

TRANSISTORS ORGANIQUES ULTRAMINCES À BASE DE PENTACÈNE

THÈSE N° 3910 (2007)

PRÉSENTÉE LE 12 OCTOBRE 2007

À LA FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR
LABORATOIRE D'OPTOÉLECTRONIQUE DES MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES
PROGRAMME DOCTORAL EN SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Adrian VON MÜHLENEN

ingénieur en microtechnique diplômé EPF
de nationalité suisse et originaire de Boltigen (BE)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. N. Setter, présidente du jury
Prof. L. Zuppiroli, directeur de thèse
Prof. J. Brugger, rapporteur
Dr L. Bürgi, rapporteur
Dr D. Romero, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Suisse
2007

Remerciements

Un travail de thèse ne se fait tout seul. C'est toute une équipe qui rend possible le bon déroulement d'un travail de recherche et de l'enseignement en mettant à disposition son vaste savoir faire. C'est pourquoi j'aimerais adresser quelques mots de remerciement à tous ceux qui m'ont soutenu lors de mon travail de thèse.

Pour commencer je remercie le professeur Libero Zuppiroli pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Je le remercie chaleureusement pour la confiance qu'il a mise en moi et le grand soutien qu'il m'a accordé pour mener ce travail de thèse à terme.

Je remercie le professeur Nava Setter d'avoir présidé mon jury de thèse. Je tiens aussi à remercier les autres membres de mon jury qui m'ont consacré leur temps. Ce sont notamment le professeur Jürgen Brugger, le docteur Lukas Bürgi et le docteur Danilo Romero.

Un grand merci à Michel Schär qui m'a familiarisé avec les différentes mesures électriques, leurs ambiguïtés et l'équipement de fabrication des films minces. Je tiens aussi à le remercier pour son humour un peu noir que j'ai beaucoup apprécié et sa minutieuse lecture de mon manuscrit. Ma gratitude va également aux anciens «Post-Docs» qui partageaient mon sujet, ce sont les docteurs Maren Daraktchiev et Nicolas Errien. Je dois beaucoup au soutien de Michel Longchamp pour ce qui concerne les modifications des installations et même la construction de nouvelles installations lorsque cela était nécessaire. Philippe Bugnon est également remercié, non seulement pour tous les cafés bus ensemble mais aussi pour m'avoir procuré de la matière première purifiée. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude vis-à-vis des docteurs Martin Brinkmann et Sirapat Pratontep (Tan) de l'Institut Charles Sadron qui m'ont appris l'art de la

microscopie à force atomique sur des films minces de pentacène.

Le LOMM n'est pas seulement un laboratoire qui fait de la recherche sur les semi-conducteurs organiques mais aussi sur la cuisine. J'ai eu l'occasion, lors des déjeuners (dîners pour les Suisses), de découvrir la cuisine du docteur Jean-David Picon. Je le remercie beaucoup pour toutes les discussions sur le thème de la cuisine et les dégustations, pour l'échange de savoir faire de \LaTeX , de Linux et de tous les autres sujets qui ne trouvent pas la place d'être mentionnés ici. À cette table, j'ai souvent rencontré le docteur Mauro Castellani avec lequel je partageais le bureau, le docteur Steven Konezny et Pascale El-Kallasi. Je les remercie beaucoup pour ces moments passés ensemble. Il ne faut pas non plus oublier l'équipe qui travaillait sur les OLEDs. Ce sont le docteur Frank Nüesch dont j'ai fait la connaissance lors la première année de thèse, et les docteurs Detlef Berner et Hocine Houili. Ils ont toujours trouvé un moment pour répondre à mes questions au sujet du semi-conducteur organique.

J'aimerais témoigner ma reconnaissance à Alain Geiser qui est arrivé dernièrement au sein du laboratoire. J'ai beaucoup profité de ses questions pour mieux comprendre mon sujet. Merci beaucoup. Je remercie Monique Bettinger et Caroline Pletscher qui ont tout fait pour nous débarrasser des tâches administratives. Merci à Caroline pour ces discussions hors du plan scientifique . . . Je remercie également les autres membres de LOMM qui dessinent le futur dans des vastes couleurs du labo : les docteurs Stéphane Suarez, Stefan Huber, Olivier Nicolet et Rolando Ferrini et Franziska Fleischli, Daniele Masciarelli et Gaëtan Wicht.

Je veux aussi remercier mes parents, Elisabeth et Arnold von Mühlenen pour leur énorme soutien moral et matériel et leurs encouragements à poursuivre ce chemin de la scolarité. «Merci vüu Mou ! »

Un grand «merci» à ma conjointe, Sandra Zulliger, qui était toujours là quand j'ai eu besoin d'elle, qui m'a soutenu de tout son cœur en me rappelant à l'ordre si nécessaire. Je la remer-

cie pour le soutien qu'elle m'a accordé : elle est le point d'Archimède dans mon univers.

Adrian von Mühlenen

Version abrégée

Résumé

Ce travail de thèse a comme objectif d'apporter une contribution expérimentale à la compréhension du transport de charge dans les transistors à semi-conducteur organique à base de pentacène.

Dans un premier temps, nous avons cherché les paramètres de fabrication qui permettent la réalisation de transistors à effet de champ à film mince (5, 10, 20 et 100 nm) de pentacène de bonne qualité et l'étude de leurs caractéristiques pour en dégager les facteurs clés qui ont un fort impact sur le transport de charge. Nous avons mesuré la conductivité du film par la méthode des *quatre contacts*. Cette conductivité révèle la présence de porteurs dans les films de pentacène ; nous les appelons les *porteurs résiduels*. Ils proviennent d'un transfert d'électrons depuis le film de pentacène vers des pièges situées à la surface de l'oxyde de grille. La densité des charges résiduelles dépend fortement de l'état de surface de l'oxyde.

Nous nous sommes donc intéressés à cette interface et l'avons modifié par différents traitements plasma et par greffage de couches mono-moléculaires diverses. Les densités de porteurs résiduels qui en résultent varient entre 5×10^9 et 1×10^{13} cm⁻². Nous avons fait par la suite une distinction entre les transistors à pentacène dopé et ceux à pentacène non-dopé. Les caractéristiques électriques telles que la mobilité du porteur et la conductivité du film sont modulées par la densité de porteurs résiduels.

Des mesures de la mobilité et de la conductivité du film en fonction de la température ont mis en évidence leur caractère activé. Dans les dispositifs examinés, le transport de charge se

fait par sauts entre sites localisés. Nous avons estimé, à partir de l'énergie d'activation de la mobilité et de celle de la conductivité, l'écart énergétique $\Delta\varepsilon$ entre le niveau de Fermi et le niveau de conduction. Ces différences énergétiques qui sont comprises entre 10 et 160 meV ont été confirmées par des mesures de pouvoir thermoélectrique.

Nous avons montré que le pouvoir thermoélectrique est composé de deux contributions. La première dépend de la position du niveau de Fermi et la seconde qui est constante est indépendante de la température et du traitement de la surface de l'oxyde de grille. Cette contribution constante, de $265 \pm 40 \mu\text{V/K}$, révèle le fait que le porteur de charge emporte avec lui un nuage vibrationnel, dont l'entropie est mesurée par le pouvoir thermoélectrique. Ce nuage résulte de la polarisation électrique du semi-conducteur organique par la charge dans le canal. Autrement dit, le porteur de charge dans le canal d'un transistor à couche mince de pentacène est habillé par un nuage de polarisation, le polaron coulombien.

