMA avec l'éthanol pour faire le contact avec l'ITO. Ensuite, nous faisons subir un recuit aux échantillons à une température de 120°C pendant 1h30 mn. Ce recuit sert à évaporer le solvant.

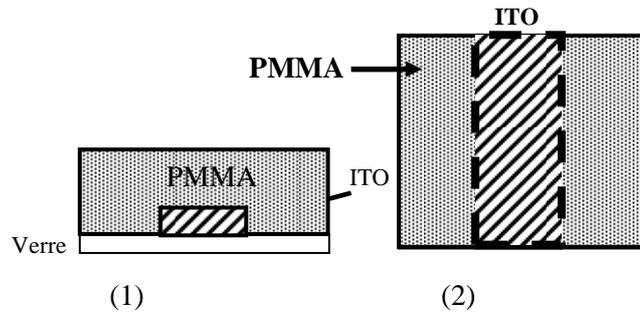


Fig.13. Dépôt de PMMA : (1) vue de profil, (2) vue de dessus

4.4. Dépôt de la couche active Pentacène (Pn)

La 3ème étape consiste à déposer la couche active qui est le Pentacène. Le Pentacène est un semi-conducteur organique de type p dont la mobilité est voisine de celle du silicium amorphe hydrogéné utilisé en couches minces entre autre pour la fabrication d'écrans plats. Il existe des matériaux organiques plus performants, on a choisi le Pentacène pour sa stabilité, sa disponibilité dans le commerce et sa bonne

pureté. Le pentacène est déposé par sublimation thermique, à travers un masque métallique, sous vide pour une pression de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar avec une vitesse de croissance de 6 - 7 nm par minute c'est-à-dire une croissance de 1 nm toutes les 10 s. Sa température de sublimation est d'environ 350°C, pour les nacelles utilisées cela correspondait à une tension de 1.1V et un courant de 18.2 A. L'épaisseur de la couche de Pentacène déposée est de 50 nm. La valeur de l'épaisseur est contrôlée et affichée à l'aide d'une balance à quartz. Avant de commencer l'évaporation du matériau organique il faut introduire la densité du Pentacène au quartz pour lire directement l'épaisseur déposée. La densité de Pentacène est égale à 1.3. Il existe une autre méthode pour contrôler l'épaisseur déposée. Cette méthode consiste à introduire au quartz une densité qui est égale à 1.00; dans ce cas l'épaisseur déposée ne correspond pas directement à l'épaisseur réelle. Il faut la déterminer à l'aide d'un profilomètre mécanique (DEKTAK). Plusieurs épaisseurs pour différents matériaux ont été optimisées par l'équipe Optoélectronique du Laboratoire XLIM. Par exemple, pour déposer une épaisseur de 50 nm de pentacène avec la densité de 1.00, l'épaisseur équivalente affichée sur le quartz est de l'ordre de 100 nm.

4.5. Dépôt des électrodes métalliques

Après le dépôt du Pentacène, on dépose les contacts source et drain en Or par la même technique de dépôt. Seule la température de fusion des deux matériaux qui diffère. La température de dépôt de l'Or est plus grande que celle du Pentacène. L'Or se dépose pour un courant de 53A, ceci revient à la grande différence de densité entre les deux matériaux. L'épaisseur de l'Or déposée est égale à 50 nm.

Concernant les électrodes métalliques, nous introduisons la densité de chaque métal à déposer et la lecture de l'épaisseur déposée est affichée directement sur le quartz. Les matériaux utilisés comme électrodes métalliques sont : l'Or, l'Argent et l'Aluminium. Ces matériaux ont un contact ohmique avec la structure.

L'Aluminium s'oxyde rapidement à l'air donc nous n'allons pas l'utiliser comme électrode métallique pour les transistors organiques. Les densités de l'Or et de l'Argent sont respectivement 19.3 et 10.5.

La figure 14 représente la structure des transistors organiques à effet de champ de type Bottom Gate Top Contact réalisés.

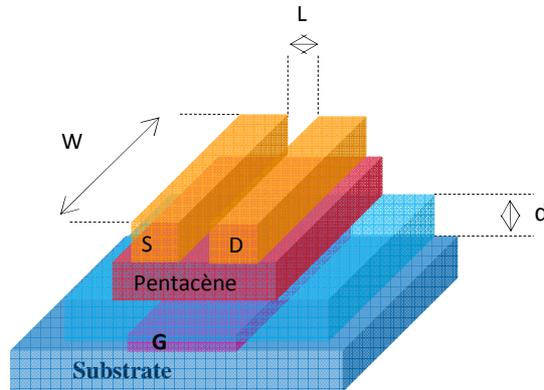


Fig. 14. Structure d'un transistor organique à effet de champ Top Contact.

5. Caractérisation des transistors organiques à effet de champ

Ce travail d'élaboration sera suivi de caractérisations électriques $I_{DS} = f(V_{DS})$ (caractéristique de sortie) et $I_{DS} = f(V_{GS})$ (caractéristique de transfert). Cette caractérisation se fera avec un dispositif spécial pour les transistors organiques. Ce banc de caractérisation électrique est composé de plusieurs parties, citons les principales :

1. Un Keithly 4200 SMU piloté par un ordinateur pour contrôler, enregistrer et afficher les différentes caractéristiques optoélectroniques.
2. Une cellule de mesure qu'on peut appeler boîte noire, dans laquelle on place les échantillons, reliée au Keithly par des câbles coaxiaux qui sont à leur tour reliés à des pointes de test. Un courant électrique passe à travers ces pointes qui sont reliées aux contacts du transistor (Source, Drain et Grille).

La figure 15 représente les différentes parties de ce dispositif de caractérisation.

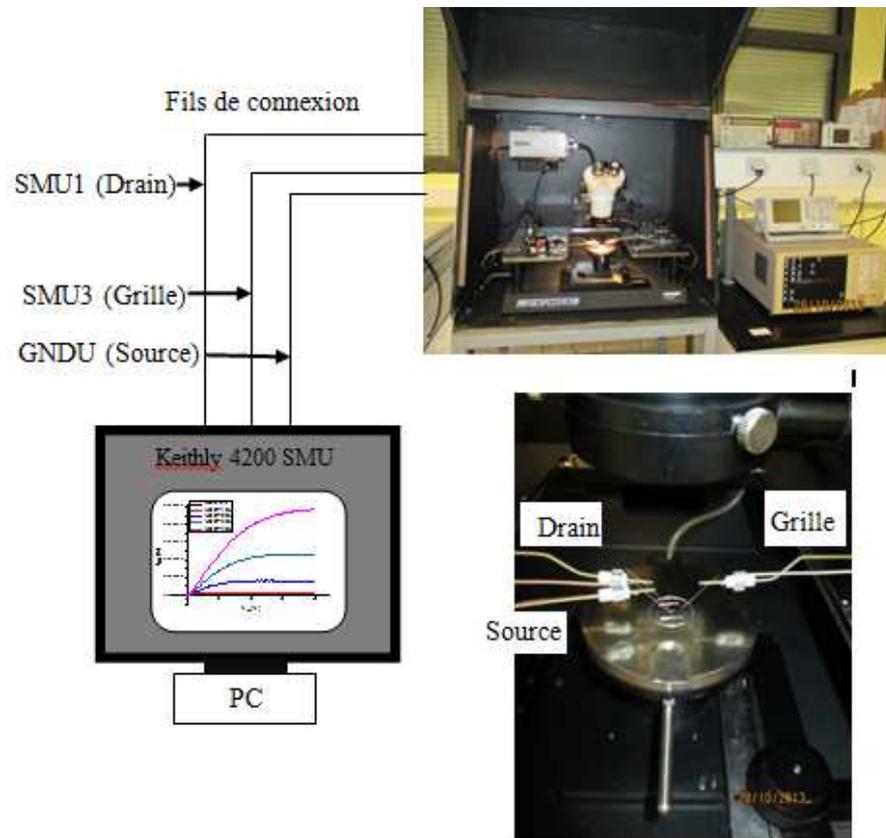


Fig. 15. Banc de caractérisation d'un transistor organique.

On polarise le transistor avec des tensions de grilles négatives appartenant à l'intervalle $[0, -40]$ V avec un pas de -10V. En appliquant une tension négative sur le drain (source à la masse), on aura circulation d'un courant électrique entre le drain et la source. Pour déterminer la tension de seuil et la mobilité des porteurs de charges, il est nécessaire de tracer la courbe $(-I_{DS})^{1/2} = f(-V_{GS})$. La figure 16 représente la caractéristique de transfert d'un transistor organique à effet de champ avec une longueur de canal de 100 μm .

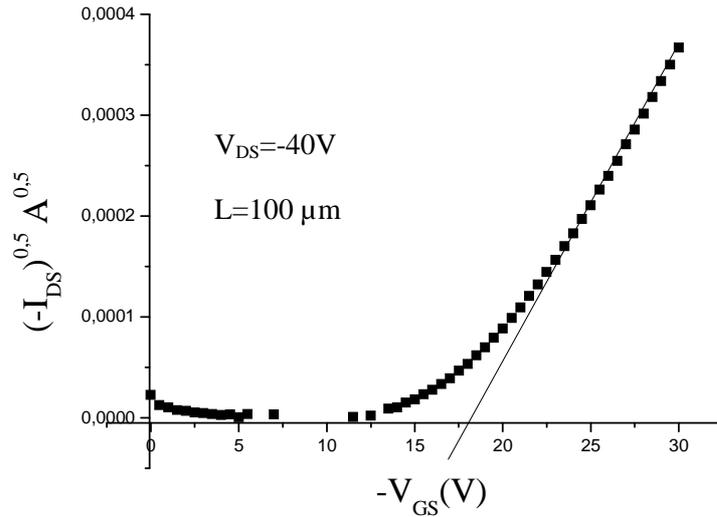


Fig. 16. Courant de drain en fonction de la tension de grille.

On applique la formule (3):

$$\sqrt{\mu} = \frac{\partial \sqrt{ID}}{\partial VG} * \sqrt{\frac{2L}{WCi}} \quad (3)$$

Avec : capacité de l'isolant C_i (C/S) = 2.3 nF/cm², Longueur de canal L = 100 μm et la largeur W = 4 mm.

La mobilité des porteurs de charges du pentacène est de 0.043 cm²/V.s et la tension de seuil est d'environ -16 V et pour le cas présent très importante. Une réduction de l'épaisseur de PMMA peut être envisagée, comme l'utilisation d'isolant de grille à forte permittivité diélectrique.

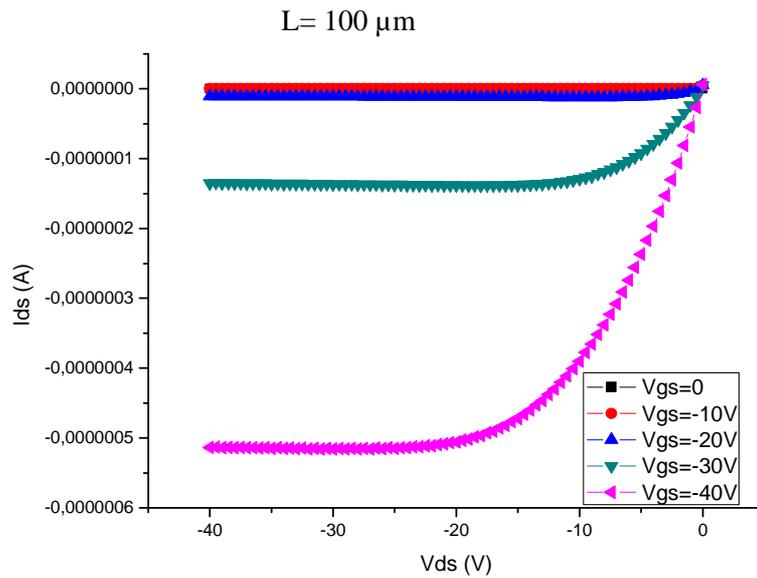


Fig.17. Courant de drain en fonction de la tension de drain.

La figure 17 montre les différents régimes de fonctionnement d'un transistor organique à effet de champ. Nous constatons que les trois régimes existent.

$V_{DS} \in [0, -10]$ V ; $V_G = -40$ V. Pour une tension de grille négative ($V_G < 0$), par l'effet de polarisation de l'isolant de grille, une accumulation de charges positives se forme à l'interface de pentacène / PMMA. La densité de charge à cette interface est fonction du potentiel appliqué à la grille. Si on polarise le drain avec une tension inférieure à celle de la grille ($V_D < V_G$), le courant de drain augmente linéairement avec la tension de drain. Le courant de drain, qui traverse le canal entre le drain et la source est en fonction de la densité de charges accumulées dans le canal c'est à dire du potentiel de grille V_G : *c'est le régime linéaire*.

Si $V_G = V_D$, le canal de conduction est pincé de coté drain, cette zone n'est plus en régime d'accumulation de porteurs libres.

Si on augmente la tension de drain, le courant de drain n'augmente plus linéairement avec la tension de drain. Lorsque le potentiel de drain devient plus important que celui de grille, le courant se sature à une valeur presque constante. Ce courant est appelé courant de saturation : *c'est le régime de saturation*.

6. Régime de fonctionnement d'un transistor organique

Les transistors organiques à film minces (OTFTs) sont basés sur le même mode de fonctionnement que les transistors inorganiques à effet de champ (MOSFETs). Ce modèle implique que le champ transversal dans le canal de conduction est plus grand que le champ longitudinal (hypothèse du canal long). Cette hypothèse remplit la condition que la longueur entre la source et le drain est très importante devant l'épaisseur de l'isolant de grille.

Les transistors organiques fonctionnent en régime d'accumulation pour deux raisons :

1. le courant de drain est plus important dans l'accumulation qu'en inversion (densité des porteurs de charges est faible pour les matériaux organiques).
2. la transconductance (g_m) qui est définie par le rapport entre la variation de courant de drain et la tension de la grille pour une tension de drain constante est également élevée en régime d'accumulation. La zone de déplétion n'existe pas en régime d'accumulation.

Le régime d'accumulation de trous est préférable au régime d'accumulation d'électrons. Ceci peut s'expliquer par le diagramme de bande d'énergie.

A l'équilibre, la bande d'énergie HOMO de la couche active est pleine d'électrons et la bande d'énergie LUMO est totalement vide d'électrons. Donc, la bande LUMO peut accepter des électrons, mais ne peut pas en donner et la bande HOMO donne des électrons, mais ne peut pas en recevoir. Tout métal dont le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite du semi-conducteur, ne peut pas injecter d'électron dans ce semi-conducteur. Tout métal dont le niveau de Fermi est situé dans la bande LUMO d'un semi-conducteur organique, ce métal peut injecter d'électrons.

Tout métal dont le niveau de Fermi se situe dans la bande HOMO d'un semi-conducteur organique peut accepter des électrons provenant du semi-conducteur donc, il peut injecter de trous.

7. Transistors organiques à substrat de verre (ITO/PMMA/Pentacène) et transistors organiques à substrat de silicium (Si^{++}/SiO_2 /Pentacène)

Les travaux sur les premiers transistors organiques datent des années 80 et, depuis, leurs performances n'ont cessé d'être améliorées. La faible conductivité des semi-conducteurs organiques ne peut rivaliser avec celle des transistors à effet de champ à base de semi-conducteurs minéraux monocristallins, pour les applications qui demandent de grandes vitesses de commutations [1]. Cependant, pour de nombreuses applications, avec l'amélioration de leurs propriétés, Les matériaux organiques peuvent être une alternative aux matériaux inorganiques. Nous allons comparer les deux technologies : celle de silicium et celle à base de matériaux organiques. Nous avons réalisé des transistors en utilisant le silicium comme électrode métallique et l'oxyde de silicium, isolant de grille. Pour la couche active on a utilisé le même polymère semi-conducteur pour qu'il y ait un sens à la comparaison.

Des transistors organiques avec une structure électronique de type Si^{++}/SiO_2 /Pentacène sont réalisés. Le silicium dopé type n et l'oxyde de silicium sont industriellement déposés. Cette étude comparative se fera avec des transistors ayant une structure électronique de type ITO/PMMA/Pentacène. Dans la première série, l'oxyde de silicium est l'isolant de grille. Dans la seconde série, le PMMA joue le rôle d'un isolant de grille. Le silicium est fortement dopé avec un pentavalent qui est l'Arsenic. Donc, on aura un excès d'électrons, le silicium de type n+ est la grille métallique. L'oxyde thermique de silicium (SiO_2) est l'isolant de grille avec une épaisseur de 20 nm. Les mêmes étapes de fabrications et les mêmes géométries que sur l'ITO sont suivies. Une fois que les transistors sont réalisés, ils seront caractérisés électriquement. La figure 18 représente la caractéristique du courant de drain en fonction de la tension de grille. Elle définit la caractéristique de transfert du transistor. La figure 19 représente la caractéristique de sortie de la première série. Sur la figure 21 plusieurs paramètres peuvent être déterminés telles que la tension de seuil qui est égale à 7 V et la mobilité des porteurs de charges qui vaut $0.089 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (calculée à partir de la formule (3)).

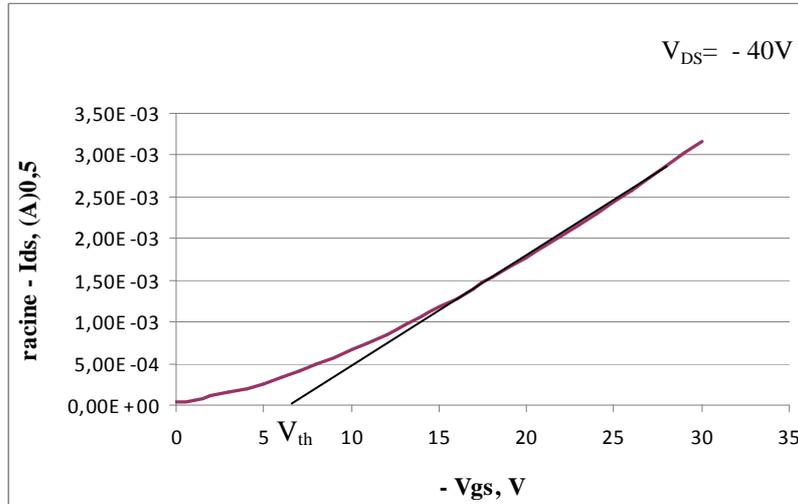


Fig.18. Courant de drain fonction de tension de grille pour $V_{DS} = -40$ V et une longueur de grille $100 \mu\text{m}$ pour la première série.

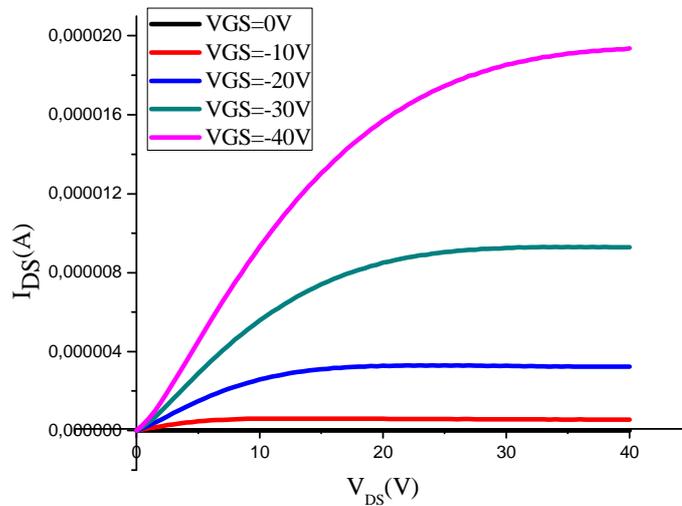


Fig.19. Courant de drain en fonction de la tension de drain de la première série.

On constate une nette amélioration des performances des transistors. En termes de mobilité, un ordre de grandeur est gagné, l'état de surface de l'oxyde de silicium par rapport à la rugosité du PMMA (environ 5 nm) peut expliquer cette différence, car dans les deux cas, le semi-conducteur est identique. La tension de seuil est fortement

diminuée du fait de l'utilisation d'un isolant d'épaisseur beaucoup plus faible (les permittivités du PMMA et du SiO₂ sont comparables).

7.1 caractéristiques de transfert et de sortie pour la technologie de silicium avec couche active le pentacene

Nous avons tracé aussi les caractéristiques de transfert des transistors à base de silicium pour différentes longueurs du canal de conduction. Nous comparons les tensions de seuil pour différentes longueurs de grille des transistors de la première série.

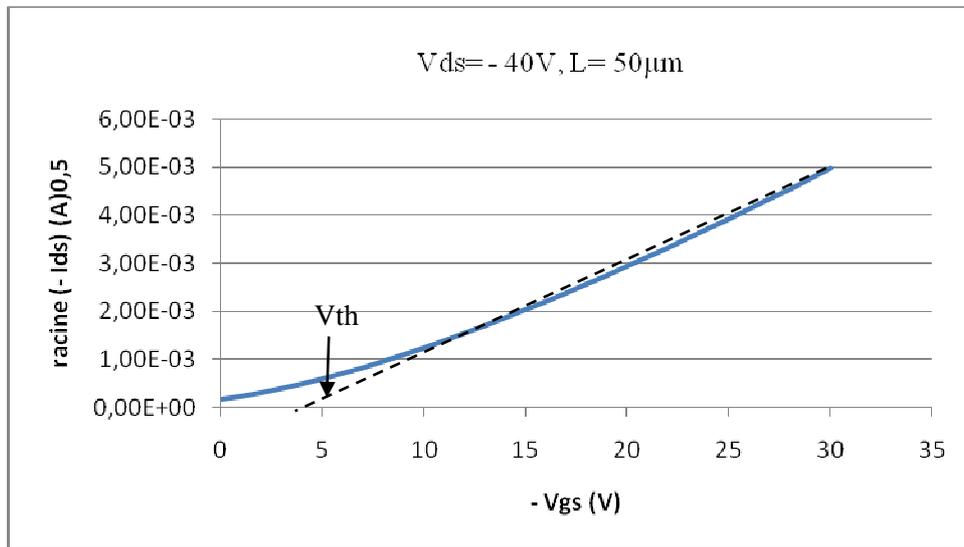


Fig.20. Caractéristique de transfert d'un transistor organique à base de silicium comme grille et isolant de grille avec $L=50\mu m$ et la tension de drain est de (- 40V).

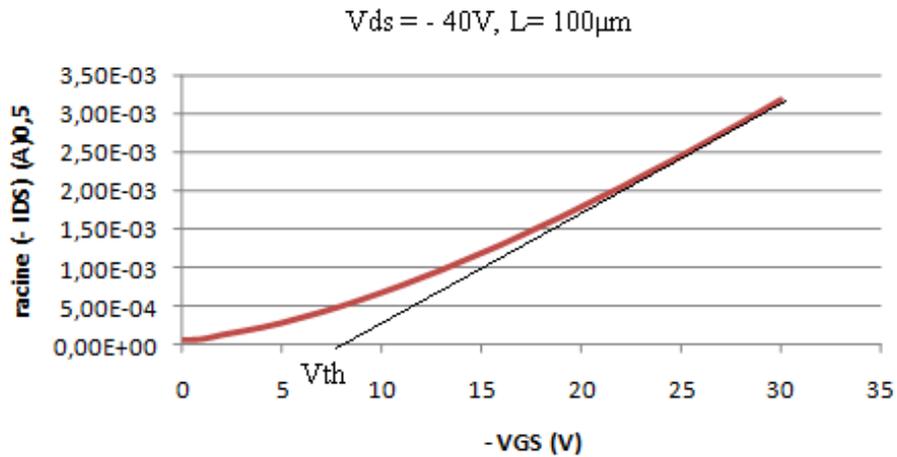


Fig.21. Caractéristique de transfert d'un transistor organique à base de silicium comme grille et isolant de grille avec $L=100\mu\text{m}$ et la tension de drain est de (- 40V).

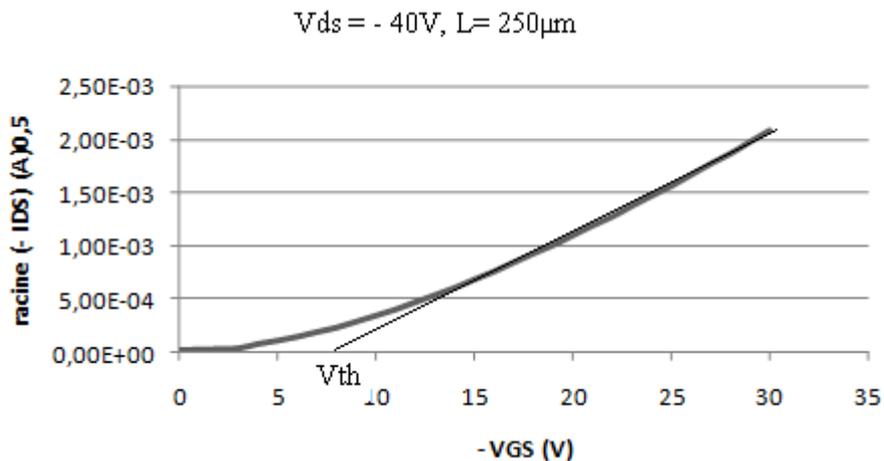


Fig.22. Caractéristique de transfert d'un transistor organique à base de silicium comme grille métallique et isolant de grille avec $L=250\mu\text{m}$ et la tension de drain est de (- 40V).

La tension de seuil augmente avec l'augmentation de la longueur du canal de conduction. Cette valeur est déterminée après avoir tracé la caractéristique de transfert $\text{racine}(-I_{\text{DS}}) = f(-V_{\text{GS}})$. C'est l'intersection entre l'axe des abscisses et la tangente de la courbe tracée. Pour les longueurs de grille $50\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$ et $250\mu\text{m}$ la tension seuil est égale respectivement à 5.00 V , 7.75 V et 8.50 V .

Les caractéristiques de sorties des transistors à base de silicium sont tracées pour des longueurs de grille de 100 μm et 250 μm .

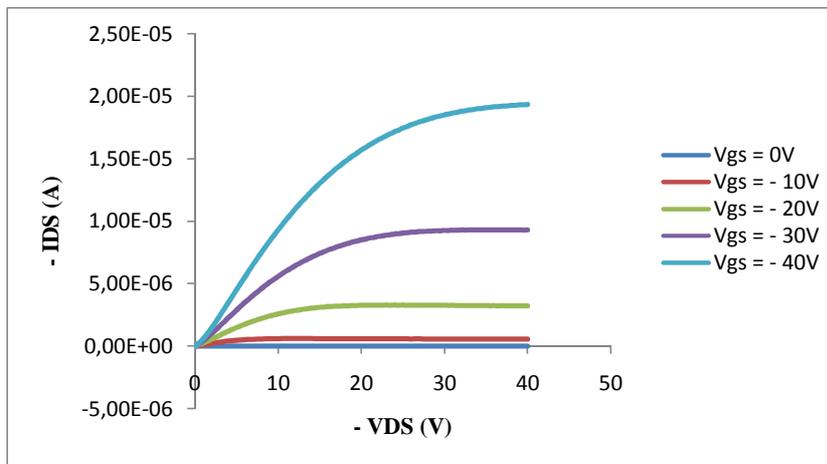


Fig. 23. Caractéristique de sortie d'un transistor organique avec le Silicium fortement dopé : grille métallique, l'oxyde de silicium : isolant de grille et Pentacène : semi-conducteur (couche active). La longueur de grille est 100 μm .

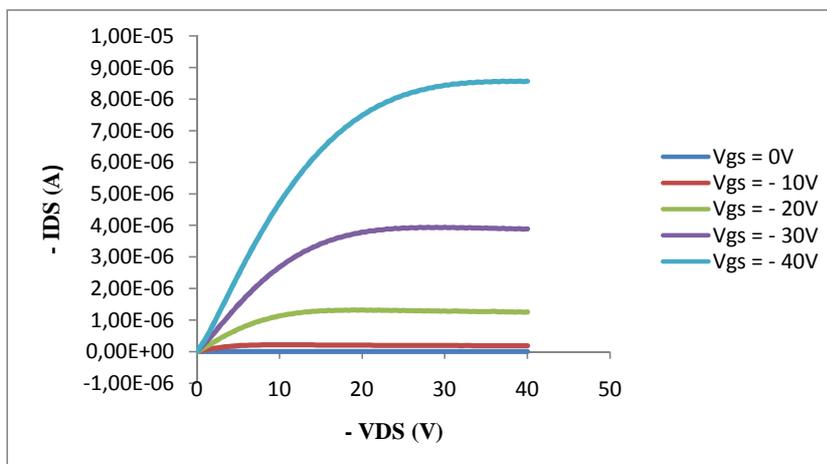


Fig. 24. Caractéristique de sortie d'un transistor organique, avec le silicium fortement dopé : grille métallique, l'oxyde de silicium : isolant de grille, Pentacène : semi-conducteur (couche active) et une longueur de grille 250 μm .

Les figures 23 et 24 montrent clairement les trois régimes de fonctionnement d'un transistor à effet de champ. Nous remarquons que le courant de drain est important pour une longueur de grille de 100 μm par rapport à 250 μm . Ceci est dû à la distance que les porteurs de charges doivent parcourir. Le courant de drain augmente avec la tension de la grille.

7.2. Paramètres essentiels d'un OFET

a) *mobilité* : la mobilité est un paramètre clef pour le bon fonctionnement d'un transistor. Une mobilité élevée est nécessaire pour réaliser des transistors ayant un courant élevé, des temps de réponse rapides et un gain important. Elle exprime la vitesse de déplacement des charges à l'intérieur de la couche active, sous l'influence d'un champ électrique. Par exemple, le Pentacène exhibe une mobilité supérieure à $1.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure 25), qui est équivalente à celle du silicium amorphe mais qui reste loin des valeurs atteintes dans le silicium polycristallin (50 -100 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ou le silicium monocristallin (300 – 900 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [30]. Le phénomène des faibles mobilités observées dans les matériaux organiques revient au mécanisme de saut entre chaînes. La mobilité se calcule en régime de saturation parce qu'elle est plus élevée qu'en régime linéaire.

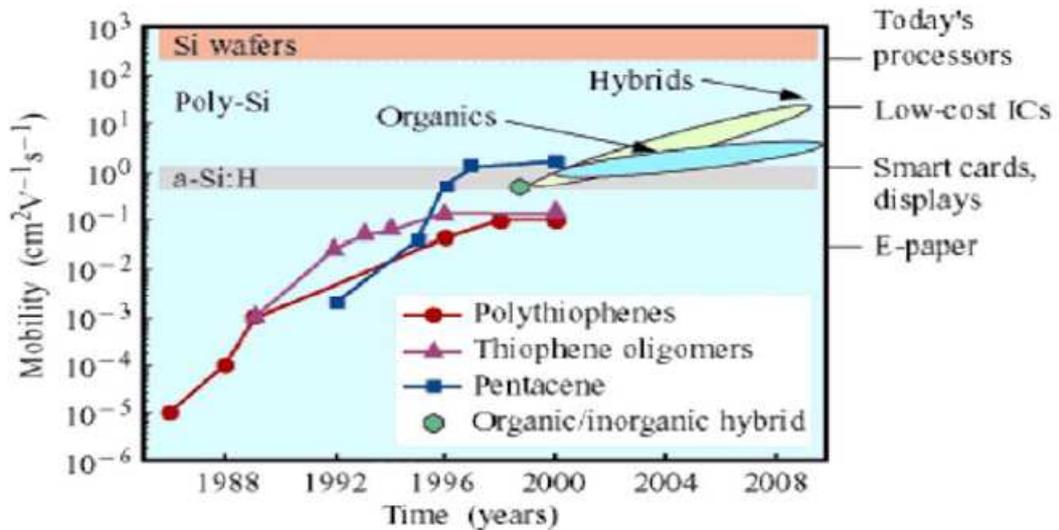


Fig. 25. Evolution de la mobilité des trous des semi-conducteurs organiques [30].

b) *tension de seuil* : la tension de seuil est un paramètre qui représente la tension de grille à partir de laquelle on atteint le régime d'inversion.

c) *rapport I_{on}/I_{off}* : définit le rapport entre les valeurs maximales et minimales d'un courant de drain pour une tension V_{DS} donnée en régime de saturation. I_{off} représente le courant de drain pour lequel aucune tension de grille ($V_{GS} = 0V$) n'est appliquée. Un transistor organique fonctionne en régime d'accumulation, le semi-conducteur représente le canal de conduction donc le canal n'est pas isolé du volume du semi-conducteur. Ceci engendre un courant ohmique en parallèle avec le courant de conduction dans le canal.

8. Transistors organiques à effet de champ avec le PVP isolant de grille :

Les caractéristiques de sortie et de transfert d'un transistor organique de type top contact sont tracées et représentées sur les figures 26 et 27.

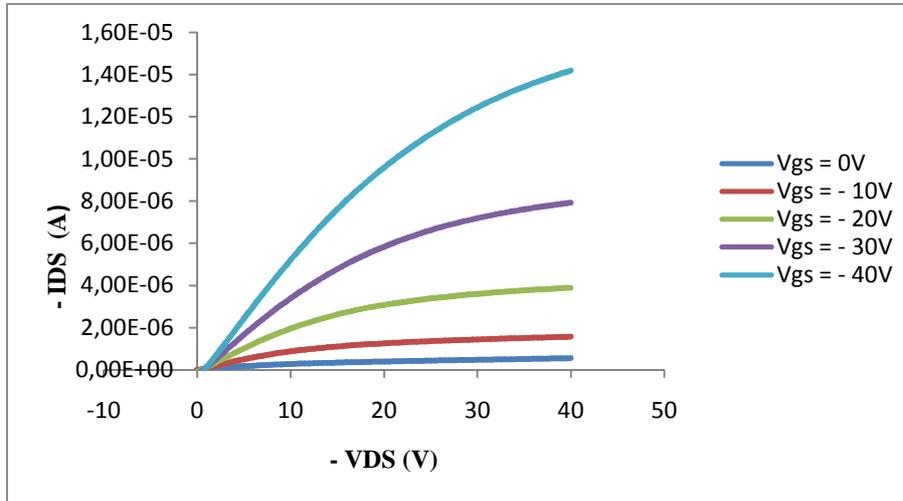


Fig.26. caractéristique de sortie d'un transistor organique de type BGTC avec un polymère isolant le PVP avec :1g de PVP dans 5mL d'isopropanol avec une longueur de canal de 100 μm .

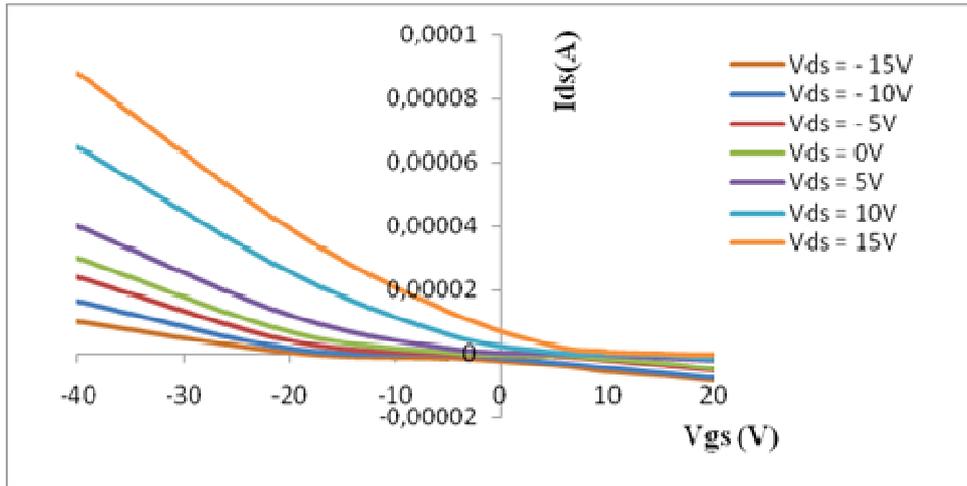


Fig.27. caractéristique de transfert pour un transistor organique de type Bottom Gate Top Contact avec PVP isolant de grille, Pentacène couche active et 50 μm longueur de canal

La figure 27 montre la variation de la tension de seuil en fonction de la polarisation de drain. Pour des tensions de 5 V, 10 V et 15 V les tensions seuils sont respectivement - 10 V, - 5 V et - 2.5 V.

Les courants de drains des caractéristiques de sortie des transistors à effet de champ BGTC passent par les trois régimes de fonctionnement d'un transistor organique. Nous remarquons que les courants de drain sont importants pour une longueur de canal de 50 μm . La longueur du canal est la distance que les porteurs de charges doivent parcourir pour arriver à la source. C'est pour cette raison que le courant diminue lorsque la longueur du canal augmente.

Le tableau 1 montre les variations du courant de drain en fonction de la tension de drain.

$V_{DS}(V)$	0	- 10	- 20	- 30	- 40
$I_{DS} (mA), L=50 \mu m$	0.5	1	2	3	4.5
$I_{DS} (mA), L=100 \mu m$	0.001	0.002	0.004	0.008	0.014

Le tableau 1 représente une comparaison de courant de drain d'un transistor organique avec deux longueurs de grille.

Le modèle de fonctionnement à canal long implique que la mobilité des porteurs de charges est constante et que le champ transversal dans le canal de conduction est plus grand que le champ longitudinal (hypothèse du canal long). Cette hypothèse remplit la condition que la longueur entre la source et le drain est très importante devant l'épaisseur de l'isolant de grille. L'épaisseur de l'isolant de grille est de $1 \mu m$ et la distance qui sépare le drain de la source est de quelques millimètres donc l'hypothèse est vérifiée.

A) Elaboration des transistors organiques à effet de champ avec P3HT comme couche active

Nous avons un autre challenge à réaliser : élaborer des transistors organiques ambipolaires à base de mélanges donneurs-accepteurs. Un travail spécifique sera basé sur la détermination des différents matériaux à utiliser en particulier comme isolant de grille.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des transistors organiques à effet de champ de type Bottom Gate Bottom Contact (BGBC) avec le poly (3-hexythiophène) couche active.

La première partie consiste à délimiter le contact de la grille. Ceci a été expliqué au début du chapitre.

I) La deuxième étape consiste à déposer une couche isolante. L'isolant de grille joue un rôle important pour le bon fonctionnement d'un transistor organique. L'isolant doit avoir une grande résistivité pour éviter les courants de fuite entre la grille métallique et le semi-conducteur. L'épaisseur de l'isolant de grille est importante pour avoir l'effet de champ dans les transistors organiques à effet de champ qu'il est plus facile d'obtenir si la constante diélectrique est élevée mais avec une augmentation des pertes.

Nous allons étudier l'effet de plusieurs polymères isolants sur les caractéristiques d'un transistor organique. Nous allons commencer par le PMMA déjà utilisé pour la réalisation des transistors organiques dans la première partie. Ensuite nous réaliserons des transistors organiques à base de l'isolant poly (4, vinylphenol) (PVP). Pour le troisième polymère on cherchera à le mettre en œuvre. Il s'agit de l'isolant polyvinyle alcool (PVA) pour lequel des tensions seuils voisines de zéro sont souvent obtenues [42].

1) Avec PMMA isolant de grille:

Le dépôt de l'isolant de grille PMMA en solution se fait par spin-coating. Le PMMA a une résistivité élevée, supérieure à 2.10^{15} ($\Omega.cm$) et une faible constante diélectrique 2.6. C'est un polymère transparent dans le visible, il présente une rugosité de l'ordre de 0.4 nm et une bonne stabilité mécanique.

Pour déposer une épaisseur de $1\mu m$ de PMMA, les paramètres de la tournette sont réglés à : $t = 60$ s, $V = 5500$ trs/s et $A = 4000$ trs/s². Ensuite une bande de 1 mm de PMMA est enlevée avec l'éthanol pour assurer un contact avec l'ITO. Un recuit des échantillons à une température de $120^{\circ}C$ pendant 1h30 mn permet d'évaporer le solvant.

Après le dépôt de la couche isolante, les contacts source et drain en Argent sont déposés par la technique sublimation thermique, à travers un masque métallique sous vide, à une pression de 2.10^{-6} mbar. La vitesse de dépôt est d'environ 1 nm pour chaque 10 s. l'intensité du courant de sublimation de l'Argent est de 44 A. L'épaisseur de la couche en Argent déposée est de 30 nm.

Ensuite déposer la couche active qui est le poly (3-hexythiophène). Le P3HT est une poudre rouge qui se dissout dans le solvant orthodichlorobenzène (ODCB). Ce solvant est toxique, se protéger avec un masque lors d'une manipulation.

Une solution de P3HT est préparée avec la proportion de 50 mg de P3HT pour 5 ml d'ODCB. Cette solution est soumise à une agitation thermique à 60°C pendant au moins 2 heures. Cette solution est préparée sous atmosphère contrôlée (boîte à gants) car le P3HT est très sensible à l'oxygène (fig. 28).



Fig.28. Photographie de la boîte à gants où l'on prépare la solution de P3HT et les composants réalisés à base des matériaux organiques sont protégés.

Le dépôt de la solution de P3HT se fait par la technique de spin-coating. L'épaisseur à déposer est de l'ordre de 60 nm. Pour avoir cette épaisseur, les paramètres de la tournette sont réglés à : $t = 30$ s, $V = 3000$ tours/s et $A = 1500$ tours/s². Ces paramètres de dépôt sont étalonnés. Cela signifie que plusieurs épaisseurs ont été déposées pour différents paramètres de la tournette (vitesse et accélération). Ensuite, faire une estimation de ces épaisseurs à l'aide d'un Profilomètre mécanique.