Mots-clefs : Semi-conducteur organique, pentacène, transistor organique à effet de champ (OFET), interface de grille, modification de surface, couche auto-assemblée, transport par sauts, pouvoir thermoélectrique, polarisation électronique

Abstract

The goal of this thesis is to contribute to the understanding of charge transport in organic field-effect transistors (OFETs) made of pentacene. Organic thin-film transistors (OTFTs) with active layers thicknesses of 5, 10, 20, and 100 nm were fabricated in order to examine their structure and electrical characteristics and identify the key parameters that affect the charge transport in these devices. The conductivity of the pentacene films determined via four probe measurements suggests the presence of extrinsic charge carriers, or residual carriers, which have a large influence on device performance and electrical characteristics. The origin of these carriers is discussed in terms of a charge-transfer process occurring between the organic semiconductor and the electron acceptor states of the gate oxide surface.

The gate interface is studied by varying the density of residual carriers via modification of the oxide surface by different plasma treatments with or without using subsequent deposition of various molecular monolayers. The OFETs yielded residual carrier densities ranging from 5×10^9 to 1×10^{13} cm⁻² depending on the gate interface modification. The electrical characteristics such as the film conductivity and field-effect mobility are shown to be dependent on the density of residual carriers. Based on the measured density of residual carriers the OFETs are classified into two groups : devices based on doped and on un-doped pentacene.

Temperature-dependent measurements of the field-effect mobility and the film conductivity performed on these devices reveal a thermally-activated character. This suggests that charge transport in the examined devices occurs via hopping between localized states. Based on the activation energies of the film conductivity and the field-effect mobility, the difference in energy between the Fermi and the transport level $\Delta\varepsilon$ is estimated to be between 10 and 160 meV depending on the density of residual carriers. This range of values is in agreement with thermoelectric power measurements performed on the same devices.

The thermoelectric power is discussed in terms of two contributions : one that is dependent on $\Delta\varepsilon$ and another constant term that is independent of temperature and gate interface modification. The latter contribution was measured to be 265 ± 40 $\mu\text{V/K}$ and originates from the creation of the phonon cloud associated with local changes in intermolecular interaction. This suggests that the charge carrier in the channel is dressed with a cloud of polarization, an electronic polaron.

Key words : Organic semiconductor, pentacene, organic field-effect transistor (OFET), gate interface, surface modification, self-assembled monolayer, hopping, thermoelectric power, electronic polarization

Table des matières

Remerciements	i
Version abrégée	v
1 Introduction	1
1.1 Historique	1
1.1.1 L'ère de l'anthracène	2
1.1.2 Le conducteur et supra-conducteur organique	3
1.1.3 Les débuts du transistor organique	4
1.2 Le semi-conducteur organique	5
1.2.1 Le pentacène	7
1.3 OFET	10
1.3.1 Le MOSFET. Y a-t'il une différence ?	13
1.3.2 Description du transistor à couche mince	15
1.4 Transport de charge dans un semi-conducteur organique	17
1.4.1 Transport dans un cristal moléculaire	17
1.4.2 Transport dans un OFET monocristallin	19
1.4.3 Transport dans le canal d'un OFET réel	19
1.5 Objectifs de ce travail	20
2 Méthodes expérimentales	23
2.1 Fabrication des OFETs	23
2.1.1 Préparation des films minces	24

2.1.2	SAM	25
2.1.3	Croissance du pentacène	29
2.1.4	Contacts en Au	32
2.2	Caractéristiques	32
2.2.1	Caractéristiques I - V	32
2.2.2	Mesure de la conductivité des films de pentacène	34
2.2.3	Mesure du pouvoir thermoélectrique	35
2.3	Conclusion	38
3	Résultats Expérimentaux	39
3.1	Les porteurs résiduels	40
3.2	La mobilité apparente	42
3.3	La résistance de contact	44
3.4	L'activation du transport	47
3.5	Le pouvoir thermoélectrique	52
3.6	Effet de κ	57
3.7	L'effet d'une couche moléculaire	60
3.8	Conclusion	62
4	Interprétation des résultats	65
4.1	Synthèse des interprétations	65
4.1.1	Défauts et pièges	66
4.1.2	Porteurs résiduels	67
4.1.3	Greffage moléculaire sur la surface de la grille	68
4.1.4	La position du niveau de Fermi	68
4.1.5	Des porteurs habillés	69
4.2	OFETs à film mince de pentacène	70
4.3	Contrôle du transfert de charge à l'interface de grille	78
4.4	Pouvoir thermoélectrique mesuré sur des OFETs	84

5 Conclusion	91
A Référence des échantillons	95
A.1 Échantillon «a»	96
A.2 Échantillon «b»	97
A.3 Échantillon «c»	98
A.4 Échantillon «d»	99
A.5 Échantillon «e»	100
A.6 Échantillon «f»	101
A.7 Échantillon «g»	102
A.8 Échantillon «h»	103
A.9 Échantillon «i»	104
A.10 Échantillon «j»	105
A.11 Échantillon «k»	106
A.12 Échantillon «l»	107
A.13 Échantillon «m»	108
A.14 Échantillon «n»	109
A.15 Échantillon «o»	110
A.16 Échantillon «p»	111
A.17 Échantillon «q»	112
Bibliographie	113
Curriculum Vitae	117

Chapitre 1

Introduction

Les transistors à effet de champ (OFETs)* qui font l'objet de cette thèse, ont été fabriqués à partir de films minces de semi-conducteurs organiques.

Dans ce chapitre, d'une part nous présentons le semi-conducteur organique, ses particularités physiques et ses éventuelles applications. Nous avons l'intention par cette première présentation d'éviter toute confusion avec le semi-conducteur classique omniprésent au quotidien du 21^e siècle.

D'autre part, nous souhaitons introduire l'objet d'étude de ce travail, le transistor organique à effet de champ (OFET).

1.1 Historique

Le semi-conducteur organique est depuis plus d'un siècle l'objet de la recherche fondamentale. C'est le caractère électro-actif des molécules organiques conjuguées qui les rendent particulièrement intéressantes en permettant d'imaginer un vaste champ de dispositifs opto-électroniques.^[1] L'intérêt accru accordé à ce sujet est initialement dû aux perspectives issues de l'industrie de la reproduction (xérographie[†]) et plus récemment, de l'opto-électronique or-

*transistor organique à effet de champ surtout connu sous l'acronyme anglais **O**rganic **F**ield-**E**ffect **T**ransistor (OFET)

[†]ce qui est une combinaison des mots grecques *ξηρς* et *γραφειν* qui signifie «écrire à sec»

ganique qui promet des sources lumineuses[‡] et des circuits électroniques souples à coûts modérés.^[2]