Une bande de 1 mm de P3HT est enlevée du substrat avec l'Orthodichlorobenzène pour assurer toujours le contact avec l'ITO. Puisque la couche active est déposée en dernier il faut aussi assurer les contacts source et drain ceci, en enlevant une partie de P3HT sur les électrodes avec l'ODCB. Il faut faire

attention de ne pas atteindre le canal de conduction, sinon on risque d'enlever la partie active du transistor.

Les échantillons sont soumis à un recuit sur une plaque chauffante, à une température de 110°C pendant 10 mn. Ce recuit permet l'organisation des molécules et l'évaporation du solvant.

Des transistors organiques à effet de champ de type Bottom Gate Bottom contact (BGBC) sont réalisés. Ce travail d'élaboration sera suivi de caractérisations électriques $I_{DS}=f(V_{DS})$ (caractéristique de sortie) et $I_{DS}=f(V_{GS})$ (caractérisation de transfert).

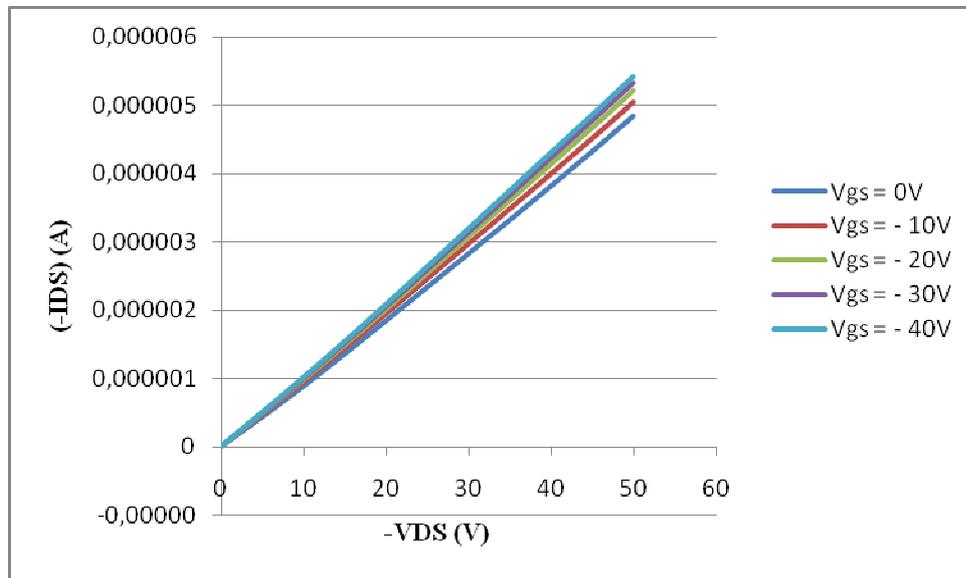


Fig. 29. Caractéristique de sortie d'un transistor organique à effet de champ avec, PMMA : isolant de grille (1 μ m), P3ht : couche active (60 nm) et électrodes : Ag

La Figure 29 représente la caractéristique de sortie d'un transistor organique à effet de champ de type top contact. Nous remarquons sur la figure que seul le régime linéaire d'un transistor à effet de champ existe, le régime de saturation n'apparaît pas sur la figure. Il y a très peu d'effet de champ. Ceci est attribué à l'épaisseur importante de l'isolant de grille PMMA (1 μ m) et à l'épaisseur du P3HT qui elle aussi est élevée. Pour les caractéristiques de transfert, elles doivent être tracées en régime de saturation. C'est la raison pour laquelle elles ne sont pas représentées.

2) Avec PVP isolant de grille :

Nous avons réalisé une autre série de transistors en changeant l'isolant de grille et la structure. Les transistors réalisés ont la configuration BGTC en utilisant l'isolant de grille qui est le poly (4, vinyl phénol) (PVP) et le P3HT est la couche active. Ces transistors sont réalisés avec la même concentration du polymère semi-conducteur le P3HT (donc la même épaisseur).

Le PVP est une poudre orange qui se dissout dans n'importe quel alcool. Il ne se dissout pas dans l'Orthodichlorobenzène, ceci est vérifié. Pour ce faire, nous préparons une solution de PVP avec une proportion de 1 g pour 5 ml d'isopropanol. La solution obtenue est soumise à une agitation magnétique et thermique de 50°C pendant 30 mn.

Pour avoir une épaisseur de 1µm, les paramètres de la tournette qui nous donnent l'épaisseur voulue ont été optimisés. Après étalonnage, les paramètres optimisés sont : $V= 5500$ tours/s, $A=4000$ tours/s² et $t=30$ s.



Fig.30. Photographie des transistors organiques BGTC avec P3HT couche active (violet) pour trois longueurs de canal 250,100 et 50 µm, l'isolant PVP et les électrodes en Argent.

Les caractérisations de sortie et de transfert des transistors ainsi réalisés sont représentées sur la figure ci-dessous.

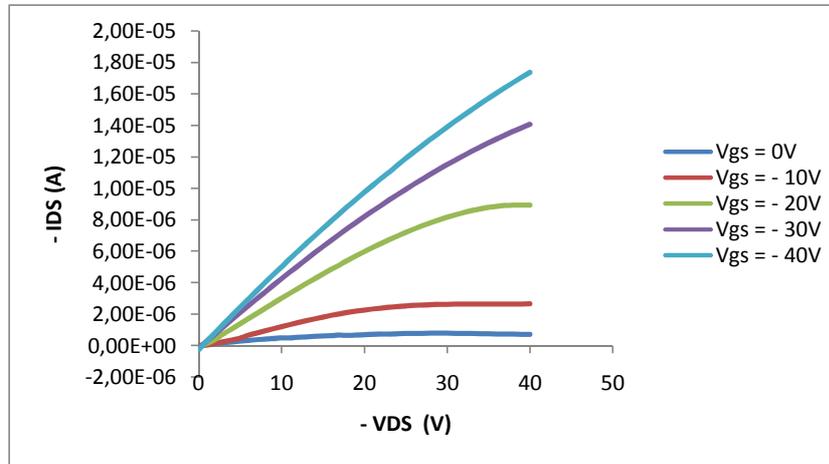


Fig. 31. Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ d'un transistor organique à effet de champ avec, PVP : isolant de grille ($1\mu\text{m}$), P3ht : couche active (60 nm) et électrodes : Ag. $L= 50\ \mu\text{m}$

La figure 31 montre l'existence des différents régimes d'un transistor à effet de champ. Dans ce cas là, le régime de saturation existe ; donc la caractéristique de transfert peut être tracée. Nous allons calculer la tension seuil ainsi que la mobilité des porteurs de charges. Ceci nous exige de tracer la courbe $I_{DS} = \text{racine}(I_{GS})$.

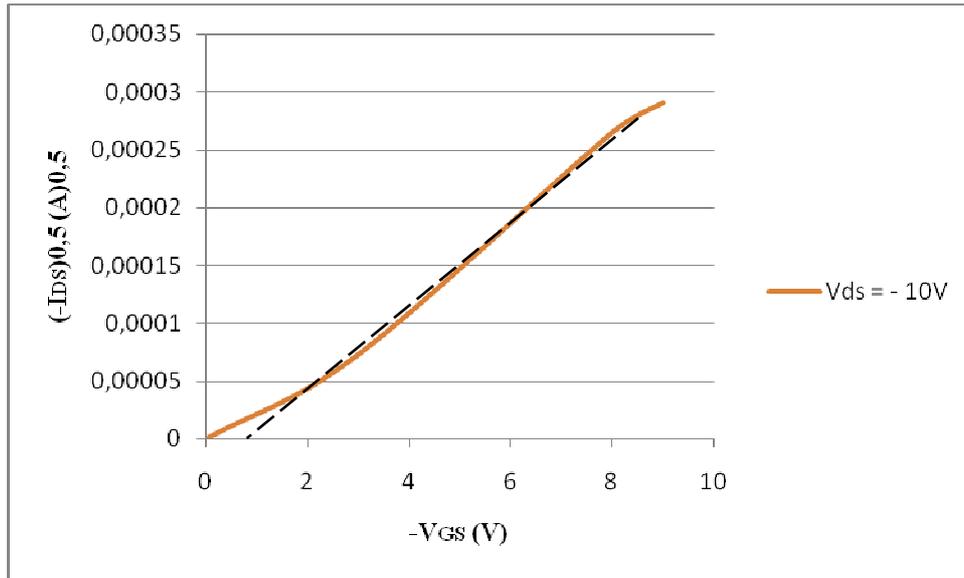


Fig. 32. Caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ d'un transistor organique à effet de champ avec, PVP : isolant de grille ($1\mu\text{m}$), P3ht : couche active (60 nm) et électrodes : Ag ($L= 50\ \mu\text{m}$).

La Figure 32 représente la caractéristique de transfert à partir de laquelle plusieurs paramètres qui caractérisent un transistor à effet de champ seront déterminés. Par exemple, si on trace la tangente de la courbe racine ($-I_{DS}$) on peut déterminer la tension seuil qui vaut 1 Volt.

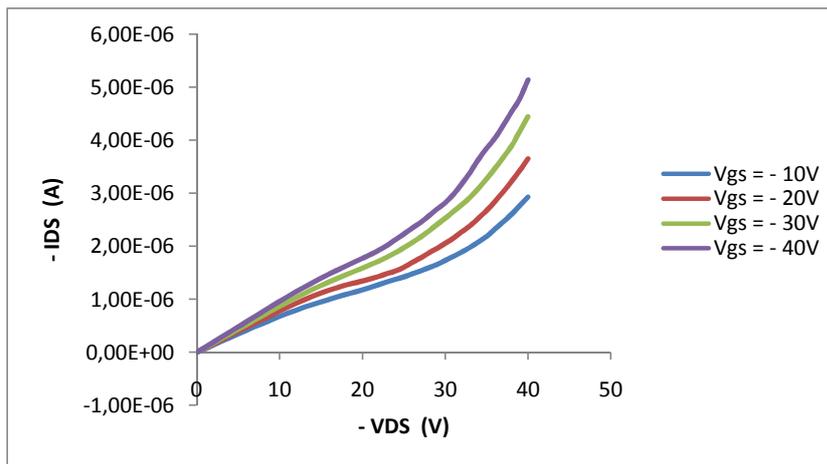


Fig. 33. Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ d'un transistor organique à effet de champ avec, PVP : isolant de grille ($1\mu\text{m}$), P3ht : couche active (60 nm) et électrodes : Ag. $L= 100\ \mu\text{m}$

La figure 33 définit la caractéristique de sortie d'un transistor organique à effet de champ avec le PVP comme isolant de grille, le P3HT est la couche active et les électrodes sont en Argent. Cette caractéristique est donnée pour une longueur de canal plus grande que précédemment (100 μm). On constate que pour une longueur de canal de 50 μm l'effet d'un champ électrique est très important par rapport à la longueur 100 μm ou l'effet résistif dans le P3HT est le phénomène prépondérant.

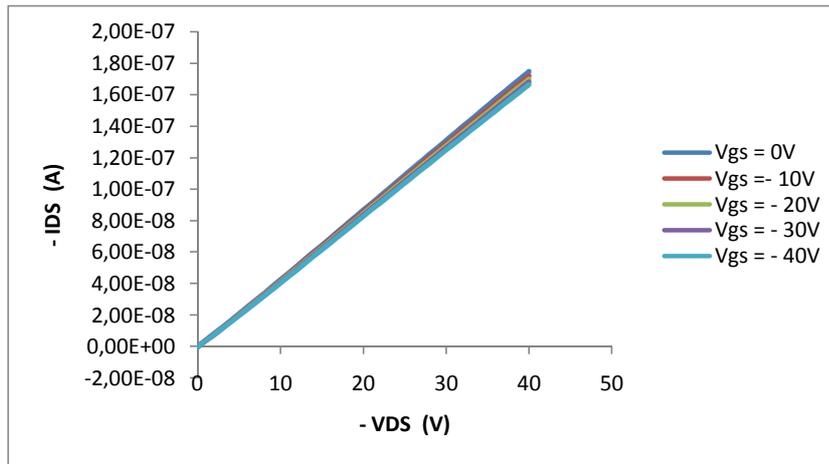


Fig. 34. Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ d'un transistors organique à effet de champ avec, PVP : isolant de grille (1 μm), P3ht : couche active (60 nm) et électrodes : Ag. L= 250 μm

La figure 34 illustre une caractéristique de sortie d'un transistor organique dont la couche isolante est le PVP est la longueur de canal de grille est de 250 μm . L'effet résistif dans la couche active (P3HT) est très important par rapport aux transistors dont la longueur de canal est de 50 μm et 100 μm . Seul le régime linéaire apparait. Le régime de saturation est masqué par l'effet résistif de P3HT.

3) Avec PVA isolant de grille :

Une autre série de transistors organiques top contact sera réalisée avec le polyvinyl alcohol (PVA) comme isolant de grille. Ces transistors seront réalisés avec la même solution de P3HT déjà préparée (10 mg pour 1 ml).

3.1) choix du solvant et de la concentration :

Il s'agit en premier de mettre en œuvre ce type d'isolant. Le choix du solvant et de la concentration du polymère sont des critères importants pour garantir les bonnes propriétés mécaniques et électriques de la couche de l'isolant. Le PVA présente une permittivité relative élevée comparée à celle du PMMA et à celle du PVP, elle vaut 7.8 cet isolant à été mis en œuvre car il permet d'obtenir des tensions seuils très petites.

Le polyvinyl alcohol PVA est sous forme de grains blancs avec une grande dimension, une masse molaire (Mw) égale à 130.000. Il possède une résistance élevée à l'oxygène et à l'humidité. Pour le rendre soluble on a testé plusieurs solvants parmi lequel nous citons comme exemple: l'éthanol, l'isopropanol, l'Orthodichlorobenzene et l'eau.



Fig. 35. Photographie de l'isolant Polyvinyl alcohol (PVA). Avec une masse molaire de 130.000 et une pureté de 99%.

Le solvant qui a pu dissoudre le PVA est l'eau. La procédure que nous avons suivie est la suivante : l'eau est chauffée à une température de 90°C, sous agitation magnétique nous avons ensuite ajouté doucement et finement les grains de PVA. Laisser agiter 24 heures. Le PVA est soluble dans l'eau. Pour un premier test, nous allons préparer une solution de proportion de 400 mg de PVA pour 5 ml d'eau.

Nous avons optimisé les paramètres de la tournette pour une épaisseur de 1 μm de l'isolant de grille. Nous allons aussi déposer des épaisseurs inférieures à 1 μm , ceci dans le but de voir l'influence de l'épaisseur de cet isolant sur les caractéristiques électriques des transistors organiques.

3.2) *L'effet de l'isolant de grille PVA sur les caractéristiques d'un transistor organique:*

Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de l'isolant de grille sur les performances d'un transistor organique à effet de champ en faisant varier les vitesses de dépôt avec l'épaisseur.

Déposer plusieurs épaisseurs du polyvinyl alcool pour différentes vitesses de dépôts pour la même concentration de PVA. La figure 36 illustre la variation de l'épaisseur déposée en fonction de la vitesse de dépôt.

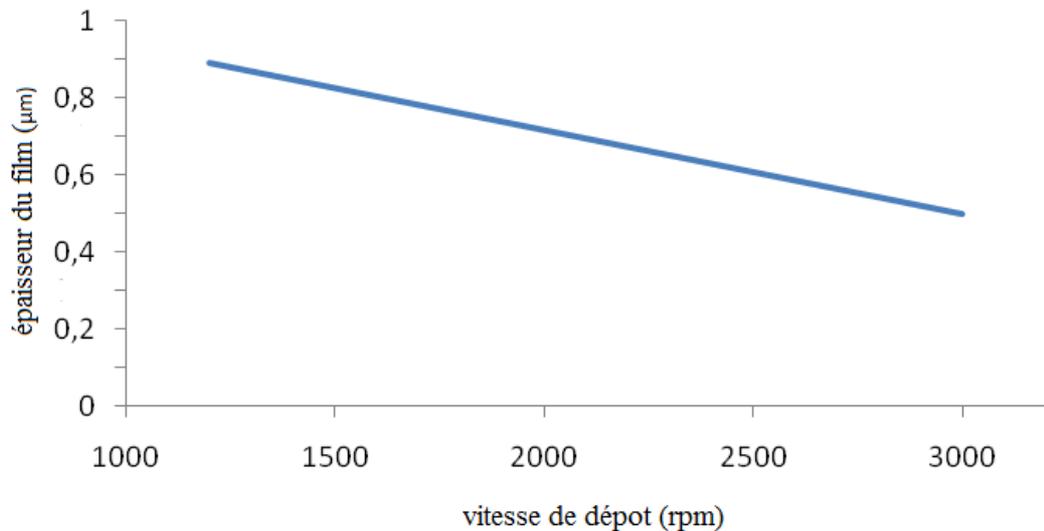


Fig. 36. Variation de l'épaisseur déposée en fonction de la vitesse de dépôt de la tournette pour un $t = 30$ s et $A = 1000$ trs/s².

Nous avons décidé de ne pas délimiter le contact de grille (pas de gravure de l'ITO) car un premier test a conduit systématiquement à des courts-circuits. Faire le nettoyage des échantillons d'ITO/verre.

La couche déposée de l'isolant de grille (PVA) présente une épaisseur de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ pour les paramètres de la tournette :

$V = 1500$ trs/s, $A = 1000$ trs/s² et $t = 30$ s. Un recuit des échantillons à une température de 110°C pendant 30 mn permet l'évaporation du solvant (H₂O). La couche active de P3HT est déposée avec les mêmes paramètres que précédemment ($V = 3000$ trs/s, $A = 1500$ trs/s² et $t = 30$ s), faire un recuit de 110°C pendant 10 mn.

La dernière étape est le dépôt des électrodes source et drain en Argent par la technique sublimation thermique sous une pression de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar avec une croissance de 1 nm pour 10 s. L'épaisseur déposée est de 50 nm.

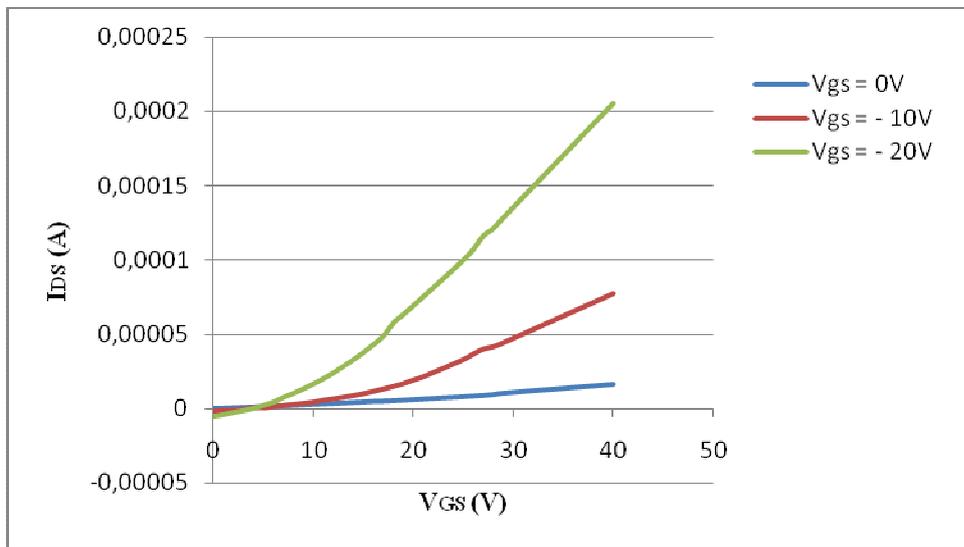


Fig. 37. Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ d'un transistor organique à effet de champ avec, PVA : isolant de grille (0,8 μ m), P3HT : couche active (250 nm) et électrodes : Ag et $V_{DS} = -30$ V.

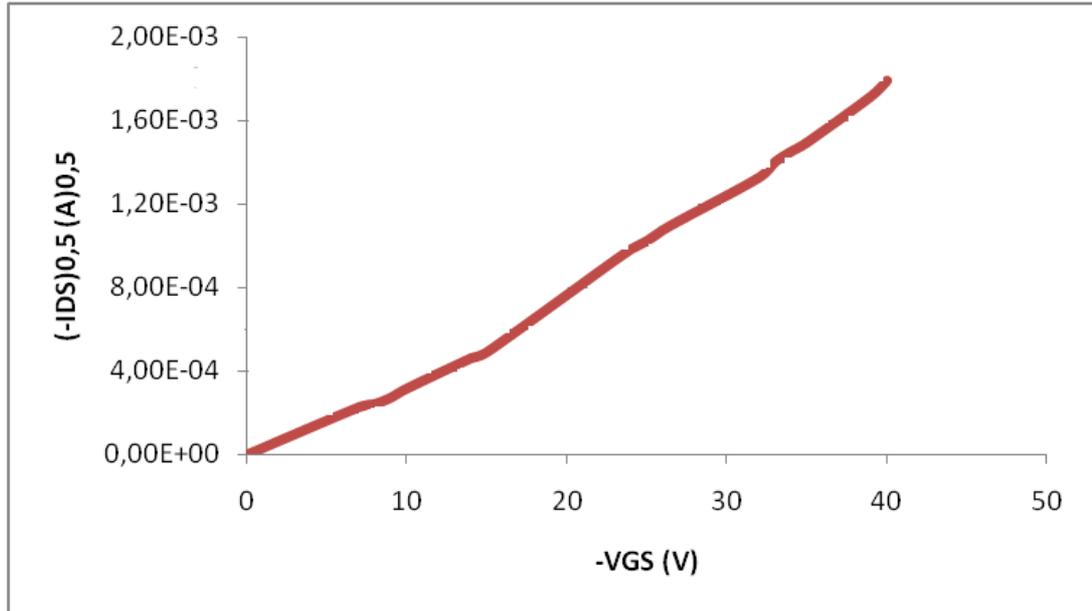


Fig. 38. Caractéristique de transfert d'un transistor organique à effet de champ avec P3HT comme couche active.

Comme précédemment l'effet résistif de la couche active masque sûrement une partie de l'effet de champ car il reste impossible de visualiser la saturation ; cependant pour la valeur V_{DS} de 30 V une caractéristique de transfert a été tracée, une tension de $-4V$ est ainsi été déterminée. Cette valeur élevée par rapport à celle espérée est sûrement liée à la plus grande épaisseur du PVA et a une longueur de canal qui reste prohibitive vis-à-vis de la faible conductivité des matériaux semi-conducteur mis en œuvre.

Nous avons réalisé des transistors organiques à effet de champ avec une épaisseur de l'isolant de grille de 800 nm. Ceci va se faire en premier lieu avec le polymère semi-conducteur intrinsèque qui est le Pentacène. Ce dernier possède des propriétés électroniques nettement meilleures que le P3HT en particulier du point de vue de la mobilité (100 fois meilleur). La figure 38 représente la caractéristique de sortie d'un transistor organique à effet de champ avec : PVA isolant de grille, déposé avec une épaisseur de 0.8 μm , couche active le pentacène (50 nm) et les électrodes sont faites en Argent avec une épaisseur de 50 nm.

Le pentacène appartient à la famille des petites molécules. Selon son état physique, il se dépose par évaporation sous vide. Cette technique a l'avantage de

donner des films minces relativement ordonnées, ce qui permet d'améliorer les performances des transistors.

3.3) choix de l'Argent comme électrode métallique

Les contacts vont se faire avec l'Argent. L'Argent a un travail de sortie de 4.7 eV. Cela veut dire, que son niveau d'énergie va se situer au milieu de la bande interdite de la couche active. Il sera proche du niveau d'énergie LUMO pour faire passer les électrons de l'électrode métallique vers le semi-conducteur, en même temps proche du niveau d'énergie HOMO pour qu'il puisse capter des trous du semi-conducteur vers les contacts. Ceci favorise le transport des deux types de porteurs de charges. Donc le courant de conduction augmente.

Les étapes de dépôts des différentes couches pour la réalisation des transistors organiques à couches minces, sont les suivantes:

1) Nettoyage des substrats verre/ITO

2) Dépôt de la couche isolante (PVA), avec une épaisseur de 800 nm. Les paramètres de la tournette sont les suivants: $V= 2000$ trs/s, $A= 1200$ trs/s² et $t=30$ s. Enlever une bande de 1 mm de PVA avec de l'eau pour avoir le contact de l'ITO

3) dépôt du pentacene par évaporation sous-vide, pour une pression de 2.10^{-6} mbar avec une température de sublimation de 350 °C. La couche déposée est de l'ordre de 50 nm

4) la dernière étape consiste à déposer les électrodes source et drain en Argent. Les épaisseurs déposées des deux électrodes sont : 50 nm.

Une fois que les transistors sont mis en œuvre, ils sont caractérisés pour visualiser les deux caractéristiques qui caractérisent un transistor à effet de champ. Ceci nous permet de constater que le travail qui a été fait auparavant est correct ou non.

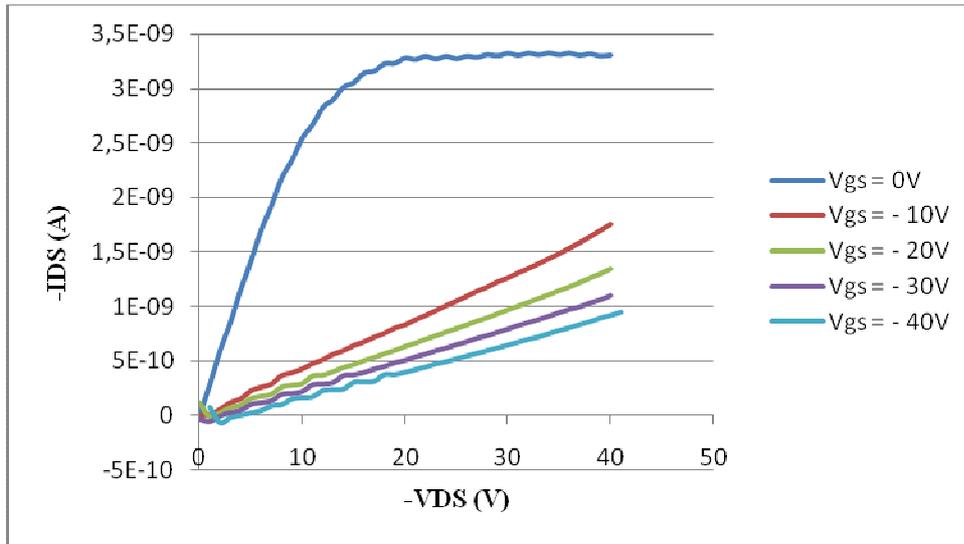


Fig. 39. Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ d'un transistor organique à effet de champ avec, PVA : isolant de grille ($0,8 \mu\text{m}$), Pn : couche active (50 nm) et électrodes : Ag. $L = 50 \mu\text{m}$

Nous avons obtenu des résultats pour le moins étranges. Nous remarquons que les trois régimes existent pour une tension de grille nulle. Le régime de saturation disparaît avec l'augmentation de la tension de grille.

Nous constatons aussi la diminution de courant de drain avec l'augmentation de courant de grille. Ceci peut-il s'expliquer par le choix du métal et ou de l'isolant ou encore par un problème de manipulation ?

Une autre série de transistors est alors réalisée avec l'Or comme électrode métallique car cette électrode se prête bien à l'injection de trous dans la couche de pentacène. Les caractéristiques de sortie des transistors à effet de champ avec PVA isolant de grille, Pn couche active et les électrodes sont faites en Or et les longueurs de canal sont 50 et $100 \mu\text{m}$. Cette fois-ci, les caractéristiques de sorties sont correctes et nous avons pu tracer les caractéristiques de transfert sur lesquelles on peut constater que la tension seuil reste de l'ordre de quelques volts. S'il est possible avec le pentacène d'obtenir de meilleures caractéristiques, il est toujours impossible d'avoir de très faibles tensions de seuil comme certaines équipes de recherche ont pu le faire [42].

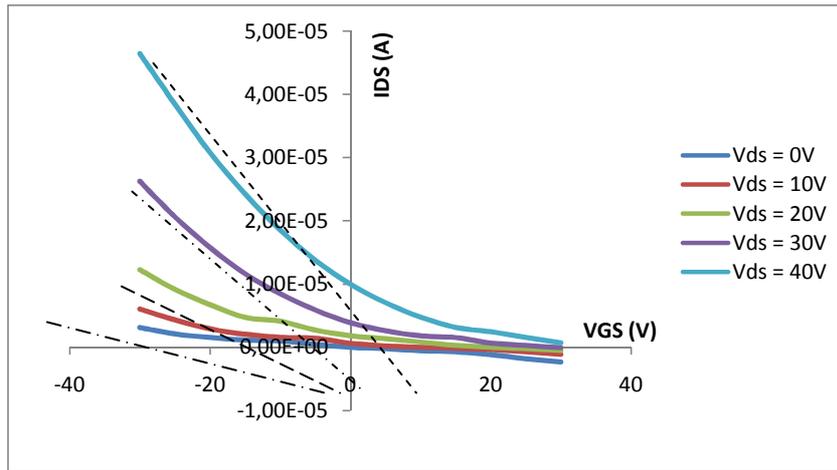


Fig.40 Caractéristique de transfert d'un transistor de type PVA-Pn-Or avec 50µm longueur de canal.

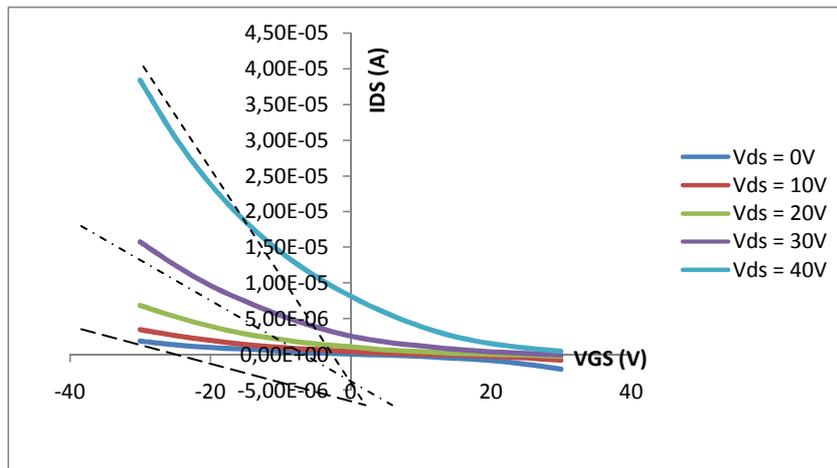


Fig.41. Caractéristique de transfert d'un transistor de type PVA-Pn-Or avec 100µm longueur de canal.

B) Transistors organiques Bottom Contact avec une couche active un mélange de P3HT-PCBM

Nous avons réalisé des transistors à effet de champ organique avec un mélange donneur-accepteur (P3HT-PCBM). La structure que nous allons élaborée est de type BGBC. Dans cette opération les substrats ITO/verre sont gravés et nettoyés ; ensuite

nous avons procédé au dépôt de la couche du polymère isolant avec la technique du sol-gel (spin-coating).

1) Dépôt de la couche isolante à la tournette

Nous avons choisi deux polymères isolants déjà utilisés, il s'agit du PVP et PVA. Ces polymères sont préparés en solution avec des alcools légers et avec des proportions déjà utilisées.

Le dépôt de PVA par spin-coating se fait pour les paramètres suivant: $V=1500$ rpm, $A= 1000$ rpm/s et la durée du dépôt est de 30 s. Le PVP est déposé pour une $V=5500$ rpm, $A = 4000$ rpm/s et le temps est de 60 s. Réaliser deux séries de transistors organiques à base de P3HT-PCBM couche active. La première série, le PVP sera l'isolant de grille et la deuxième série c'est le PVA qui sera la couche isolante de transistors.

Une fois que les deux isolants sont déposés, nous avons fait un recuit à une température de 110°C pendant une heure et demie. Les épaisseurs déposées pour le PVP et le PVA sont respectivement $1\ \mu\text{m}$ et $800\ \text{nm}$. L'opération qui s'en est suivie a consisté en le dépôt des électrodes en Argent par évaporation sous vide.

2) Dépôt de la couche active P3HT : PCBM à la tournette

Le procédé d'élaboration du mélange P3HT : PCBM en solution s'effectue en utilisant des solutions séparées. Chaque produit est mélangé avec le solvant l'orthodichlorobenzène (ODCB) séparément dans la boîte à gants.

- Une solution de 1 de $60\ \text{mg/ml}$ de P3HT dans le chlorobenzène est obtenue par ajout du matériau dans le solvant soumettre cette solution à une agitation magnétique et thermique pour une température de 70°C pendant 30mn.
- Une solution de 2 de $48\ \text{mg/ml}$ de PCBM dans le même solvant. On fait subir à la solution une agitation magnétique et thermique à une température de 70°C pendant 30mn.

Les deux solutions sont ensuite mélangées en mettant la solution de PCBM dans celle de P3HT. La solution obtenue sera conservée sous agitation magnétique et thermique

dans la boîte à gants au moins deux heures avant son utilisation, la température étant de 50°C.

S'ensuit le dépôt de la couche active de P3HT-PCBM avec le spin coating. L'épaisseur déposée est de l'ordre de 90 nm. Cette couche est déposée avec les paramètres techniques suivants : $V = 4000$ rpm, $A = 3500$ rpm/s et $t = 50$ s.

La caractéristique de sortie avec PVA isolant de grille est représentée sur la figure ci-dessous.

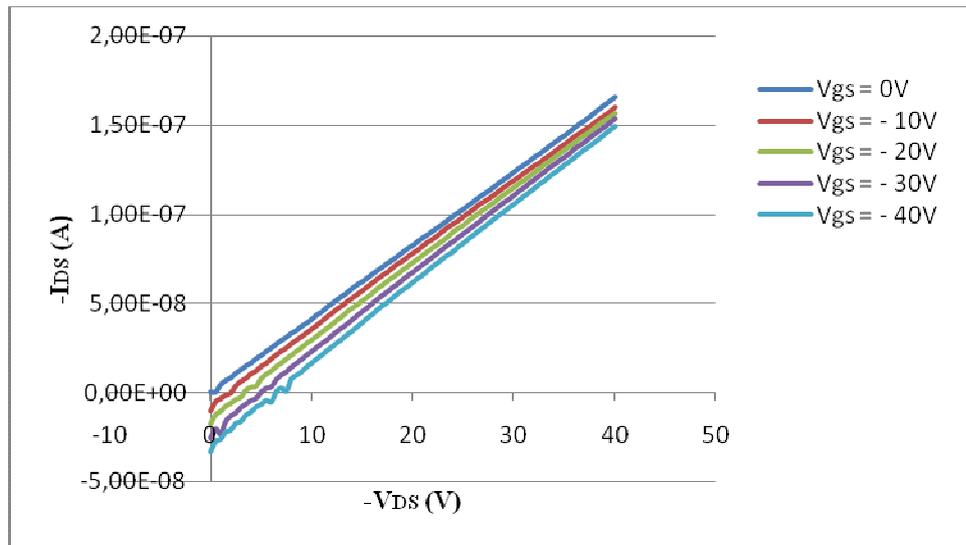


Fig. 42. Caractéristique de sortie avec PVA isolant de grille. P3HT-PCBM couche active. $L = 50\mu\text{m}$.

Cette caractéristique de sortie ne montre pas les trois régimes d'un transistor à effet de champ. Le courant de sortie diminue avec l'augmentation de la tension de polarisation. L'épaisseur de la couche active est très supérieure à l'épaisseur des contacts. De ce fait le régime de saturation est masqué par l'importance des courants de fuite hors du canal de conduction par une limitation de la mobilité ou de la longueur de ce canal.

Ceci est un premier essai pour la réalisation des transistors ambipolaires c'est un sujet de recherche d'actualité. Afin d'obtenir des résultats satisfaisants, il faut faire plusieurs tests et trouver les bons paramètres de dépôt et les bonnes concentrations de la couche active pour réussir l'obtention du transistor adéquat.

Chapitre IV

Transistors organiques à effet de champ en couches minces avec le mélange PVP:ZnO isolant de grille

1. Introduction

Les transistors sont utilisés comme amplificateurs pour un signal électrique ou comme commutateurs comme les mémoires bistables.

La permittivité relative d'un isolant est un paramètre très important pour le bon fonctionnement d'un transistor. Elle doit être importante pour que l'isolant joue son rôle correctement.

Dans cette thèse, nous avons principalement porté intérêt sur l'augmentation de la permittivité diélectrique des polymères isolants ainsi que leurs effets sur les caractéristiques électriques des transistors organiques en couches minces (OTFTs). L'étude a été réalisée à partir d'un des polymères isolants le plus souvent utilisé pour les transistors organiques à effet de champ : le PVP (poly 4, vinylphénol) dont la permittivité diélectrique relative est de 3.6. Cette faible permittivité limite les performances des transistors organiques réalisés. Pour augmenter cette permittivité, des nanoparticules de ZnO ont été insérées dans la matrice du polymère de manière contrôlée.

Dans cette étude, nous avons élaboré des nanoparticules de ZnO au Laboratoire XLIM de Limoges par une technique de dépôt qui est l'IBS (Pulvérisation par faisceau d'ions). Pour cela, une structure de type Métal-Semiconducteur-Métal (M-Sc-M) est ainsi réalisée.

1. Structure électronique Métal-Semiconducteur-Métal

Nous avons donc mis au point des structures de type M-Sc-M (Métal-Semiconducteur-Métal) sont réalisées, soit : ITO-ZnO-Or et ITO-ZnO-Ag.

Le ZnO est un semi-conducteur composé à large gap. Sans dopage, sa résistivité à température ambiante est assez élevée (plus de $100 \Omega/\square$). Nous avons procédé à des tests afin d'obtenir des couches épaisses (300 nm); le ZnO est déposé par pulvérisation par faisceaux d'ions (IBS). Le ZnO massif est obtenu sur une durée de plus de trois heures et l'électrode, en Argent ou en Or, est déposée par sublimation thermique.

La réalisation de la structure M-Sc-M passe par plusieurs étapes : la première consiste à graver l'ITO pour une géométrie bien définie. Nous utilisons toujours les mêmes échantillons avec des dimensions de $(12 \times 12) \text{ mm}^2$. Une bande d'ITO d'épaisseur de 1 mm est enlevée à l'aide

d'un acide chlorhydrique (HCL) chauffé à 90 °C. Ensuite l'échantillon est mis dans un bain d'acétone à ultrasons qui sera suivi d'un bain d'éthanol, puis rincé dans de l'eau distillé et à l'aide de l'isopropanol. La figure 1 montre la structure de l'échantillon après gravure.

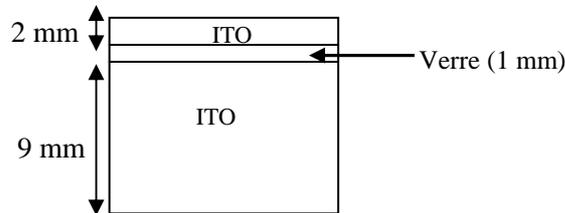


Fig.1. Gravure d'une bande de 1 mm ITO sur un substrat en verre

La deuxième étape consiste à déposer une couche isolante qui est l'oxyde de Zinc (ZnO). La couche déposée de ZnO est au milieu de l'échantillon et les extrémités seront protégées par un scotch double face très résistant. La figure 2 montre la couche déposée de ZnO par pulvérisation par faisceaux d'ions (IBS). La couche déposée de ZnO présente alors une couleur jaunâtre.

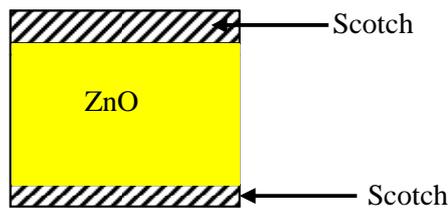


Fig.2. Dépôt de l'oxyde de Zinc par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS).

L'épaisseur déposée n'est pas connue, la valeur de cette épaisseur dépend de la durée de dépôt. Pour connaître exactement l'épaisseur déposée il faut faire appel au profilomètre mécanique; nous en avons utilisé le profilomètre Bruker DEKTAK XT. C'est une technique de caractérisation qui est destinée à estimer l'épaisseur d'un échantillon déposé. Nous avons utilisé cette technique très délicate à l'aide du logiciel vision 64. Pour cela, on fait une marge sur la surface de la couche déposée ensuite le profilomètre estimera l'épaisseur entre la couche déposée et la couche enlevée. Cette technique a été développée dans le deuxième chapitre.

La troisième étape consiste à déposer une électrode métallique en Or. Le dépôt de cette électrode est réalisé par l'évaporation thermique sous vide à travers un masque métallique. Nous avons conçu un masque avec une géométrie différente des masques que nous avons utilisés auparavant.

La pression de dépôt est de 2.10^{-6} mbar. La figure 3 représente une structure de type M-Sc-M.

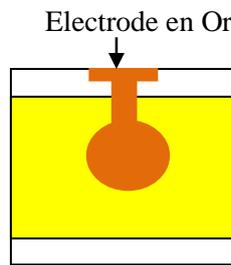


Fig.3. Dépôt d'une électrode en Or

Nous avons polarisé la structure réalisée avec différentes tensions, puis effectué plusieurs tests pour vérifier le comportement physique de la couche d'oxyde de Zinc (ZnO), c'est-à-dire, vérifier le comportement de ZnO par rapport aux deux électrodes (ITO et Or).

Dans le cas où l'oxyde de Zinc (ZnO) est un isolant, prendre la mesure de la permittivité diélectrique de la couche déposée par la technique Spectroscopie d'impédance. La figure 4 montre la structure électronique réalisée de type M-Sc-M.