1.1.1 L'ère de l'antracène

Le début de cette histoire est marqué par la découverte de la photoconductivité de l'antracène par A. Pochettino en 1906.^[3] Koenigsberger et Schilling mesurent quatre ans plus tard la conductivité électrique dans l'obscurité des solides non métalliques, et parmi d'autres celles du naphthalène et de l'antracène. En 1942, ces travaux ont conduit au brevet de C. Carlson, intitulé «Electrophotography», qui constitue l'invention de la photocopieuse.^[4] Carlson suggère d'utiliser l'antracène comme photoconducteur pour l'électrophotographie. En 1959, Le Blanc invente la mesure de temps de transition[§] des photoélectrons.^[5] Une année plus tard, Kepler s'en sert pour déterminer la mobilité, μ , des porteurs de charge dans un monocristal d'antracène ultra pur.^[6] Ce sont Mark et Helfrich qui mesurent la conductivité dans l'obscurité en injectant un courant dans différents cristaux moléculaires ; dont l'antracène et le naphthalène. Les auteurs obtiennent des caractéristiques I - V fortement non-linéaires et concluent que le courant est limité par une charge d'espace.^[7] Un évènement remarquable révèle l'électroluminescence de l'antracène. Pope *et al.* obtiennent de la lumière avec un cristal d'antracène placé entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel de 400 V. Personne n'imaginait que cette observation fixait le point de départ d'une nouvelle source de lumière, la diode électroluminescente organique. Elle vit le jour deux décennies plus tard dans les laboratoires de Kodak grâce notamment aux travaux de Tang et VanSlyke.^[8]

Vers la fin des années soixante, on disposait d'une description assez complète du semi-conducteur organique. Grâce à la spectroscopie des photoélectrons, la structure de bande de différents composés de la famille des acènes était assez bien établie.^[9] Parallèlement, des chercheurs comme Silinsh et Čápek travaillaient expérimentalement et théoriquement sur le

[‡] la diode électroluminescente organique ou **O**rganic **L**ight **E**mitting **D**iode (OLED)

[§] aussi connu comme *temps de vol* dont l'abréviation anglaise est **T**ime **o**f **F**light (ToF)

transport de charge dans les monocristaux organiques. En 1972, ils reprenaient le modèle du *polaron électronique* que Toyozawa avait proposé en 1954.^[10] Cette quasi-particule est une charge habillée d'un nuage de polarisation issu de l'interaction de celle-ci avec son environnement dans un cristal ionique. En 1978, Čápek proposa une approche quantique qui rendait compte de la polarisation électronique dans les semi-conducteurs organiques.^[11]

1.1.2 Le conducteur et supra-conducteur organique

En 1960, dans les laboratoires du Pont de Nemours a été fait la synthèse de la molécule de tétracyano-quinodiméthane (TCNQ) qui a servi de base à la découverte des premiers conducteurs organiques. Utilisé seul, le TCNQ cristallise sous forme d'un semi-conducteur organique. Cependant, associé à un donneur d'électron comme le quinolinium ou tout simplement l'ion lithium, cet accepteur d'électron donne naissance à un complexe à transfert de charge, $\text{Qn}(\text{TCNQ})_2$ par exemple,^[12] ou à un sel d'ion radicalaire $\text{Li}(\text{TCNQ})$ tout deux peuvent être conducteurs. En 1972, on réalisa la synthèse du tétrathiofulvalène (TTF)^[13] qui, associé au TCNQ, a constitué le premier métal organique digne de ce nom : le complexe à transfert de charge TTF-TCNQ. Le succès de cette structure formée de chaînes parallèles de molécules de TTF et TCNQ empilées, provient du fait que le transfert de charge entre chaînes de donneurs et chaînes d'accepteurs est partiel et ouvre les bandes à la conduction métallique.

Pour TTF-TCNQ, les conductivités obtenues à température ordinaire sont de l'ordre de 100 S/cm. En utilisant des sels d'ions radicalaires voisins : les sels de Beechaard, Jerome *et al.*^[14] présentaient ainsi le premier supraconducteur organique en 1980.

Il faut encore ajouter à ces travaux sur le conducteur organique la découverte des polymères conducteurs comme le polyacétylène en 1977.^[15] Leur conductivité provient d'un transfert de charge à partir de dopants comme l'iode. Ceci a permis aux trois principaux auteurs de cette découverte de recevoir le prix Nobel de Chimie en l'an 2000.

1.1.3 Les débuts du transistor organique

C'est à partir des années quatre-vingt que l'on a réalisé les premiers essais sur le transistor organique à effet de champ. Grâce à l'équipe de Ebisawa, le premier de ces dispositifs a vu le jour avec une couche active en polyacétylène.^[16] Quatre ans plus tard, en France, on a fabriqué le premier transistor à effet de champ à base d'une petite molécule, la phthalocyanine de zinc (PcZn).^[17] L'aspect novateur de ce travail consiste en la préparation de la couche active qui est déposée sur le substrat à partir de la phase vapeur.

Après une période de mise à l'écart, la renaissance du semi-conducteur organique intervient avec la parution de l'article de Friend *et al.*^[18] Les auteurs découvrent une diode électroluminescente organique dont la couche émettrice est constituée par un polymère conjugué. Garnier *et al.* démontrent en 1994 la possibilité d'imprimer des transistors à films minces (TFT)[¶]. L'industrie micro-électronique prend goût à cette nouvelle technologie. Plusieurs compagnies internationales fondent des laboratoires et participent activement à la recherche et au développement de dispositifs opto-électroniques. Les laboratoires de la société AT&T, les *Bell laboratories* occupent une position phare à cette époque. Le talentueux Jan H. Schön tourbillonne à partir de 2000 dans cet institut de recherche de pointe. Il prétend être capable de réaliser des transistors à partir d'une couche monomoléculaire auto-organisée,^[19] observe la supraconductivité à haute température (52 K) dans un film organique^[20] et même, sait faire un laser avec un solide organique.^[21] Malgré le fait qu'un grand nombre de ses travaux ont été retirés de la circulation par une commission d'enquête en 2002,^[22] les idées de Jan H. Schön ont suscité des recherches dédiées à l'électronique organique d'une ampleur jamais vue jusque là.

¶ l'acronyme anglais du transistor à films minces est selon **Thin-Film Transistor** TFT

1.2 Les molécules de semi-conducteurs organiques

Les caractéristiques du semi-conducteur organique proviennent de ses propriétés physiques. Il s'agit d'un solide moléculaire construit à partir de molécules conjuguées. Ces dernières présentent toujours une alternance de simple et de double liaisons entre atomes de carbone. Elles sont issues de l'hybridation sp_2 des orbitales moléculaires. De cette hybridation résulte trois orbitales dégénérées (sp_2) qui occupent le même plan et une orbitale p_z . Les orbitales sp_2 sont à l'origine de la liaison σ qui assure la stabilité de la molécule. La quatrième orbitale, p_z , est perpendiculaire au plan défini par les orbitales sp_2 .