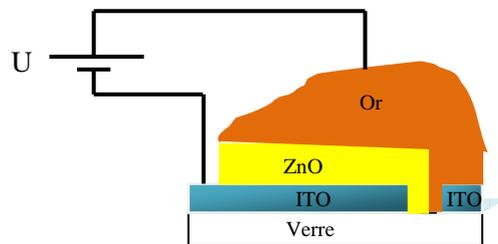


Fig. 4. Structure électronique de type Métal-Semiconducteur-Métal.

Nous constatons de forts courants qui traversent la couche de ZnO, ceci nous empêche de mesurer la permittivité diélectrique de ZnO. Nous avons déposé plusieurs couches de ZnO à différentes épaisseurs, le même effet de court-circuit est observé. Que ce soit avec les fines couches de 30 nm ou bien avec une épaisseur épaisse de 300 nm. Dans ce cas le ZnO déposé à chaque fois se comporte comme un semi-conducteur, ce n'est pas intéressant de mesurer sa permittivité diélectrique. Ceci peut être expliqué par le non remplissage des lacunes par l'oxygène

dans la structure de ZnO. Il faut contrôler le flux d'oxygène envoyé à l'intérieure du Bloc expérimental (IBS) mais ce n'est pas possible. Cette technique utilisée nous a pas permis de réaliser des nanoparticules de ZnO ce qui nous a poussé a les achetées auprès de Sigma-Aldrich de Genes 'Ink pour pouvoir continuer et atteindre l'objectif de ce travail.

2. Transistors organiques à effet de champ top contact :

Nous avons réalisé des transistors organiques de type *Bottom Gate Top Contact* (BGTC) avec le Pentacène comme couche active et le mélange PVP:ZnO avec différentes proportions de ZnO comme isolant de grille.

2.1. Traitement des nanoparticules de ZnO :

Les nanoparticules de ZnO et le polymère isolant le PVP sont deux matériaux de nature différente. La répartition non uniforme des nanoparticules inorganiques dans la matrice du polymère isolant provoque une dégradation des performances électriques et physiques des transistors organiques en couches minces (OTFTs). Cette défiance de ce composant est dû à:

- 1) La haute densité des courants de fuites.
- 2) L'augmentation de la rugosité de l'interface entre l'isolant de grille et le semi-conducteur (couche active).

Pour ces raisons nous avons ajouté un acide traitant dans la solution des nanoparticules pour améliorer les surfaces des nanoparticules et de les adapter au polymère.

Pour améliorer la compatibilité des nanoparticules de ZnO avec la matrice du Polymère le PVP, un ligand de structure similaire aux unités de répétitions de PVP a été ajouté : 1 g d'acide (4-hydroxybenzoïque) dans 10 ml de solution de ZnO. Ce traitement est fait dans le but de modifier et d'adapter les surfaces des nanoparticules de ZnO au polymère. Aussi, pour améliorer les performances des transistors réalisés.

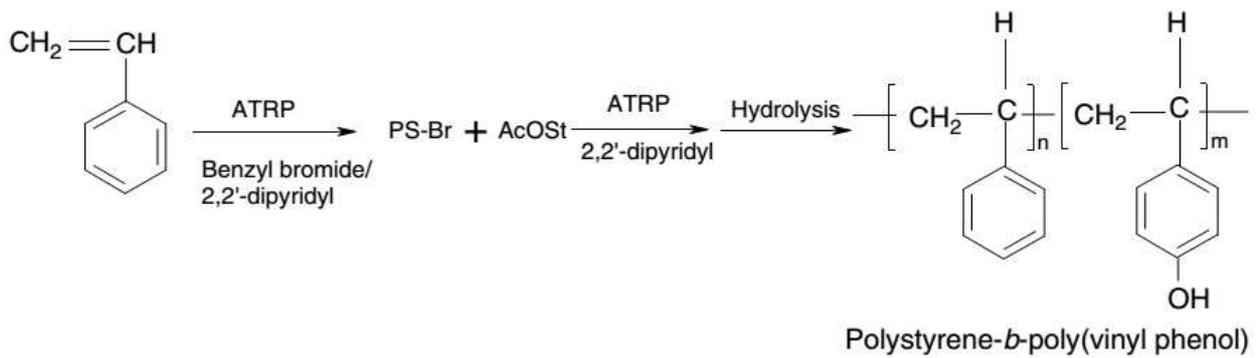


Fig 5. Formule chimique d'acide 4-hydroxybenzoïxc.

Les caractéristiques des nanoparticules de ZnO en solutions sont : 1% en masse de ZnO dans l'éthanol, avec une taille inférieure à 10 nm. Le polymère isolant PVP est soluble dans tous les alcools légers. Pour voir l'influence des nanoparticules de ZnO sur les caractéristiques électriques des transistors à effet de champ, nous avons réalisé deux séries de transistors organiques.

Dans la première série, l'isolant de grille est préparé en dissolvant 1g de PVP poudre dans 5 ml d'alcool l'isopropanol (absence de ZnO). La deuxième série, nous avons mélangé 1g de PVP en poudre dans 5 ml de solution de nanoparticules de ZnO (présence de ZnO). Les deux solutions des polymères isolants sont soumises à une agitation thermique à 50°C pendant 30 mn pour avoir des solutions homogènes.

La caractéristique courant-tension (I-V) de sortie des transistors à effet de champ basé uniquement sur le PVP et le mélange ZnO:PVP ont été mesurées dans l'obscurité, sous vide atmosphérique à 300 K à différentes tensions V_{GS} dans l'intervalle de [- 40, 0] V.

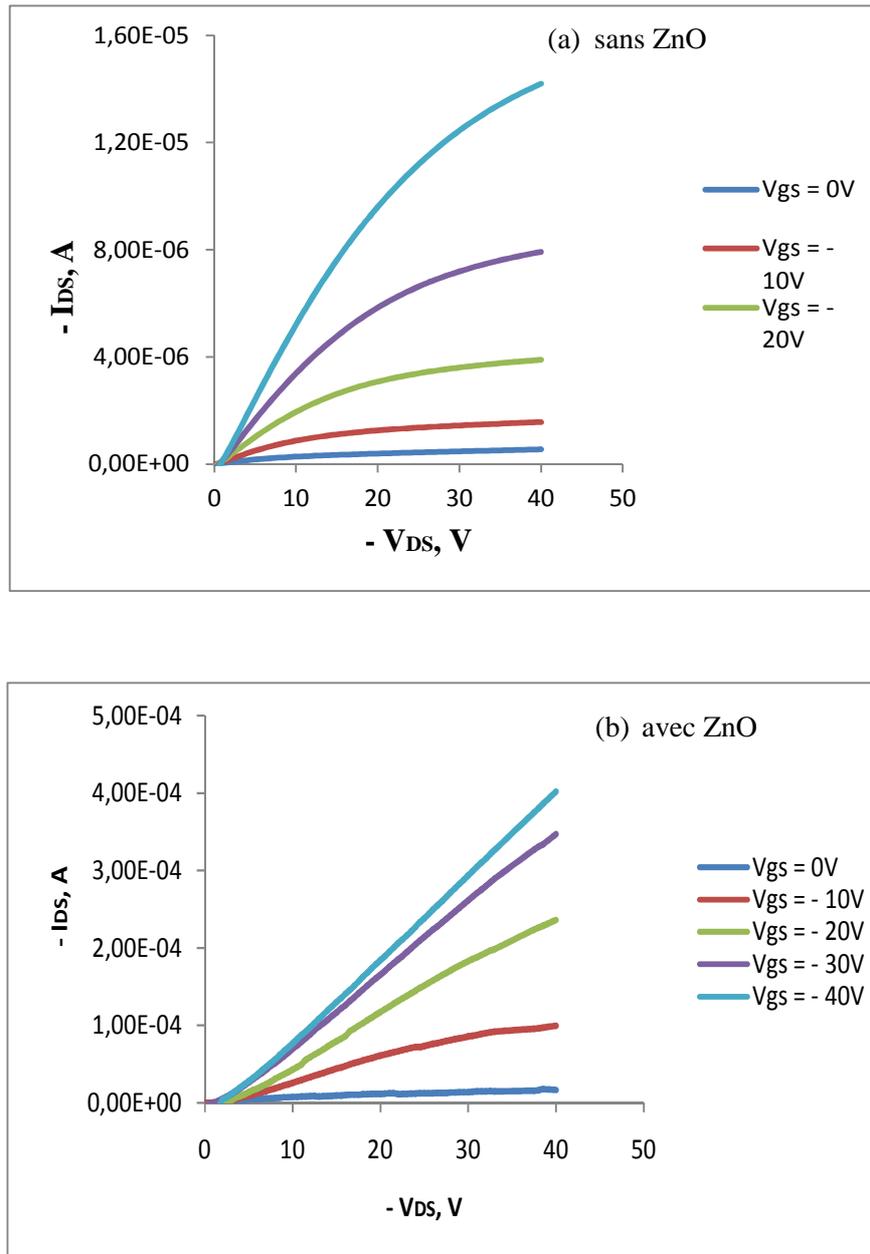


Fig. 6. Caractéristique courant-tension d'un transistor à effet de champ avec : (a) la couche d'isolant de grille est basée uniquement sur le PVP et (b) la couche d'isolant de grille est composite basée sur le PVP :ZnO.

Les figures 6a et 6b représentent les caractéristiques de sortie (I-V) d'un transistor à effet de champ pour différentes tension de drain V_{GS} avec une couche isolante qui contient uniquement le PVP et l'autre couche isolante est composite qui se base sur le PVP et les particules de ZnO. Une amélioration du courant de drain est observée avec l'ajout des nanoparticules de ZnO dans la matrice du polymère isolant PVP. Les trois modes de fonctionnement d'un transistor à effet de

champ existent pour les deux transistors réalisés. Pour une meilleure comparaison, la caractéristique courant-tension est tracée sur la même courbe pour les deux séries de transistors avec une tension de grille fixe ($V_{GS} = -10V$) (La figure 7).

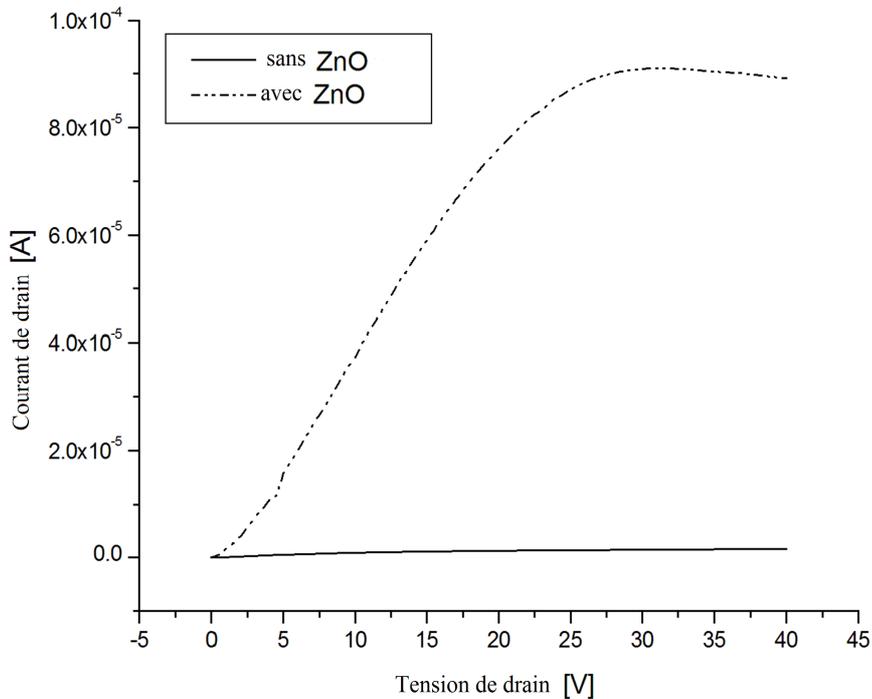


Fig .7. Caractéristique de sortie d'un transistor organique à effet de champ avec: $V_{GS} = -10 V$ et un canal de conduction de $100 \mu m$. Série 1: 1 g de PVP dans 5 mL d'alcool d'isopropanol (sans ZnO nanoparticules). Série 2: 1 g de PVP dans 2.5 mL de solution de ZnO nanoparticules (avec ZnO nanoparticules).

La présence de nanoparticules de ZnO entraîne l'amélioration du courant de drain avec un facteur de 40. L'effet de champ est meilleur pour la seconde solution et les trois modes apparaissent bien par rapport à la première solution.

Pour mieux voir l'effet des nanoparticules sur la caractéristique de sortie, nous avons tracé plusieurs courbes pour les deux solutions avec différentes tensions de grille et différentes longueur de grille.

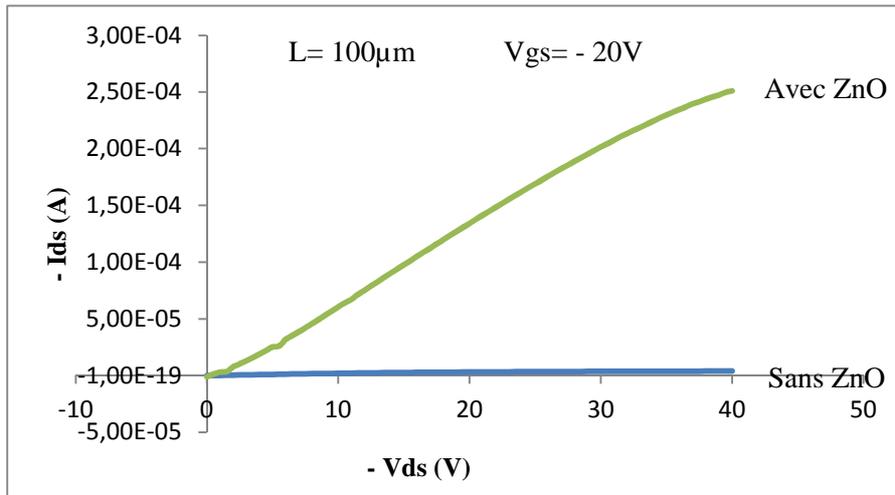


Fig. 8. Caractéristique de sortie des transistors organiques avec en bleu sans les particules de ZnO, en vert avec les particules de ZnO et la tension de grille est de – 20V.

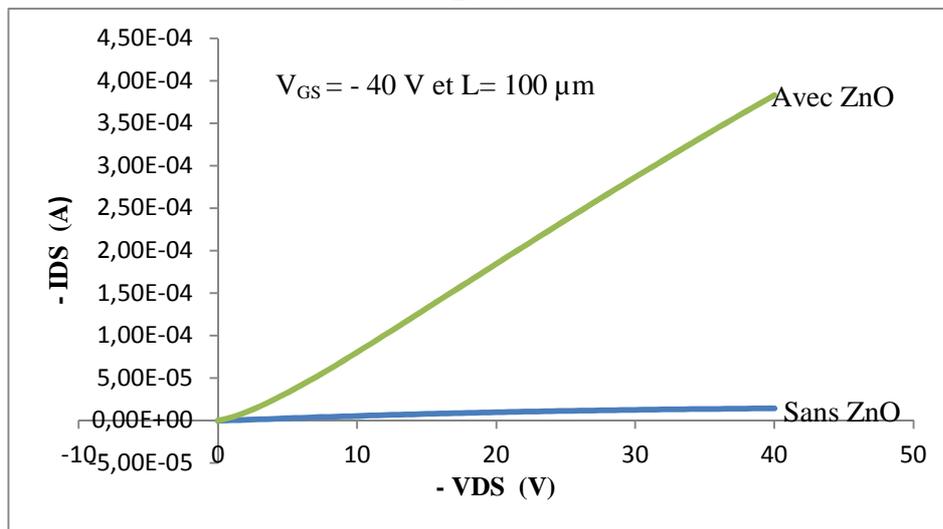


Fig. 9. Caractéristique de sortie d'un transistor Top Contact avec une tension de grille V_{GS} = -40 V et L = 100 µm (en bleu sans les particules de ZnO et en vert avec particules de ZnO).

Les figures 8 et 9 présentent le courant actif des transistors réalisés et qui augmente avec la présence des nanoparticules de ZnO. L'effet de champ existe, il apparait moins pour une tension de grille – 40 V. Pour une tension de drain égale à 40 V le régime linéaire existe toujours pour des tensions de grille supérieure à – 40 V. Pour que le régime de saturation apparaisse, pour une

polarisation de grille de -40 V , polariser le transistor avec des tensions de drains supérieures à 40 V .

Les figures 12 et 13 représentent les caractéristiques de sorties des transistors organiques réalisés pour des longueurs de grille de $50\text{ }\mu\text{m}$.

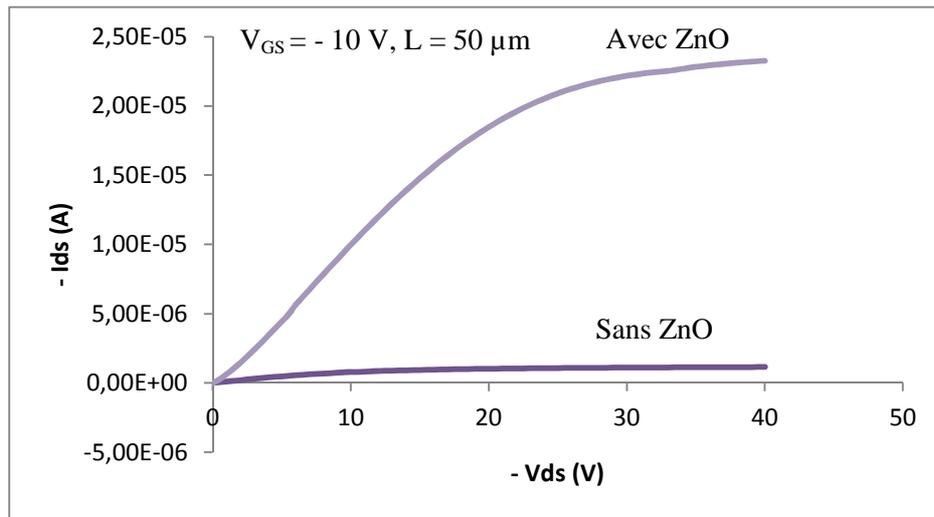


Fig. 10. Caractéristique de sortie pour des transistors organique avec une longueur de grille de $50\text{ }\mu\text{m}$ et $V_{GS} = -10\text{ V}$.

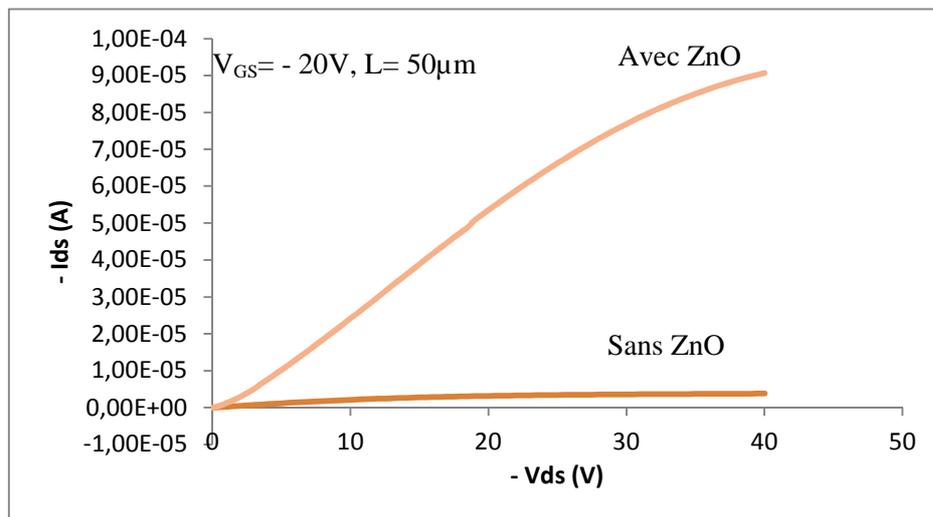


Fig. 11. Caractéristique de sortie pour une tension de grille égale à -20 V

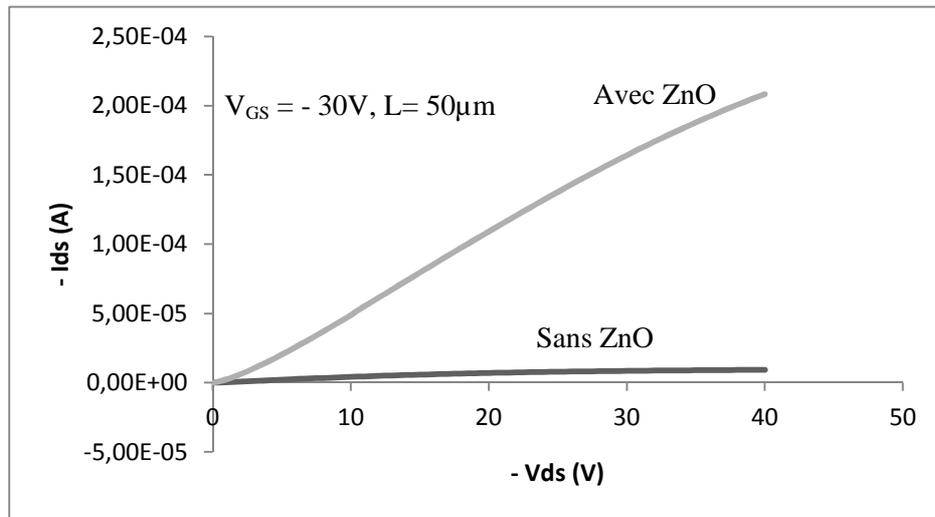


Fig. 12. Caractéristique de sortie pour le même transistor sans et avec les nanoparticules de ZnO pour une tension de grille de - 30 V.