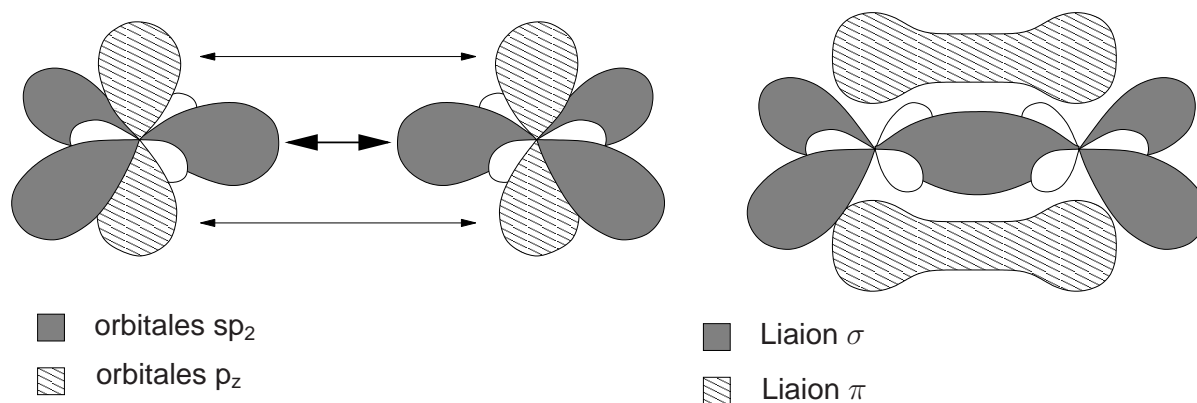


Figure 1.1: L'origine de la double liaison du carbone est l'hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales dégénérées sp_2

Le chevauchement des orbitales p_z de deux molécules voisines donne lieu à une liaison supplémentaire. Cette liaison π induit une *délocalisation* de l'électron π le long de la molécule. Or, sous un champ électrique extérieur, les électrons π se déplacent, ce qui induit un dipôle électronique. Ce mécanisme permet alors aux molécules conjuguées d'interagir entre elles et les amène à s'arranger plus ou moins régulièrement en un solide moléculaire. La force de cohésion de nature électrostatique comprend une forte composante de *Van der Waals*.

On constate que ces matériaux moléculaires sont plutôt des isolants organiques car les *gaps* obtenus entre la bande de valence et la bande de conduction dépassent généralement 2 eV et qu'ils possèdent très peu de charges intrinsèques. Ceci se traduit par leur faible conduc-

tivité électrique. C'est pourquoi, les charges libres dans ces matériaux proviennent d'une excitation par la lumière (comme c'est le cas pour la mesure de temps de vol^[6]), d'une réaction chimique redox de la molécule,^[15] ou d'une injection des charges par des contacts électriques. Ces porteurs peuvent aussi être obtenus par effet de champs.

Les matériaux semi-conducteurs organiques qui présentent les meilleures mobilités sont ceux qui sont susceptibles de produire des structures ordonnées bien cristallisées. Parmi ceux-ci, on distingue les acènes et le rubrène. Les matériaux sont généralement obtenus en phase vapeur. D'autres molécules, comme α -NPD ou Alq₃, utilisées dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED), produisent essentiellement des structures semi-cristallines ou amorphes, bien qu'elles soient fabriquées par des méthodes d'évaporation sous vide. Dans ce dernier cas, les mobilités sont plus faibles, comprises entre 10^{-8} et 10^{-1} cm²/V.s.^[23]

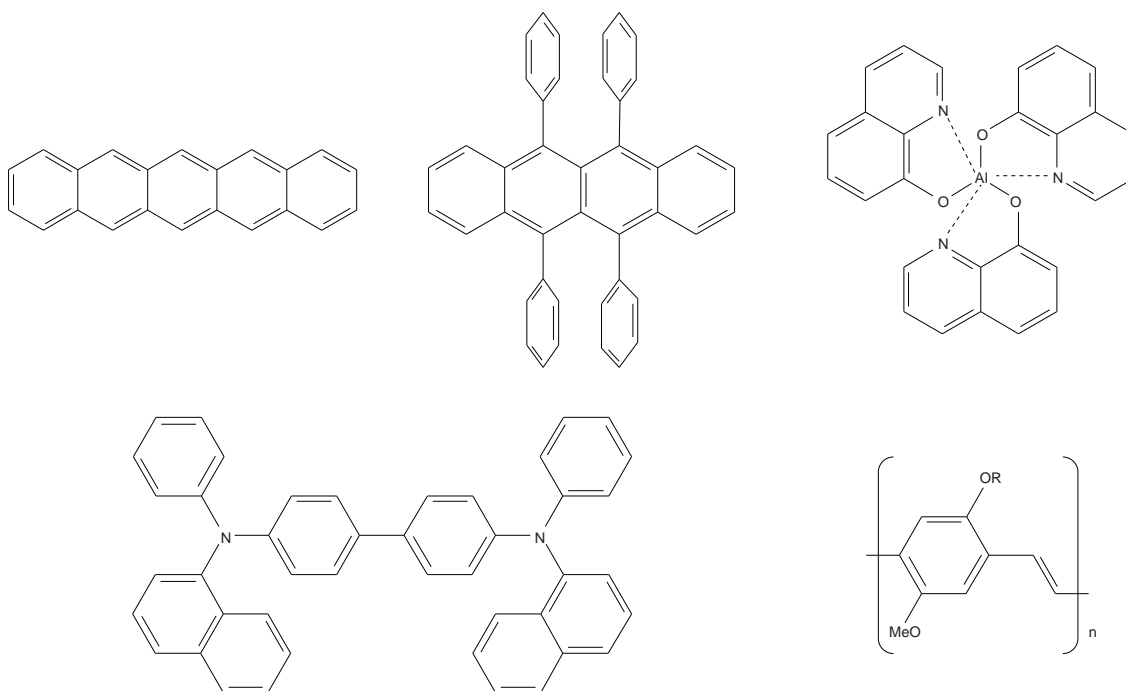


Figure 1.2: Structures de quelques semi-conducteurs organiques. De gauche à droite : le pentacène, le rubrène, l'Alq₃, α -NPD et le MeH-PPV

Des mobilités du même ordre peuvent être obtenues avec des polymères conjugués comme les dérivés du PPV. Ceux-ci sont généralement obtenus par des méthodes plus rustiques no-

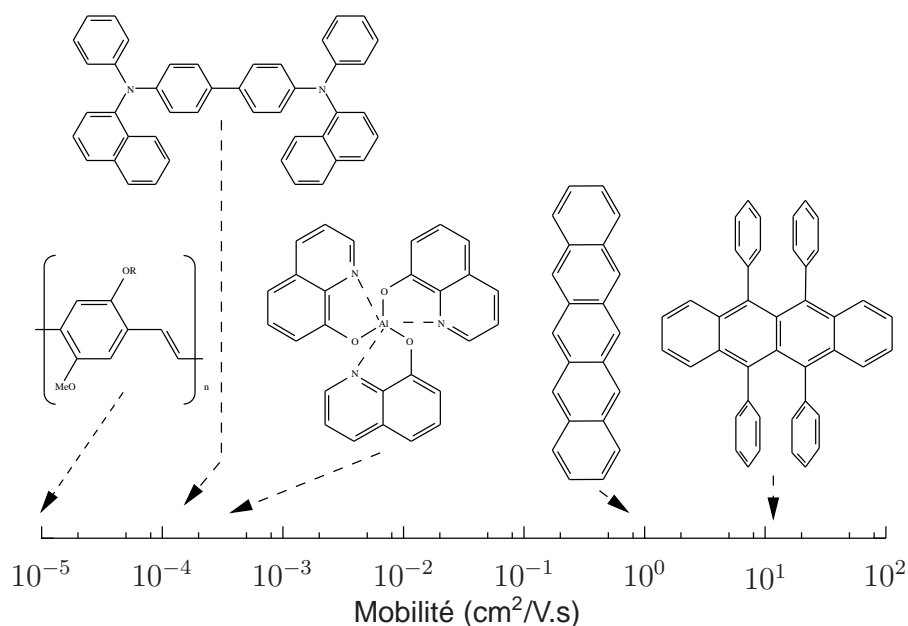


Figure 1.3: Domaine des valeurs de mobilité suivant les semi-conducteurs organiques.

tamment à partir de solution en phase liquide.