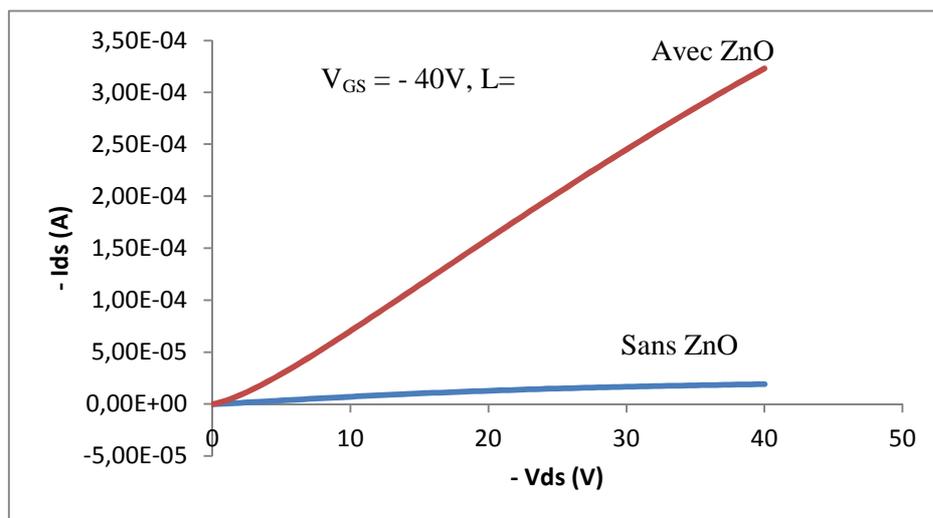


Fig. 13. Caractéristique de sortie pour une tension de grille de - 40V pour un isolant de grille sans ZnO (bleue) et un isolant de grille avec ZnO.

Le courant de drain augmente avec l'augmentation de la tension de grille. Il prend des valeurs importantes avec la présence des nanoparticules de ZnO dans la matrice du polymère. L'effet du champ apparaît parfaitement pour une tension de - 10 V et moins pour - 20 V. Le régime de saturation est masqué à partir de la tension de - 30 V, il faut polariser avec des tensions plus importantes pour qu'il apparaisse.

2.2. L'effet des nanoparticules sur le courant de Drain :

Les variations du courant de drain en fonction de la concentration des nanoparticules dans la matrice du polymère isolant PVP pour les différentes tensions de polarisation V_{DS} et V_{GS} sont représentées par les figures suivantes :

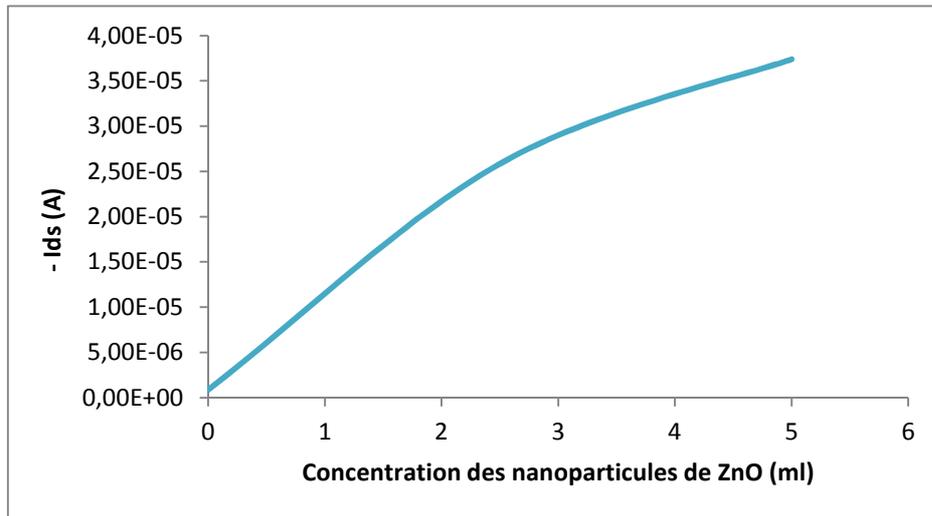


Fig. 14. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -10$ V, $V_{GS} = -10$ V et $L = 100$ μm .

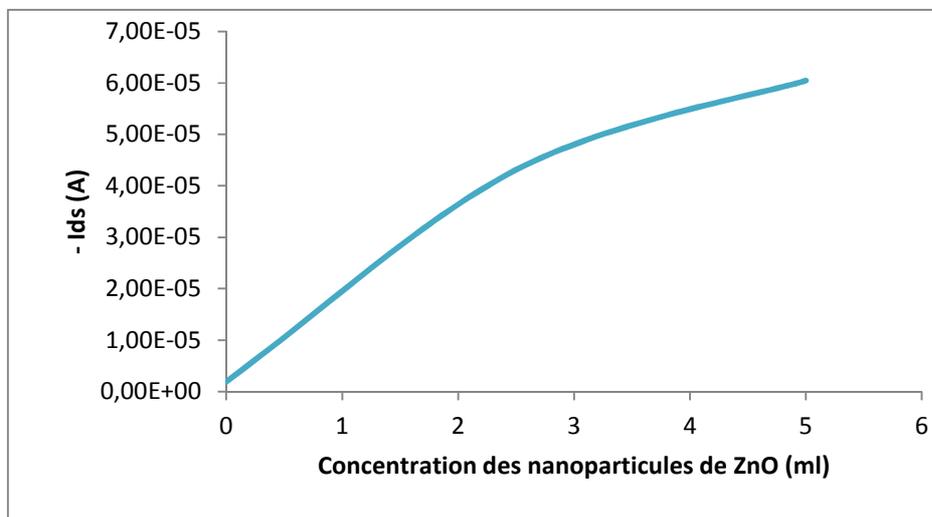


Fig. 15. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -10$ V, $V_{GS} = -20$ V et $L = 100$ μm .

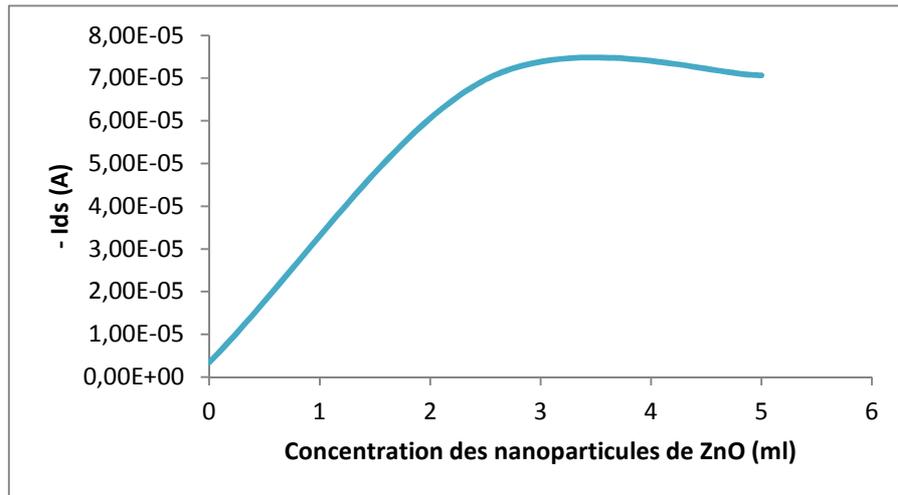


Fig. 16. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -10$ V, $V_{GS} = -30$ V et $L = 100$ μm .

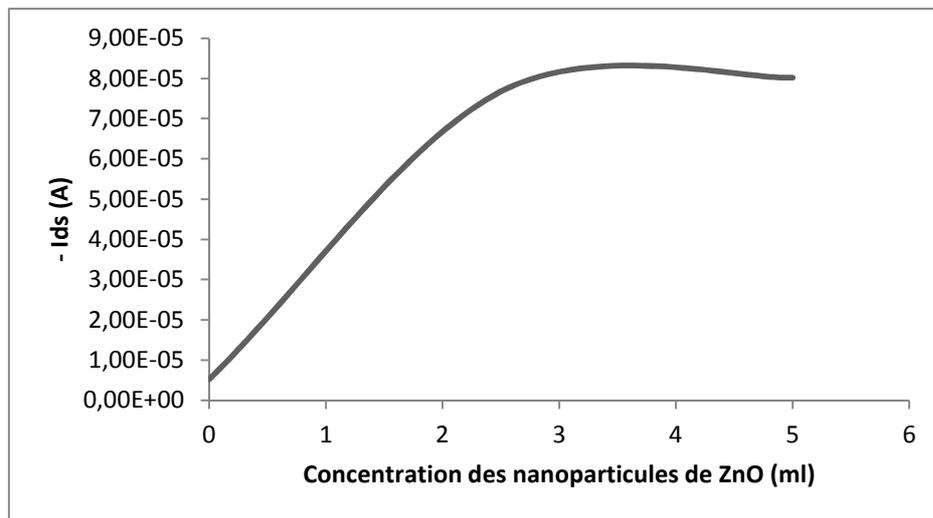


Fig. 17. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -10$ V, $V_{GS} = -40$ V et $L = 100$ μm .

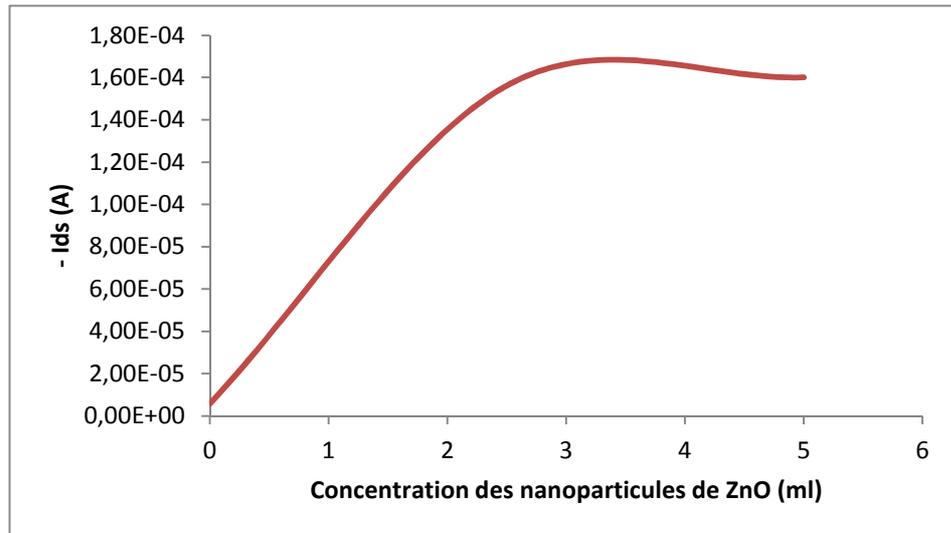


Fig. 18. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -20$ V, $V_{GS} = -30$ V et $L = 100$ μm .

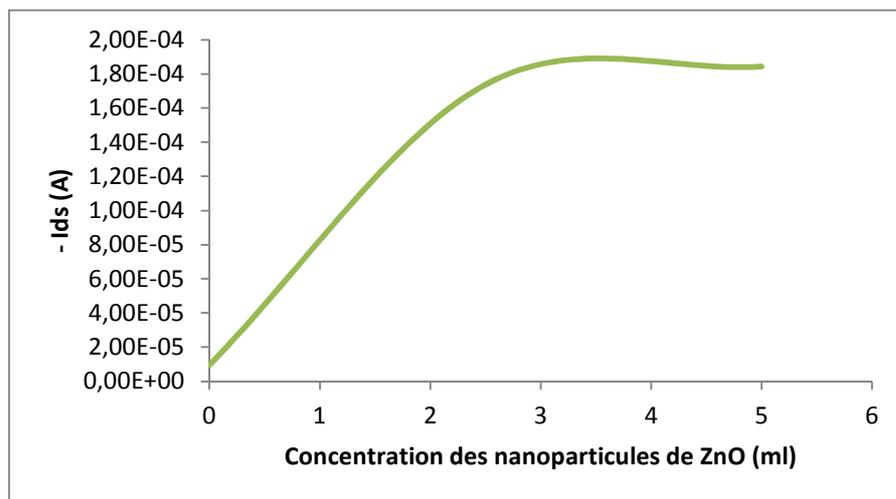


Fig. 19. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -20$ V, $V_{GS} = -40$ V et $L = 100$ μm .

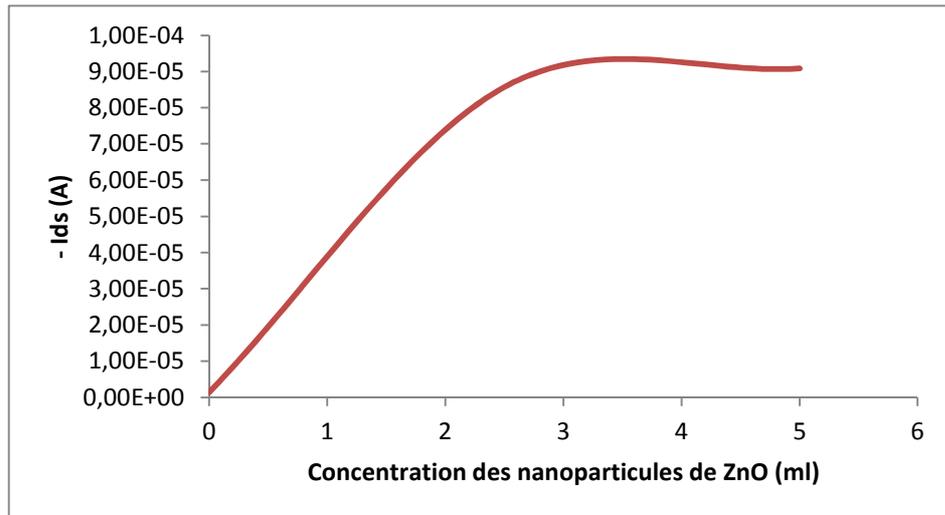


Fig. 20. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -30$ V, $V_{GS} = -10$ V et $L = 100$ μm .

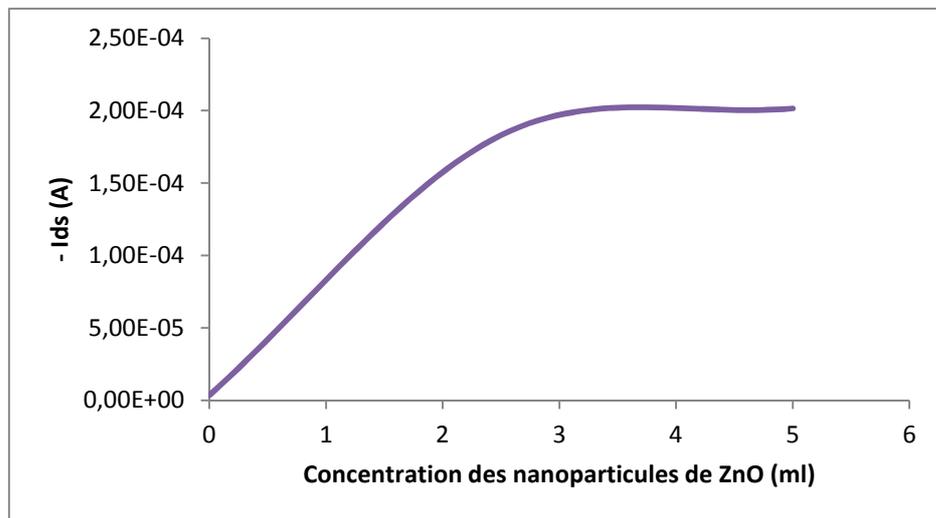


Fig. 21. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -30$ V, $V_{GS} = -20$ V et $L = 100$ μm .

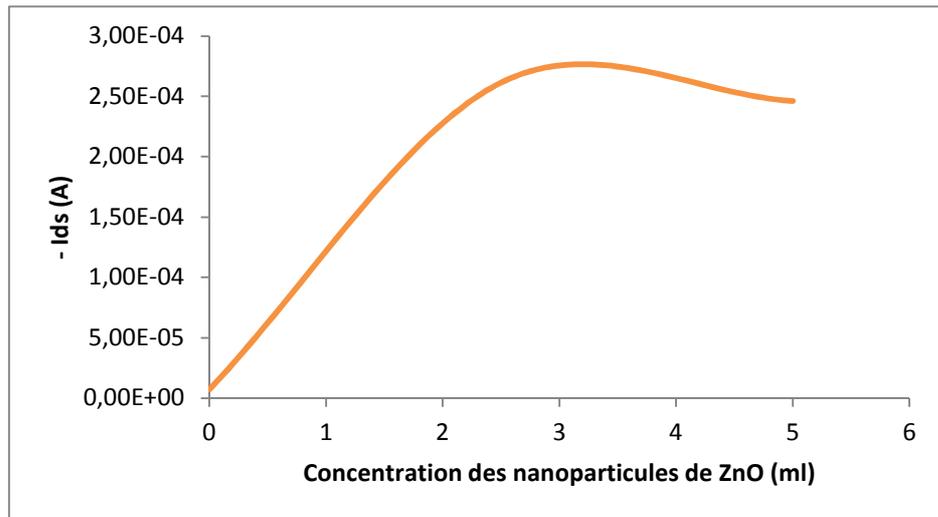


Fig. 22. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -30$ V, $V_{GS} = -30$ V et $L = 100$ μm .

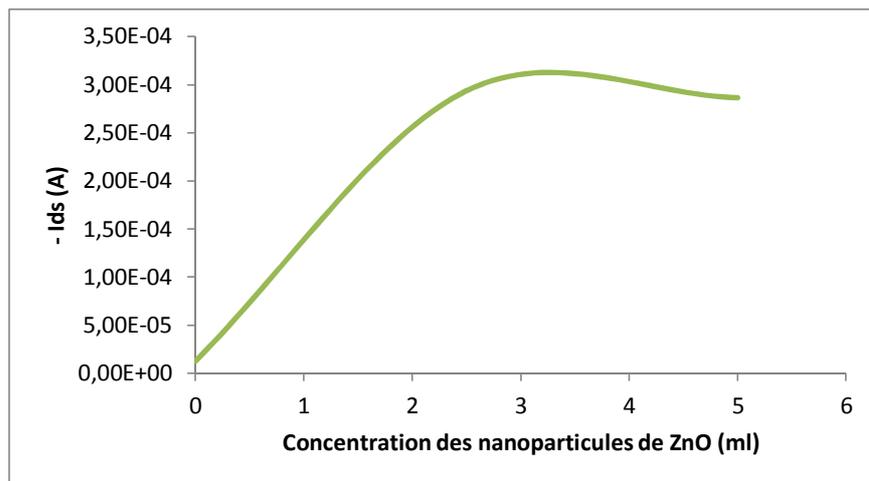


Fig. 23. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -30$ V, $V_{GS} = -40$ V et $L = 100$ μm .

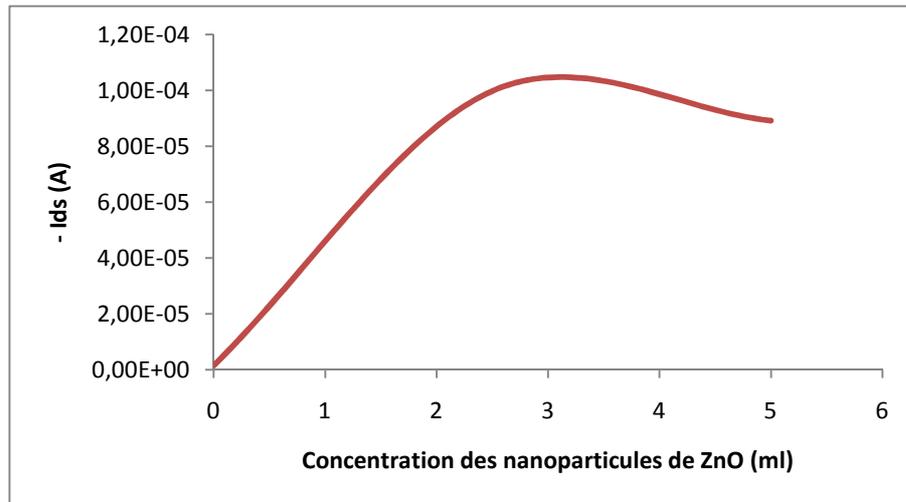


Fig. 24. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -40$ V, $V_{GS} = -10$ V et $L = 100$ μm .

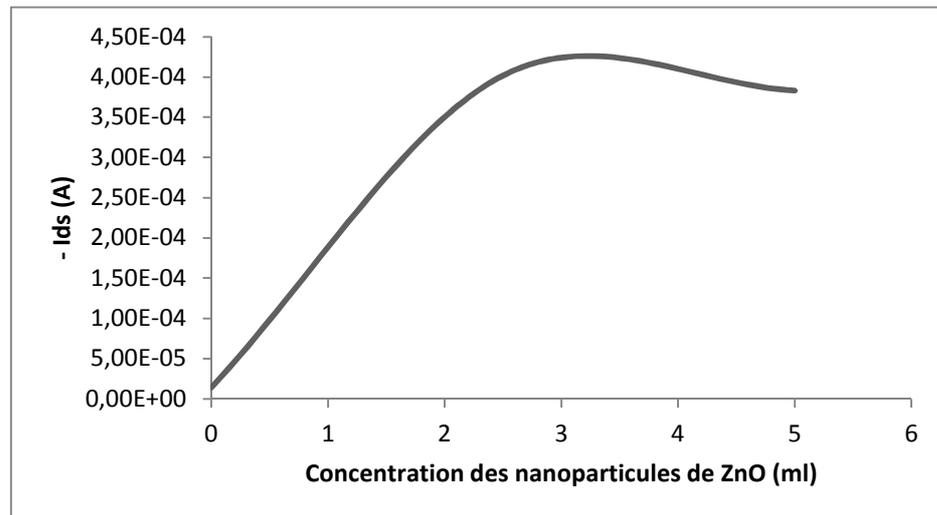


Fig. 25. Courant de drain fonction de la concentration de ZnO avec $V_{DS} = -40$ V, $V_{GS} = -40$ V et $L = 100$ μm .

D'après les figures tracées pour des transistors organiques avec un isolant de grille le mélange PVP et les particules de ZnO pour différentes tensions de grille, le courant de drain augmente avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules dans le mélange. Cette augmentation est linéaire jusqu'à une valeur de 3 ml de ZnO. Au-delà de cette valeur l'augmentation est limitée ensuite elle est saturée.

3. Morphologie des surfaces des polymères isolants et semiconducteurs

Les transistors organiques réalisés avec une couche active le Pentacène et l'isolant de grille le PVP présentent une tension de seuil positive et qui vaut environ 8V [53]. Dans le cas d'un isolant composite la tension de seuil diminue et elle s'oriente vers les valeurs négatives, elle est presque nulle. Ce changement et cette diminution sont supposés dépendre de plusieurs phénomènes tels que : l'existence d'états d'interférences d'interfaces, la présence de pièges et aussi de la morphologie du film de Pentacène qui est sublimé sur un isolant de grille composite (deux isolants de grille de natures différentes) soit (PVP :ZnO).

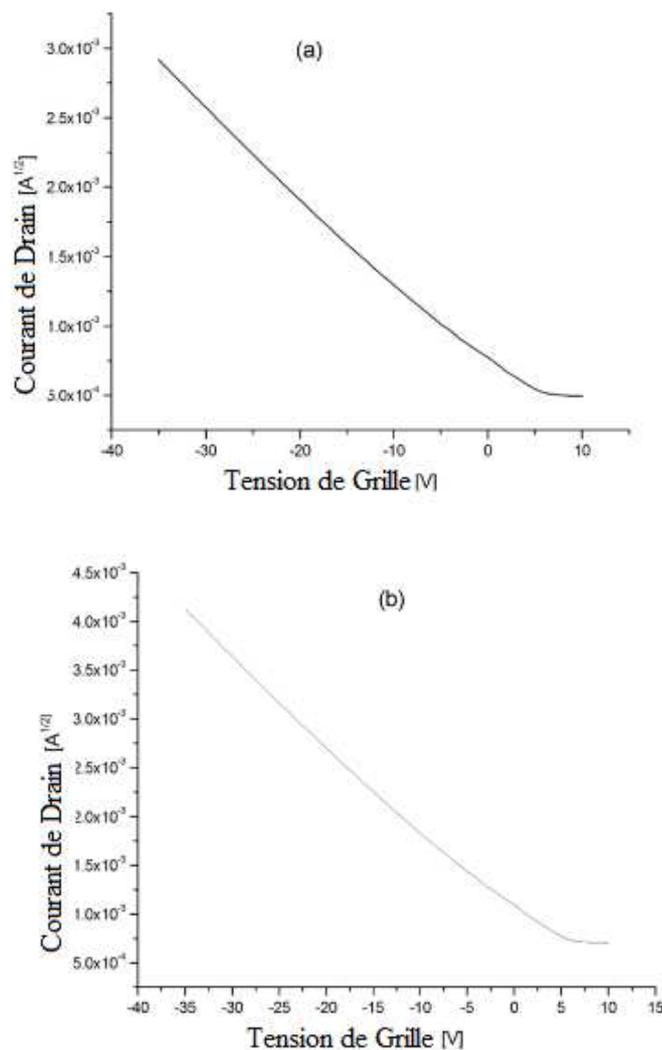


Fig 26. Caractéristique Courant-tension d'un transistor à effet de champ avec: (a) l'isolant de grille est basé sur une proportion de : 100% PVP et 0% ZnO (b) la couche de l'isolant de grille est basé sur une proportion de : 50 % PVP et 50 % ZnO.

La morphologie de nos échantillons a été étudiée en utilisant le microscope à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy-CSI Nano-observer) en mode *non-contact*. La surface de balayage étudiée est de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. La figure 27 présente la morphologie de la couche du Pentacène sur deux isolants de grille. La première figure est représentée pour une couche du Pentacène sur un isolant polymère le PVP sans les nanoparticules de ZnO et la seconde est représentée pour une couche du Pentacène sur le mélange PVP et les nanoparticules de ZnO.

La première couche de pentacene (Pn/PVP ($1 \mu\text{m}$)) présente une rugosité moyenne quadratique (RMS) de 11 nm avec une topographie sous forme de reliefs espacés sous forme de grains pyramidaux.

La deuxième couche de pentacene (Pn/PVP:ZnO) présente une rugosité moyenne quadratique (RMS) de 9 nm, certains espaces entre les reliefs disparaissent, ceci revient à la présence et à leur remplissage par les nanoparticules de ZnO. La morphologie de la couche est présentée sous forme de grain dendritique qui a une structure ramifiée. La morphologie pyramidale et dendritique consiste en une orientation de l'axe c et a habituellement une mobilité relativement élevée.

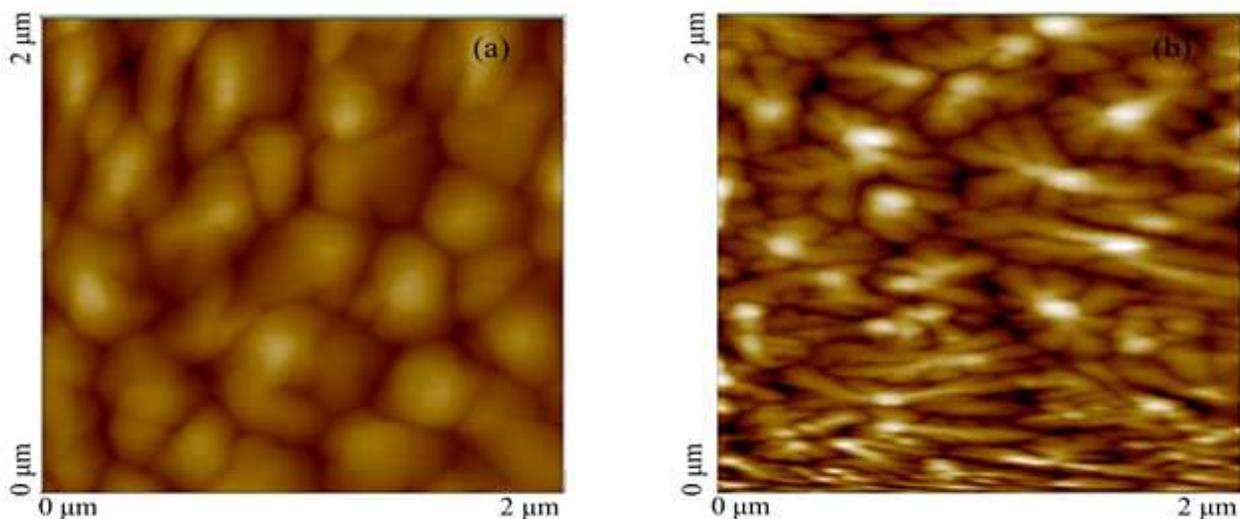


Fig. 27. Morphologie de la couche du Pentacène déposée sur deux isolants : (a) avec un polymère isolant 100% PVP et 0% ZnO, (b) un mélange de 50% PVP et 50% ZnO.

3.1. États d'interface

Un transistor à effet de champ est basé sur une hétérostructure (contact entre trois matériaux), la périodicité du réseau n'est pas la même dans les trois matériaux. La différence de la périodicité du réseau engendre l'apparition des états électroniques appelés états d'interfaces. L'effet de ces états d'interface diffère selon les états des niveaux d'énergie qui leur sont associés.

Si les états d'interface sont sur les bandes permises, leur effet n'est pas très important. S'ils sont dans le gap leur effet n'est pas négligeable du fait qu'ils créent des pièges des porteurs de charges donc ils changent les concentrations des porteurs sur les bandes d'énergie. Cette modification de la concentration des porteurs de charges dans le semiconducteur a une influence sur la pente de la tension de seuil [54].

La mobilité des porteurs de charge est de $4.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ dans le cas d'un transistor organique avec un polymère isolant de grille et elle égale à $3.10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ dans le cas d'un transistor organique avec un isolant de grille composite [55]. Ce résultat est lié à l'évolution de la tension de seuil qui semble indiquer moins de pièges à l'interface bien que la mobilité des porteurs de charges est généralement affectée dans le cas d'une constante diélectrique élevée, qui est dû à un dipôle orienté aléatoirement près de l'interface [56]. Comme la rugosité n'est pas significativement modifiée, on peut supposer que cette augmentation de la mobilité est liée à la présence de nanoparticules de ZnO non loin du seuil de percolation. Selon le travail de H. Yanakisawa[57], la mobilité n'est pas affectée par la morphologie de la couche de Pentacène.

4. Transistors organiques en couches minces à base de nanoparticules de ZnO

Le deuxième but de ce travail est d'étudier la permittivité effective en fonction de la concentration de ZnO dans la matrice du PVP pour déterminer le seuil de percolation dans le matériau composite de particules de ZnO, pour cela, nous avons réalisé des transistors organiques à effet de champ de type *Bottom Gate Top Contact* (BGTC) en utilisant le mélange de PVP (poly 4, vinyl phénol) et les nanoparticules de ZnO comme isolant de grille, ensuite tracer leur

caractéristiques électriques $I_{DS}=f(V_{DS})$ (caractéristiques de sortie) et $I_{DS}=f(V_{GS})$ (caractéristique de transfert). La réalisation de ces transistors comporte quatre étapes :

La première étape consiste à délimiter le contact de grille en faisant une gravure pour des substrats en verre recouvert d'ITO ($7 \Omega/\square$) avec une surface de $(12 \times 12) \text{ mm}^2$. La gravure consiste à garder une partie centrale conductrice d'ITO de surface de $(12 \times 4) \text{ mm}^2$. L'ITO est gravé à l'aide d'un acide chlorhydrique chauffé à 90°C . Les échantillons sont mis dans un bain d'acétone à ultrasons pendant 10 mn. Cette opération sera suivie d'un bain d'éthanol puis d'un bain d'isopropanol. Les échantillons sont ensuite traités dans les UV-Ozone pendant 5 mn, pour un meilleur nettoyage.

4.1. Préparation de la couche isolante de Polymère PVP

La deuxième étape consiste à préparer cinq solutions de PVP avec différentes concentrations de nanoparticules de ZnO. Les proportions des cinq solutions varieront de 0 % à 80 % en volume :

- **Solution 1** : 1g de PVP pour 5ml d'isopropanol (0% de solution de ZnO + 100% de PVP).
- **Solution 2** : 1g de PVP pour 1 ml de solutions de ZnO et 4 ml d'isopropanol (20% ZnO + 80% PVP).
- **Solution 3** : 1g de PVP pour 2 ml de solution de ZnO et 3 ml d'isopropanol (40% ZnO + 60% PVP).
- **Solution 4** : 1g de PVP pour 3 ml de ZnO et 2 ml d'isopropanol (60% ZnO + 40% PVP).
- **Solution 5** : 1 g de PVP pour 4 ml de ZnO et 1 ml d'isopropanol (80% ZnO + 20% PVP).

La troisième étape consiste à déposer une couche isolante du mélange PVP avec les différentes concentrations de ZnO. La solution du mélange est soumise à une agitation thermique à 50°C pendant 12 mn.

La valeur de l'épaisseur de la couche isolante déposée est de $1 \mu\text{m}$. Cette épaisseur nous permet d'avoir l'effet de champ pour les transistors à réaliser. Les paramètres de la tournette (Spin-coating) sont réglés comme suit : $t = 30 \text{ s}$, $V = 5500 \text{ tr/s}$ et $A = 4000 \text{ tr/s}^2$. Nous avons procédé, après dépôt de la couche isolante, à un recuit thermique dans le but d'évaporer le solvant à une température de 110°C pendant 1h30mn.

Ensuite une bande de 1 mm de l'isolant est enlevée du substrat avec l'isopropanol pour assurer un contact avec l'ITO.

Une couche active de Pentacène d'épaisseur de 50 nm est déposée sur le composite de l'isolant par évaporation sous vide à une température de 350 °C. Cette technique a pour avantages de donner des films minces relativement ordonnés, ce qui améliore les performances des transistors en favorisant le transport des deux types de porteurs de charges.

Après le dépôt de Pentacène, les contacts source et drain en Argent sont déposés par la même technique. L'épaisseur déposée est de 30 nm avec une vitesse de dépôt de 1nm pour chaque 10s.

Des transistors organiques *top contact* avec différentes concentrations de nanoparticules de ZnO sont réalisés. La figure 28 montre la structure *Top Contact* d'un transistor organique à effet de champ étudié avec PVP:ZnO comme isolant de grille où w représente la largeur du canal de conduction, L la longueur de canal de conduction et d l'épaisseur de l'isolant de grille.

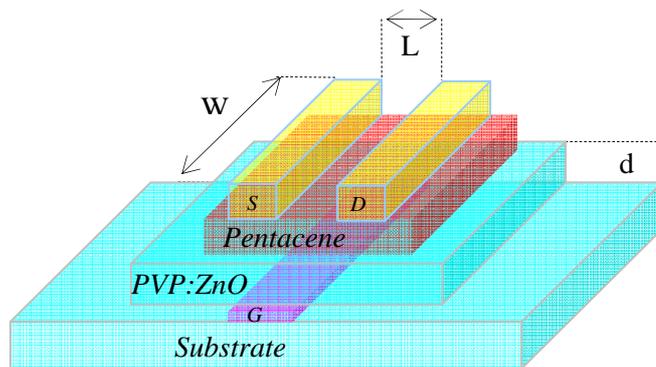


Fig. 28. Structure des transistors étudiés de type *top contact* avec PVP:ZnO isolant de grille, w largeur du canal de conduction, L longueur du canal et d l'épaisseur de l'isolant de grille.

4.2. Rugosité des différentes surfaces des films de l'isolant de grille PVP :ZnO :

Des travaux ont montré qu'une faible rugosité de surface des isolants de grille est un facteur crucial qui affecte les performances électriques des transistors organiques en couches minces (OTFTs) [53]. Un OTFT avec une surface d'isolant de grille peu poreux montre de meilleures performances du composant avec une grande mobilité des porteurs de charges. Donc, les paramètres principaux d'un bon isolant de grille sont liés à la morphologie de la surface et à la constante diélectrique.

Les images AFM des cinq échantillons montrent que les nanoparticules de ZnO sont dispersées de manière contrôlée dans la matrice de polymère isolant le PVP avec aussi

l'absence d'agrégations significatives. Cela explique que l'interaction chimique entre les ligands et les chaînes de polymères augmente la miscibilité des nanoparticules inorganiques et le polymère.

La première couche avec 100% de PVP (1 μm d'épaisseur) est très lisse, sa racine carrée moyenne de rugosité (RMS) est de 0,250 nm. RMS des couches avec la présence des nanoparticules de ZnO augmente de 0,750 nm à 3 nm (voir la Figure 29).

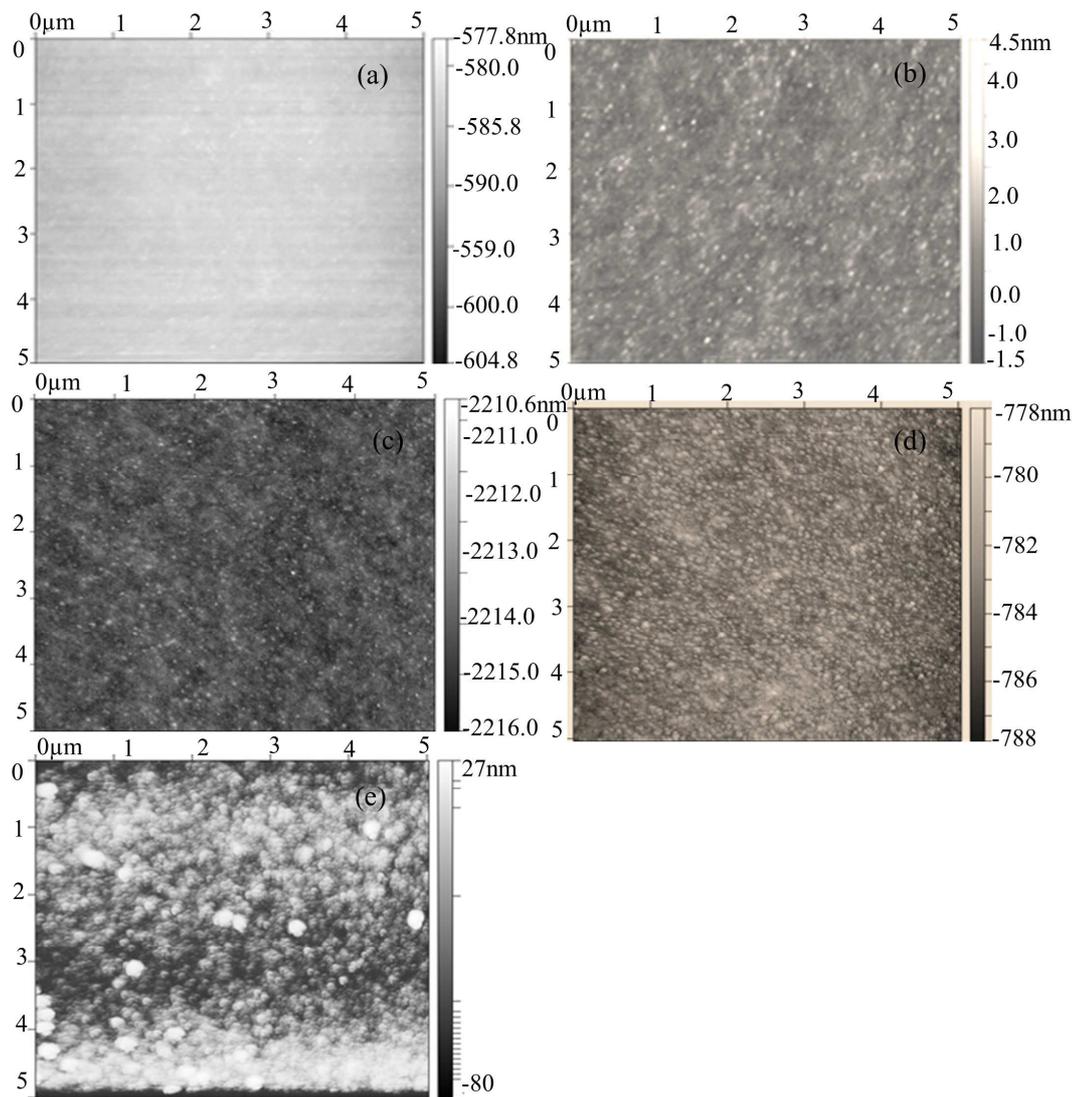


Fig. 29. Morphologie des couches isolantes de polymère des cinq solutions: (a) avec PVP pure (0% ZnO + 100% PVP), (b) couche avec une proportion (20% ZnO + 80% PVP), (c) isolant de grille basé sur une solution avec proportion (40% ZnO + 60% PVP), (d) couche isolante de polymère avec une proportion de (60% ZnO + 40% PVP) et (e) (80% ZnO + 20% PVP) couche isolante.

Nous avons tracé la variation de la rugosité des surfaces de l'isolant de grille en fonction des différentes concentrations de ZnO dans la matrice de PVP. La rugosité augmente avec l'augmentation de concentration de ZnO.