1.2.1 Le pentacène

Dans notre travail, nous nous sommes surtout intéressés à la famille des acènes et plus particulièrement au pentacène. Cette molécule permet la formation de films minces polycristallins sur des surfaces lisses^[24] et donne lieu à des caractéristiques exceptionnelles dans les transistors à couche mince.^[25] Nous en donnons ci-dessous la structure cristalline. Elle est passablement anisotrope. Les interactions entre molécules sont plus fortes dans le plan qui sera notre plan de conduction principal, défini par les axes a et b (c.f. figure 1.4).

Dans un monocristal de pentacène, comme celui illustré par l'aiguille de pentacène de la figure 1.5, la structure cristalline est connue depuis 1961. La cellule élémentaire de cette structure triclinique est donnée dans la figure 1.4 ci-dessous. Les paramètres de cette *phase cristalline* sont $a = 7.93\text{Å}$, $b = 6.14\text{Å}$, $c = 16.03\text{Å}$; $\alpha = 101.9^\circ$, $\beta = 112.6^\circ$ et $\gamma = 85.8^\circ$.^[26]

Pour les films minces de pentacène évaporés sur des substrats en SiO_2 , on a observé une structure légèrement différente de celle du monocristal de pentacène. L'espacement d_{001} entre les plan cristallins n'est plus de 14.1Å comme dans le monocristal,^[26] mais de 15.4Å .

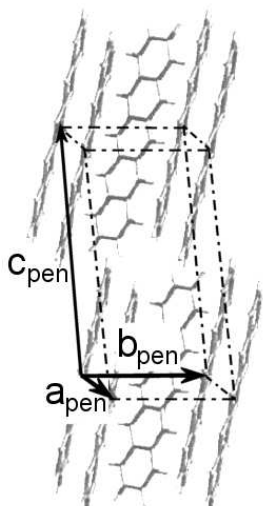


Figure 1.4: Représentation de la cellule élémentaire de la structure triclinique du pentacène selon Campell *et al.* [26]

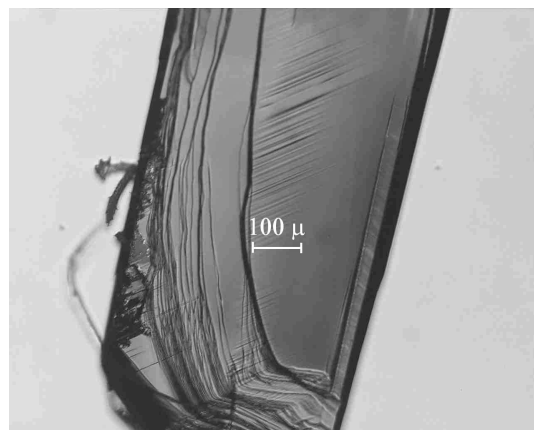


Figure 1.5: Aiguille d'un monocristal de pentacène fabriquée par sublimation dans une atmosphère inerte. Avec l'aimable autorisation de Ph. Bugnon.

On a nommé cette structure la phase *film mince*. [27] Une autre différence importante est que le film de pentacène est constitué de grains cristallins – c'est pourquoi nous parlons d'un film de pentacène polycristallin – et nous examinerons ceci plus en détail dans la section 2.1.3.

La structure électronique du pentacène

D'une part, les mesures de mobilités effectuées par l'équipe de Karl *et al.* sur les semi-conducteurs ultrapurs, en particulier le naphthalène, ont révélé des comportements qui s'apparentent à une sorte de conduction de bande. [28] La structure de bande a donc été calculée en utilisant plusieurs méthodes théoriques. [29–37]

D'autre part, la structure électronique a été déterminée par spectroscopie des photoélectrons. Elle est résumée pour la famille des acènes dans la figure 1.6 ci-dessous. L'énergie d'ionisation est l'énergie nécessaire pour arracher à une molécule neutre un électron de surface et l'amener à l'infini. L'affinité électronique ou le gain en énergie lorsqu'une molécule neutre absorbe un électron est également rapportée dans la même figure 1.6. Les mesures présentées ici concernent l'énergie d'ionisation d'une molécule seule dans la phase vapeur, I_g , et dans la phase solide lorsqu'elle est imbriquée dans un cristal, I_c . La même dénomin-

tion est utilisée pour les affinités électroniques : A_g est celle de la phase vapeur et A_c celle du solide. La différence entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique détermine la largeur de la bande interdite $\Delta\varepsilon$, soit l'énergie nécessaire pour créer une paire électron - trou.

De plus, on remarque immédiatement que l'énergie d'ionisation dans le cas du solide moléculaire est plus faible que celle de la molécule dans la phase vapeur. Ceci est dû à la haute polarisabilité des acènes et des systèmes conjugués en général. Quand un électron est arraché à une molécule neutre dans le solide, la molécule chargée positivement polarise immédiatement les molécules voisines et l'énergie de polarisation P_p stabilise le trou résultant de l'ionisation.

Enfin, on constate que la structure électronique dépend fortement de l'extension du système d'électrons π . Plus la longueur de conjugaison est importante, plus l'absorption de la molécule se déplace vers le rouge indiquant ainsi que l'extension de la bande interdite diminue.

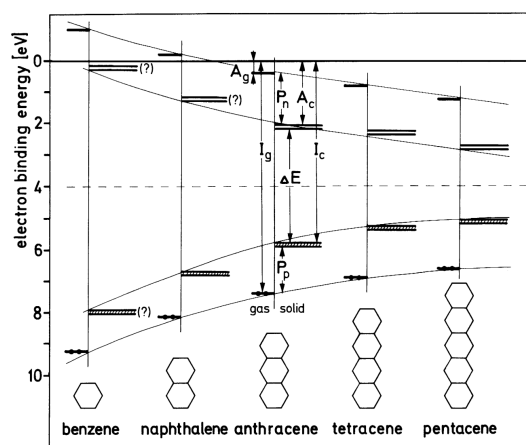


Figure 1.6: Schéma des niveaux énergétiques de la famille des acènes selon Ref. [9]. A_g et A_c sont l'affinité électronique de la molécule dans la phase vapeur et dans le solide respectivement, I_g et I_c l'énergie d'ionisation, ΔE la largeur de la bande interdite et P_n et P_p sont l'énergie de polarisation acquis par les électrons et par les trous respectivement.

1.3 Le transistor à effet de champ organique

La première question à aborder est celle de l'intérêt que présente un transistor organique. Plusieurs réponses sont possibles.