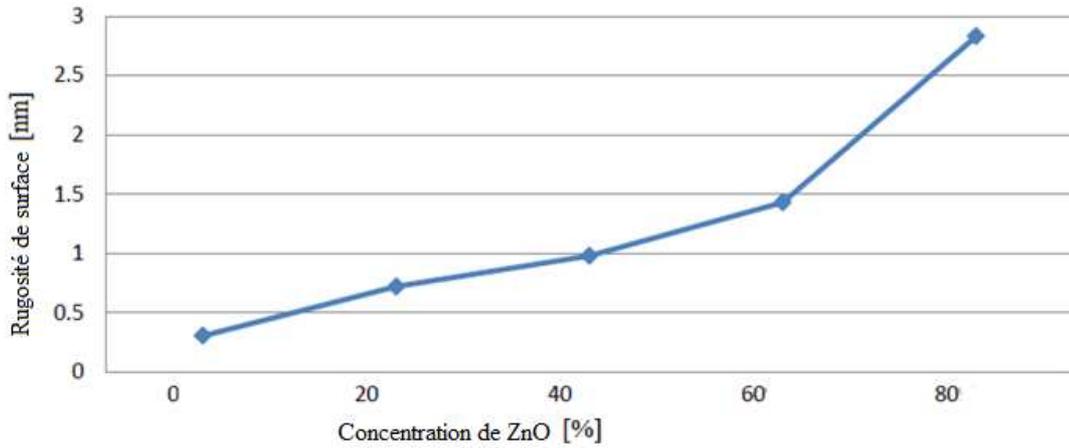


Fig 30. Rugosité de surface en fonction de la concentration de ZnO.

Il existe plusieurs modèles qui décrivent un mélange de nature différentes, le modèle qui converge plus à cette étude est le modèle de Maxwell Garnet. La figure 31 montre la variation de la partie réelle de la permittivité relative de la couche PVP :ZnO. La permittivité relative de la couche isolante pour les différentes concentrations de ZnO suit l'approximation de Maxwell-Garnett (MG) jusqu'à une concentration de 50 %. Cette approximation est valable pour les nanoparticules isotropes séparées et ayant un diamètre de valeur situé dans l'intervalle 3 - 30 nm [58]. Dans ce cas, la permittivité diélectrique effective de Maxwell Garnett est donnée par la relation [59]:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_h \frac{\varepsilon_n + 2\varepsilon_h + 2f(\varepsilon_n + \varepsilon_h)}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_h - f(\varepsilon_n - \varepsilon_h)} \quad (1)$$

Avec ε_h est la permittivité du matériau dans lequel des nanoparticules sont présentes, ε_n étant la permittivité du matériau avec l'absence des nanoparticules. A partir de la courbe de la figure 31, on voit que le seuil de la percolation est juste au-dessus de $f = 50\%$.

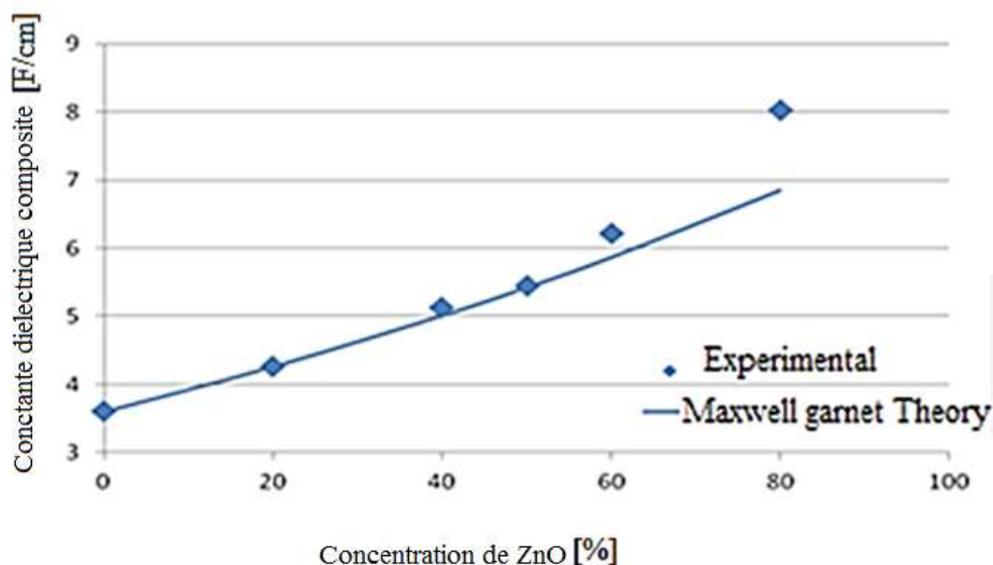


Fig 31. Variation de la constante diélectrique composite avec les différentes concentrations de particules de ZnO.

L'augmentation de la concentration de nanoparticules dans la matrice du PVP induit une augmentation de la permittivité effective de l'isolant de grille, ce qui permet une augmentation substantielle des niveaux de courant de canal de conduction et de la mobilité des porteurs de charges.

5. Conclusion

Nous avons démontré l'effet des nanoparticules de ZnO insérées dans la matrice du polymère le PVP sur la constante diélectrique. Aussi, nous avons déterminé le seuil de percolation qui apparaît pour un volume de 50% de particules de ZnO dans le polymère isolant. Le mélange PVP et les particules de ZnO sont réalisés avec une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice du PVP ; ceci est obtenu à l'aide d'un ligand d'acide 4-hydroxybenzoïque. L'interaction entre le PVP et les nanoparticules de ZnO est augmentée et aucune agrégation ou de phase de séparation n'est observée. Nous avons fabriqué des transistors organiques (OTFTs) avec succès présentant une mobilité des porteurs de charges considérablement améliorée à l'aide de l'introduction de nanoparticules de ZnO dans le PVP. Cette amélioration de la mobilité permet aux dispositifs que nous avons réalisés un autre avantage en donnant naissance à un courant de liaison important (faible rapport I_{on}/I_{off}). Les résultats de cette étude peuvent être mis en évidence dans l'application dans les composants en logique, mémoires bistables,... où il est parfois nécessaire

d'adapter les tensions de seuil. Il est également possible d'envisager l'utilisation de ces transistors dans des circuits amplificateurs de tension où la partie linéaire des caractéristiques de sortie utilisée.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les objectifs tracés dans le cadre de notre travail consistant en la conception des transistors organiques à effet de champ type top contact dont l'isolant de grille est un mélange du PVP et des particules de ZnO ont été atteints. Nous avons effectivement élaboré et mis au point des transistors organiques en couches minces et aussi amélioré leurs performances électriques et physiques

Nous avons réalisé un mélange du PVP et de nanoparticules ZnO avec une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice du polymère isolant PVP. Nous avons atteint cette opération par l'ajout d'un ligand d'acide 4-hydroxybenzoïque dans le polymère. L'interaction entre le PVP et les particules de ZnO a augmenté et aucune agrégation ou de phase séparations n'a été observée. Nous avons aussi amélioré la permittivité relative du polymère PVP avec la présence des nanoparticules de ZnO. Celle-ci passe de 3.6 à 5.5 sans phénomène de percolation. Ceci est observé même pour une concentration de 50% de particules de ZnO en volume.

Nous avons amélioré les performances des transistors organiques en termes de mobilité des porteurs de charges, de tension de seuil ainsi que de courant de saturation. Cette amélioration se traduit par une augmentation considérable à la fois de la mobilité par effet de champ des porteurs de charges et du courant de saturation drain-source d'un facteur 10. Nous avons aussi constaté que la tension de seuil est ajustable, elle diminue de 8 V à 0V pour des concentrations de nanoparticules de ZnO allant de 0% à 50% en volume. L'influence des nanoparticules de ZnO sur la constante diélectrique du PVP a été démontrée et un seuil de percolation de volume de 50% a été identifié.

Les transistors organiques de type top contact sont fabriqués avec succès et la mobilité des porteurs de charges est considérablement améliorée lorsque les nanoparticules de ZnO sont incluses dans la matrice du PVP.

Les résultats de cette étude peuvent être mis en évidence dans le cadre de leur utilisation dans les circuits logiques où il est parfois nécessaire d'adapter les tensions de seuil. Il est également possible d'envisager l'utilisation de ces transistors dans des circuits amplificateurs de tension, en exploitant la partie linéaire de leur caractéristique de sortie.

Perspectives

Dans le cadre de notre travail nous avons introduit des nanoparticules préalablement préparées, dans le but d'une meilleure compatibilité de ces dernières avec la matrice du polymère, il est préférable de les réaliser avec une opération (traitement des surfaces des nanoparticules) entrant dans le processus d'élaboration des transistors.

Nous avons élaboré des transistors organiques ambipolaires à base de mélanges donneurs-accepteurs. Un travail spécifique basé sur la détermination des différents matériaux à utiliser en particulier comme isolant de grille permettra à travers le choix déterminé des matériaux d'aboutir à des dispositifs avec des caractéristiques plus convenables.

Nous avons réalisé des transistors organiques en couches minces avec le PVA comme isolant de grille. Les caractéristiques électriques obtenues n'étaient pas optimales ceci est dû à la difficulté de la mise en œuvre du polymère. La solution de cette difficulté est de trouver la bonne proportion du solvant ainsi que celle du polymère.

Dans notre étude nous avons pu rendre le PVA soluble dans l'eau. Ce mélange ne nous a pas permis d'avoir une solution homogène. Il sera intéressant de trouver une méthode adéquate pour le rendre soluble complètement dans l'eau ou dans un autre solvant.

Les polymères isolants sont déposés à la tournette. Cette technique, dans le cas du dépôt effectué demeure difficile à maîtriser dans le sens d'obtenir une homogénéité complète des couches notamment aux bords des échantillons ; l'amélioration du dispositif de cette technique pour des dépôts spécifiques ou l'étude d'une possibilité de réaliser les couches par une autre technique plus adaptée est un axe qui permettra de contribuer à l'amélioration des résultats.

Les études et les actions indiquées par toutes ces perspectives permettront une amélioration des performances des transistors organiques réalisés qui constitue une suite logique du travail effectué.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques :

- [1] T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, Handbook of conducting polymers, 3rd ed. (CRC press, New York, 2007), ISBN 978-1-4200-4360-0.
- [2] A. N. Aleshin, F. S. Fedichkin, and P.E. Gusakov, Memory Effects in Field Effect Transistor Structures Based on Composite Films of Polyepoxypropyl Carbazole with Gold Nanoparticules, physics of the solide, vol. **53**, No. 11, pp. 2251-2255, 2011.
- [3] S. Hans, W. Huang, W. Shi, J. Yu Performance improvement of organic field-effect transistor ammonia gas sensor using ZnO/PMMA hybrid as dielectric layer. Sensors and Actuators, B: chemical vol.203, pp 9-16, 2014
- [4] J. Park, J.W. Lee, D.W. Kim, B.J. Park, H.J. Choi, J.S. Choi, Pentacene thin-film transistor with poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)/TiO₂ nanocomposite gate insulator. Thin Solid Films vol 518, pp 588-590, 2009.
- [5] N. Stutzmann, R.H. Friend and H. Sirringhaus *Science* 21: Vol. 299 no. 5614 pp. 1881-1884 March 2003
- [6] H. Kim, D. Kim, J. Lee Organic Electronic vol. 12 pp1043-1047, 2011
- [7] Yunseok Jang, Do Hwan Kim, Yeong Don Park, & al Appl. Phys. Lett 87, p152105, 2005
- [8] X. Peng, G. Horowitz, D. Fichou, F. Garnier Appl. Phys. Lett. Vol 57, pp 2013, 1990
- [9] S. Allard, M. Foster, B. Souhane, H. Thiem, and U. Scherf, organic semiconductors for solution-processable field effect transistors (OFETs), Angewandte Chemie International Edition vol47, pp 4070-4098, 2008.
- [10] K.N. Narayanan Unni, S. Dabos-Seignon, A. K. Pandey, J.M. Nunzi Solid-State Electronics vol52, pp 179-181, 2008
- [11] C. W. Teng, J. F. Muth, Ü. Özgür, M. J. Bergmann, H. O. Everitt, A. K. Sharma, C. Jin, and J. Narayan, Appl. Phys. Lett. **76**, 979 (2000)
- [12] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, and B. Monemar *J. Appl. Phys* **93**, 126(2003).
- [13] C. Baek, S.M. Seo appl. Phys. Lett. 50, 1216-1218 (2006)
- [14] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed. (Wiley, New York, 1981).
- [15] T. J. Richards, M. Bird, H. Sirringhaus, *J. Chem. Phys.*, 128, 234905, 2008.
- [16] H. Yanagisawa et al. Thin Solid Films 464–465 398–402(2004).

- [17] M. DEVYNCK, Thèse de doctorat, Transistors organiques à effet de champ : étude des interfaces et amélioration des performances, Université Bordeaux 1, France, 11 Septembre 2012.
- [18] O. Boughias, M. S. Belkaid, F. Nemmar et DJ. Hatem, Organic transistor field effect performances, IJRASS 12(2), August 2012.
- [19] M. Ternisien, Thèse de Doctorat, Contribution à l'étude des transistors à effet de champ organiques : effet de la fonctionnalisation du diélectrique de grille par des Mono Couches Auto Assemblées, Université de Lille, France, 5/12/2008.
- [20] A-j. ATTIAS, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Technique de l'Ingénieur, E 1 862.
- [21] M. Barret, Thèse de Doctorat, Impression par jet de matière de transistors organiques sur support souple, Saint-Etienne, France, 12 Octobre 2007.
- [22] S-J. Mougner, Thèse de Doctorat, copolymères semi-conducteur à architectures variées : de l'ingénierie macromoléculaire à l'électronique organique, Bordeaux 1, France, 7 décembre 2012.
- [23] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, Adv. Mater., 14, 99, 2002.
- [24] Hyun Sook Byun, Yong-Xian Xu, Chung Kun Song, Thin Solid Films 493, 278, 2005.
- [25] T. X. Zhong, T. Ngo, J. J. Brown, M. Shtein, S. R. Forrest, App. Phys. Lett. 86, 021107, 2005.
- [26] M. Kitamura, T. Imada, Y. Arakawa, App. Phys. Lett. 83, 3410, 2003.
- [27] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183, 1986.
- [28] R. A. Street, M. Mulato, R. Lau and J. Ho, App. Phys. Lett. 78, 4193, 2001.
- [29] K. Kudo, S. Tanaka, M. Iizuka, M. Nakamura, Thin Solid Films, 438, 330, 2003.
- [30] P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelly, D. V. Muryes, S. D. Thesis, App. Phys. Lett 82, 3964, 2003.
- [31] I. El Houti El Jazairi, Thèse de Doctorat, Transistors organiques transparents et imprimés à base de pentacène, Université de Limoges, France, 13 Novembre 2009.
- [32] J. Puigdollers, C.Voz, I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, R. Alcubilla, Synthetic Metals, 146, 355, 2004.
- [33] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, Appl. Phys.Lett., 82, 4175, 2003.

- [34] A. Moliton, « optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants, chapitre III : structure électronique et structure de bande des solides organiques parfaits », Springer Verlag, Paris, 2003.
- [35] R. Schroeder, L.A. Majeswski, M. Grell, Improving organic transistor performance with Schottky contacts, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 1004, 2004.
- [36] C.D. Dimitrakopoulos and P.R.L. Malenfant, Organic thin film transistor for large area electronics. *Advanced Materials*, 14(2) : 99-117, 2002.
- [37] H. Klauk, U. Zchieschang, J. Pflaum, and M. Halik. Ultralow-power organic complementary circuits nature, 445 : 745-748, 2007.
- [38] A. El Hajj, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques, Université de Limoges, France, 8 novembre 2013.
- [39] S. Pratontep, M. Brinkmann, F. Nuesch and L. Zuppiroli, *phys. Rev. B* 69, 165201 2004.
- [40] T. W. Kelley, L. D Boardman, T.D. Dunbar, D. V. Muires, M. J. Pellerite and T. Y. Smith, P. J. *phys. Chem.* B107, 5877, 2003.
- [41] S. Sakohara, et al. visible luminescence and surface properties of nanosized ZnO colloids prepared by hydrolyzing zinc acetate, *J. Phys. Chem.* B102, 1998.
- [42] S. R. Broadbent, J. M. Hammersley: Percolation processes. I. Crystals and mazes, *Proc. Cambridge. Phil. Soc.*, 53, 629, 1957.
- [43] A. Belkhir, thèse de doctorat, contribution à la modélisation des transistors organiques, Université de Reims Champagne-Ardenne, France, 9 octobre 2009.
- [44] D. Vaufrey, thèse de Doctorat, école Centrale de Lyon, France, N° d'ordre 2003.
- [45] A. EL AMRANI, thèse de Doctorat, Etude des comportements statique et dynamique de dispositifs photo-transistor et photocoupleur organiques, université de Limoges, France, 30 Octobre 2008.
- [46] T. Minani, H. Sonohara, T. Kakum and S. Takata, physics of very thin ITO conducting films with high transparency thin solid films 270, 37- 42, 1995.
- [47] Shitao Li, Xueliang Qiao, Jianguochen, Effet of oxygen flow on the properties of indium thin oxide films, *Materials chemistry and physics* 98144-147(2006).

- [48] W. F. Wu and B.S. Chiou, *semicon. Sci. Technol.* 111317(1996).
- [49] Ch. Kim, B. Lee, H. J. Yang, H. M Lee, J. G. Lee and H. Shin *J. Korean Phys. Soc.*, 47, S 417, (2005).
- [50] H. Kim, C. M. Gilmor, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi and D. B. Christey, *J. Appl. Phys.* 86, 6451, 1999.
- [51] V. Teixeira, H. N. Cui, L. J. Meng, E. Fortunato, R. Martins *Thin Solid Films*, 4206421, 70, (2002).
- [52] Huang J-L. ; Jah Y-T. ; Cheric-Y. ; *Engineering and performance*, Vol 9(4) (2000) 424.
- [53] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48, 183, 1986.
- [54] R. A. Street, M. Mulato, R. Lau and J. Ho, *App. Phys. Lett.* 78, 4193, 2001.
- [55] K. Kudo, S. Tanaka, M. Iizuka, M. Nakamura, *Thin Solid Films*, 438, 330, 2003.
- [56] P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelly, D. V. Muires, S. D. Thesis, *App. Phys. Lett* 82, 3964, 2003.
- [57] J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, R. Alcubilla, *Synthetic Metals*, 146, 355, 2004.
- [58] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 4175, 2003.
- [59] Th. B. Singh, A-P. Senkarabacak, N. S. Sacriciftci, A. Tanda, C. Lackner, R. Hagela, G. Horowitz, *Organic inverter circuits employing ambipolar pentacene field transistor*, *Appl. Phys. Lett* 89, 33512, 2006.

Résumé :

Dans cette thèse, nous avons principalement porté intérêt sur l'augmentation de la permittivité diélectrique des polymères isolants ainsi que leurs effets sur les caractéristiques électriques des transistors organiques en couches minces (OTFTs). L'étude a été réalisée à partir d'un des polymères isolants le plus souvent utilisé pour les transistors organiques à effet de champ : le PVP (poly 4, vinylphénol) dont la permittivité diélectrique relative est de 3.6. Cette faible permittivité limite les performances des transistors organiques réalisés. Pour augmenter cette permittivité, nous avons inséré des nanoparticules de ZnO dans la matrice du polymère de manière contrôlée.

Aussi, nous avons obtenu une amélioration des performances des OTFTs en termes de mobilité des porteurs de charges, de tension seuil ainsi que de courant de saturation. Cette amélioration se traduit par une augmentation considérable à la fois de la mobilité par effet de champ des porteurs et du courant de saturation drain source d'un facteur 10. Nous avons démontré aussi que la tension de seuil est ajustable, elle se déplace de 8 V à 0 V pour des concentrations de ZnO allant de 0% à 50% en volume. Nous avons démontré que la permittivité augmente de 3,6 à 5,5 sans phénomène de percolation, même à une concentration de 50% en volume.

Abstract

In this thesis, our interest has mainly focused on increasing the dielectric permittivity of insulating polymers as well as their effects on the electrical characteristics of thin-film organic transistors (OTFTs). The study was made from one of the most widely used insulating polymers for organic field effect transistors: PVP (poly 4, vinylphenol) with a relative dielectric permittivity of 3.6. This low permittivity limits the performance of the organic transistors produced. To increase this permittivity, ZnO nanoparticles have been inserted into the polymer matrix in a controlled manner.

Also, we have obtained an improvement in the performance of OTFTs in terms of load carrier mobility, threshold voltage as well as saturation current. This improvement results in a considerable increase in both the carrier field effect mobility and the source drain saturation current by a factor of 10. We have also shown that the threshold voltage is adjustable, it moves from 8 V at 0V for ZnO concentrations ranging from 0% to 50% by volume. We have shown that the permittivity increases from 3.6 to 5.5 without percolation phenomenon, even at a concentration of 50% by volume.