- Le transistor à film mince en silicium amorphe (α -Si:H) ou micro-cristallin est un des composants actifs de la micro-électronique les plus répandus. Il sert par exemple à commander des pixels des écrans plats. Cependant, sa fabrication est onéreuse parce qu'elle nécessite des procédures sous vide à haute température. Il est peut-être intéressant d'utiliser un semi-conducteur organique permettant de résoudre le problème des coûts. Toutes les molécules qui sont solubles peuvent être déposées à température ordinaire par des techniques à faibles-coûts comme le *spin coating* ou même par technique d'impression à jet d'encre.^[2]
- Le transistor organique est un dispositif simple. Son architecture est un empilement de couches (minces) dont chacune a une fonction (différente). De plus, il permet d'examiner le transport de charge en faisant des mesures de ses caractéristiques en fonction de la température.
- Malgré deux décennies de recherche, la compréhension fondamentale du transport électronique dans ces dispositifs n'est pas satisfaisante. Jusqu'à maintenant il n'a pas été possible de concilier le transport par *sauts* dans des matériaux désordonnés avec le transport *cohérent* dans les cristaux moléculaires organiques ultrapurs.

Compte-tenu des avantages et des possibilités que le semi-conducteur organique offre, nous introduisons la structure du transistor organique à film mince et ses constituants comme dispositif d'étude [(c.f. figure 1.7 : deux couches empilées l'une sur l'autre – le diélectrique de grille et le semi-conducteur – et trois contacts : grille, drain et source]. Le diélectrique, comme dans une capacité électrique, isole les contacts et permet suivant sa constante diélectrique relative une polarisation plus ou moins forte des porteurs en fonction du potentiel appliqué. Le contact de grille permet le contrôle du dispositif : par le potentiel de grille V_G , la densité de porteurs induits est modifiée par effet de champ à l'interface entre le diélectrique et le semi-

conducteur. Le semi-conducteur est le siège du canal qui s'établit. Les deux contacts drain et source permettent l'accès au canal. Voyons alors les différents régimes de fonctionnement d'un OFET.

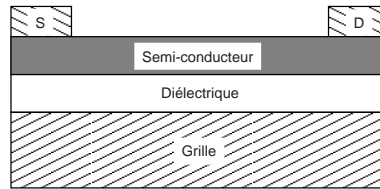


Figure 1.7: Dessin schématique d'un transistor organique à film mince.

Si un potentiel négatif est appliqué à la grille, par l'effet de polarisation du diélectrique de grille, une accumulation de charges positives, se forme à l'interface entre le semi-conducteur et le diélectrique de grille. Cette interface est appelée par la suite interface de grille. La densité de charges à cette interface est fonction du potentiel appliqué à la grille, V_G . Le plan de charges représente le *canal conducteur* qui s'établit entre les contacts de drain et de source par *accumulation* de charge. Ce canal conducteur relie alors les contacts source et drain (c.f. figure 1.8).

Si on impose un potentiel négatif au contact de drain de telle sorte que $|V_D| < |V_G|$, un courant se met à circuler à travers le canal conducteur, courant qui à faible tension V_D augmente linéairement avec lui (c.f. figure 1.9 à gauche). Cependant, le courant I_D , qui traverse

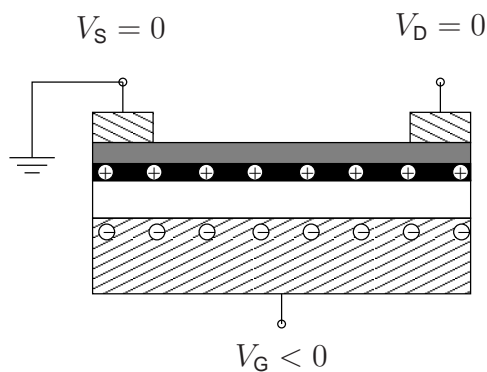


Figure 1.8: Transistor organique à couche mince en faible polarisation. Le canal conducteur, représenté en noir, est créé par l'accumulation des porteurs induits par l'effet de champ.

le canal entre drain et source, reste une fonction de la densité de charges accumulées dans le canal et donc du potentiel de grille V_G . Ce cas est celui du fonctionnement *régime linéaire* du transistor à effet de champ.

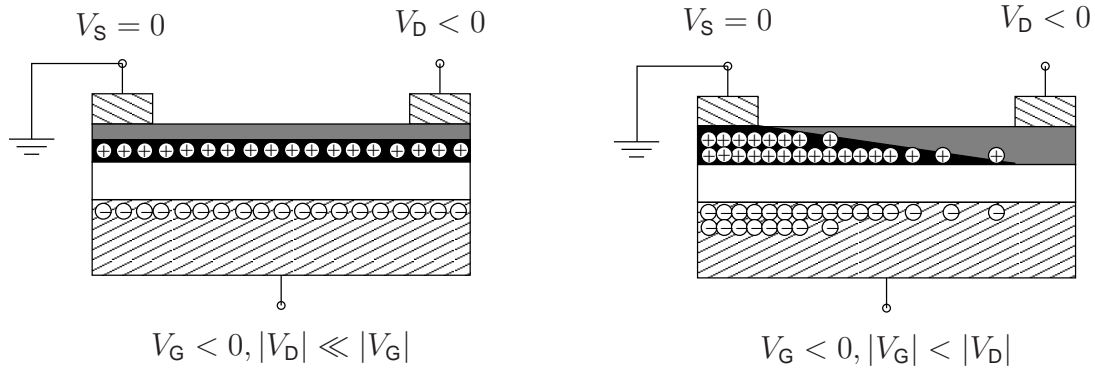


Figure 1.9: À gauche : l'OFET se trouve dans le *régime linéaire* $|V_D| \ll |V_G|$. Le courant de drain I_D est proportionnel au potentiel V_D . À droite : *régime de saturation*, $|V_G| < |V_D|$. Le canal est *pincé* au niveau du drain et une zone dite *déplétion* apparaît.

Si on continue à accroître le potentiel de drain V_D , le courant de drain, I_D n'augmente plus linéairement avec V_D . Lorsque le potentiel de drain devient beaucoup plus important que celui de la grille, $|V_G| < |V_D|$, le courant sature à une valeur presque constante, appelée courant de saturation $I_{D,sat}$. On se trouve alors dans le cas du fonctionnement en *régime de saturation* du transistor organique (c.f. figure 1.9 à droite).

Ce comportement non-linéaire est dû au pincement du canal près du contact de drain. Le canal conducteur est établi par les porteurs en excès créés par effet de champ. Cette polarisation résulte de la différence de potentiel à travers le diélectrique. La densité de charges induites dépend de la différence de potentiel (à travers le diélectrique). C'est-à-dire d'une part la différence de potentiel entre grille et source et d'autre part, de la différence de potentiel entre grille et drain. La première ne change pas lorsque on balaie le potentiel de drain car la source est mise au potentiel de référence fixe. La seconde, celle entre le potentiel de grille et le potentiel de drain, varie lors du balayage en tension V_D . L'égalité des deux potentiels, $V_G = V_D$ conduit à une diminution jusqu'à l'annulation de la polarisation. Le canal conducteur arrive tout juste au contact de drain : le canal est *pincé*. Lorsque le potentiel du drain est plus

bas que celui de la grille (dans le cas d'un canal de trous) les trous sont repoussés du contact de drain ce qui crée une *zone de déplétion* où il n'y a plus de trous libres (c.f. figure 1.9 à droite).

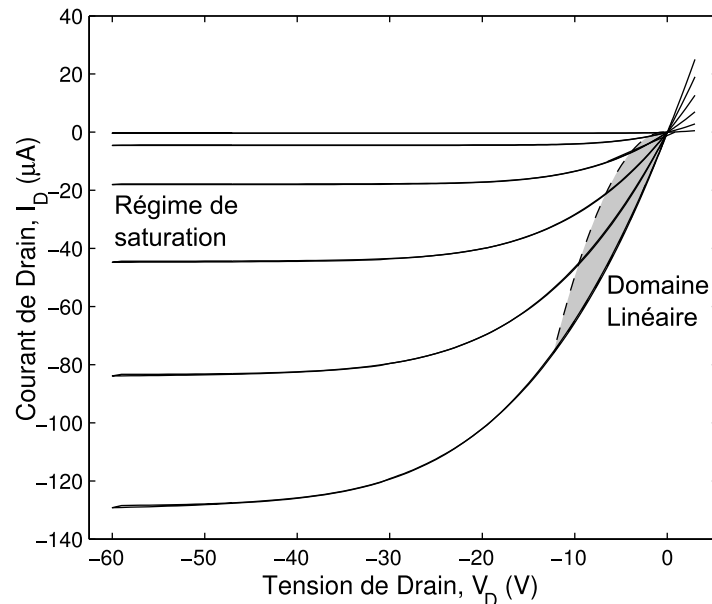


Figure 1.10: Caractéristiques courant-tension d'un transistor organique à couche mince. Pour de faibles tensions de drain telle que $|V_D| \ll |V_G|$, le courant de drain I_D est proportionnel à la tension V_D . C'est le *domaine linéaire* du transistor. Une fois que $|V_G| < |V_D|$, le courant de drain reste à un niveau saturé indépendant du potentiel de drain. On se trouve en *régime de saturation*.

1.3.1 Le MOSFET. Y a-t'il une différence ?

Nous venons de voir le principe de fonctionnement du transistor organique à couche mince. Mais si nous parlons d'un transistor à effet de champ commun, nous faisons habituellement allusion à un transistor à effet de champ MOS, le MOSFET.^{||} Ces deux dispositifs sont-ils différents ? La réponse est clairement oui et nous verrons ceci grâce au schéma de la figure 1.11

Le MOSFET est construit autour d'une capacité MOS : la succession d'un métal, d'un oxyde (diélectrique) et d'un semi-conducteur. Nous serions tentés de dire qu'il s'agit de la même structure que celle d'un transistor organique à couche mince. En fait, ce n'est pas

^{||} c'est l'acronyme anglais pour **M**etal **O**xide **S**emiconductor **F**ield-**E**ffect **T**ransistor

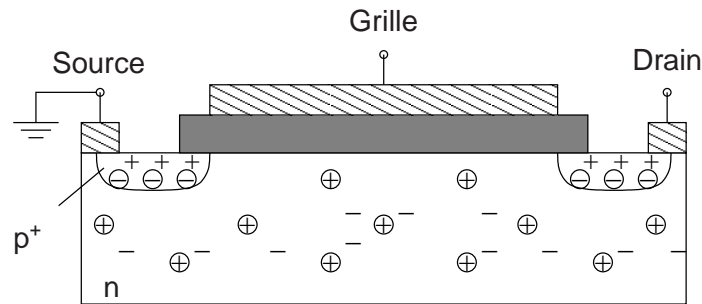


Figure 1.11: Schéma d'un transistor à effet de champ MOS. Les ronds porteurs des signes plus et moins symbolisent les dopants ionisés fixes dans le réseau du silicium. Les signes «+» et «-» sont les porteurs libres qui résultent de l'ionisation du dopant.

le cas car la figure 1.11 montre clairement que la zone du drain et celle de la source sont en silicium fortement dopé par le bore, p^{++} , lequel laisse des trous en excès. Le substrat lui-même est un silicium monocristallin dopé n. Par conséquent, il y a une *zone de déplétion* autour des deux contacts qui forment une jonction p-n.

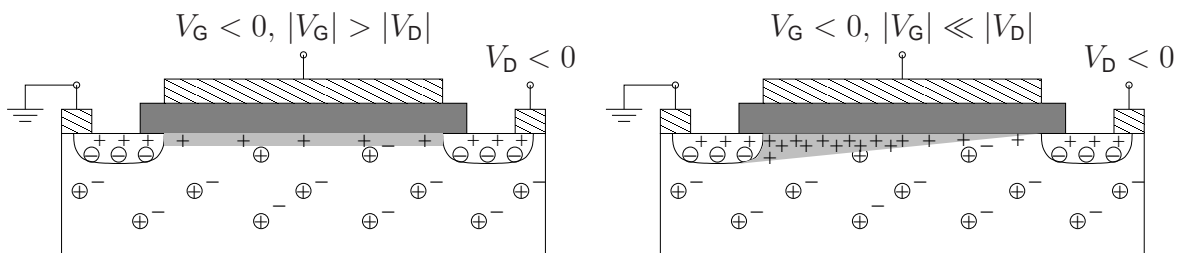


Figure 1.12: Les contacts de drain-source sont reliés par une couche d'inversion qui s'établit à l'interface de grille indiquée par la zone grise. Par l'effet du potentiel de grille, les électrons libres sont chassés de la région du canal : c'est la *zone de déplétion*. Si la tension de grille continue à augmenter, on augmente à l'interface la densité des porteurs minoritaires de telle sorte que l'on crée une couche d'inversion (en gris clair) reliant les contacts drain - source (à gauche). De même que dans le transistor organique à couche mince, le pincement du canal s'effectue dès que le potentiel de drain est de l'ordre du potentiel de grille ou plus important.

Les porteurs dans le canal conducteur sont de signe opposé à celui des porteurs du substrat. Lorsque un potentiel négatif est appliqué à la grille, les porteurs libres, les électrons dans le cas du substrat dopé n, sont chassés de l'interface entre l'oxyde de grille et le semi-conducteur. C'est le mode de *déplétion*. Si le potentiel de grille est davantage diminué, une couche de porteurs minoritaires s'accumule à l'interface et une couche d'inversion se crée constituant le canal conducteur qui relie les zones fortement dopées p au-dessous des contacts drain et source. Pour de faibles tensions de drain, le courant I_D est une fonction

linéaire du potentiel de drain. Comme dans le transistor organique à couche mince, le canal s'entrave lorsque le potentiel de drain atteint le même ordre de grandeur que le potentiel appliqué à la grille. Aussitôt que $|V_D| > |V_G|$, le pincement du canal se poursuit et celui-ci se rétrécit au niveau du contact de drain. Le courant de drain reste alors constant et devient indépendant de son potentiel de drain. C'est le *régime de saturation*.

La première différence par rapport au transistor organique à film mince est que le canal conducteur se forme par une couche d'inversion de porteurs minoritaires comparé au canal de l'OFET qui se forme par accumulation des porteurs majoritaires. La seconde différence concerne la zone du canal lorsque la grille n'est pas polarisée. Le transistor à film mince peut avoir quelques porteurs résiduels qui donnent lieu à un courant de fuite contrairement au MOSFET où les zones de drain et de source sont appauvries grâce aux jonctions p-n entre elles et le substrat.

1.3.2 Description du transistor à couche mince

Jusqu'à présent, nous avons examiné le principe de fonctionnement qualitatif du transistor à effet de champ. Il est nécessaire maintenant d'établir une description quantitative du courant de drain pour les deux régimes : le domaine linéaire, $|V_D| \ll |V_G|$ et le régime de saturation, $|V_G| < |V_D|$.

Avec l'aide d'hypothèses^[38] – notamment celle supposant que le champ électrique est tel que $\partial E_y / \partial y \ll \partial E_x / \partial x$ (approximation graduelle) – il est possible de calculer la densité de porteurs induits par l'effet de champ dans le cas d'un dopage n

$$Q_i = -C_{\text{ox}}(V_G - V_T - V), \quad (1.1)$$

où C_{ox} est la capacité surfacique de l'oxyde. Le potentiel V est défini sur la figure 1.13 et V_T est la tension seuil à partir de laquelle le canal conduit. À partir de la densité des porteurs de

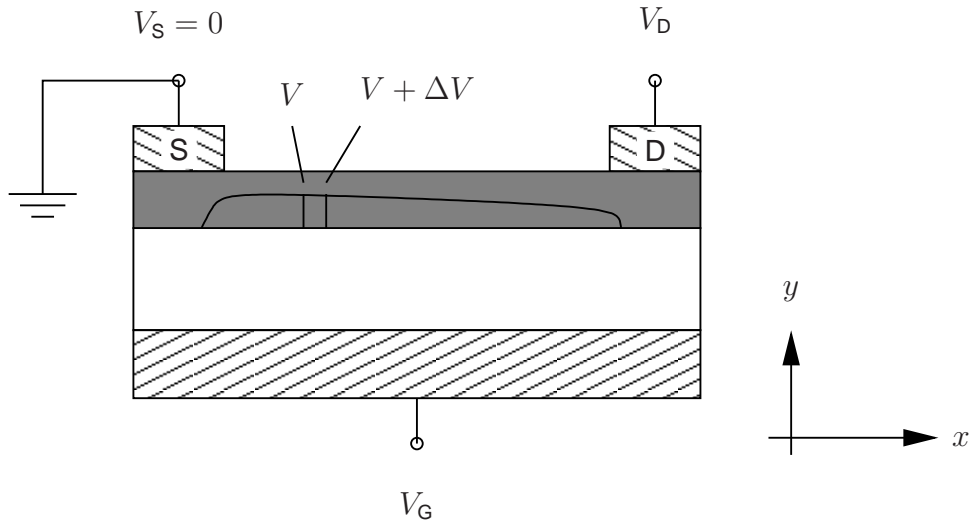


Figure 1.13: Représentation schématique d'un transistor à couche mince et de la densité de charge en fonction de la position x le long du canal conducteur.

charge dans le canal et, $I/A = \mu nqE_x$, on peut calculer le courant de drain

$$I_D = W\mu Q_i E_x. \quad (1.2)$$

où W est la largeur du canal, μ la mobilité du porteur et E_x le champ électrique le long du canal qui est $E_x = -dV/dx$. Substituons (1.1) dans (1.2) et intégrons

$$\int_0^L I_D dx = \int_0^{V_D} W\mu C_{\text{ox}}(V_G - V_T - V)dV,$$

$$I_D = \frac{W}{L}\mu C_{\text{ox}} \left[(V_G - V_T)V_D - \frac{1}{2}V_D^2 \right]. \quad (1.3)$$

Dans le cas d'une faible tension de drain ($V_D \ll V_G$) nous trouvons l'équation qui décrit le courant de drain dans le régime linéaire

$$I_D = \frac{W}{L}\mu C_{\text{ox}}(V_G - V_T)V_D \quad (1.4)$$

En régime de saturation, le canal est complètement pincé. L'équation (1.3) ne convient plus. Le courant de drain peut être obtenu par la substitution^[39] de $V_D = V_G - V_T$ dans l'équa-

tion (1.3)

$$I_{D,\text{sat}} = \frac{W}{2L} \mu C_{\text{ox}} (V_G - V_T)^2, \quad (1.5)$$

équation qui décrit le courant d'un TFT en saturation.

1.4 Transport de charge dans un semi-conducteur organique

Il n'est guère possible de trouver une expression générale qui décrive le transport de charge dans les semi-conducteurs organiques. Tout d'abord, comme nous l'avons vu dans la section 1.2, la structure du semi-conducteur peut être parfaitement ordonnée pour un monocristal moléculaire ou désordonnée pour un verre organique. Dans le deuxième cas, le porteur de charge est localisé par le désordre. Il doit être activé par l'agitation thermique pour pouvoir être transféré par un saut sur le prochain site moléculaire. C'est pourquoi on parle dans ce cas de transport activé par saut ou *hopping*. Évidemment ce processus n'est pas aussi trivial que son nom le suggère. Le saut du porteur de charge d'un site localisé à un autre se fait en trois étapes. L'agitation thermique fait osciller la charge autour sa position d'équilibre et amène, par déformation du réseau, le site de départ au même niveau énergétique que le site final. Quand ces deux niveaux coïncident, le porteur peut passer au site final par effet tunnel et les deux sites peuvent retrouver leurs positions d'équilibre.^[40] La mobilité du porteur dans un tel scénario augmente avec la température. À température ordinaire, des semi-conducteurs désordonnés peuvent atteindre une mobilité maximale $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ ^[1]

1.4.1 Transport dans un cristal moléculaire

Par contre, comme Karl *et al.* l'ont montré,^[28] on peut mesurer dans les cristaux moléculaires ultrapurs des mobilités de plusieurs centaines de $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à basse température et une dizaine de $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à température ordinaire. Au dessus de 50 K, la mobilité suit une loi de puissance $\mu \propto T^{-\alpha}$ qui les a amenés à conclure qu'il s'agit d'un transport de bande ou les porteurs sont délocalisés et que les vibrations du réseau cristallin, les phonons, font office de centres

de diffusion (scattering) pour les porteurs de charge. Ce n'est qu'un aspect de l'interaction entre phonons et porteurs de charge, car le phonon est une déformation du réseau cristallin. Dans les cristaux moléculaires, une déformation du réseau, par exemple une compression, induit une variation de l'énergie de polarisation qui peut localiser le porteur de charge.^[41] Le porteur peut également polariser électroniquement le réseau de molécules conjuguées. C'est Čápek et Silinsh qui ont, dans les années septante, examiné ces phénomènes dans les cristaux organiques.^[10,11]

Plus récemment, Bussac *et al.*^[42] ont proposé que le porteur de charge dans un cristal moléculaire comme le pentacène est non seulement habillé par un nuage de déformation du réseau, mais aussi par un nuage de polarisation électronique (dipôles induits par la présence d'un porteur de charge) appelé polaron électronique. Ils ont démontré que l'intégrale de transfert J , qui décrit la tendance d'un porteur de charge à s'étaler sur plusieurs molécules en construisant un état de Bloch, est renormalisée en raison de la formation du polaron électronique. D'autre part, en comparant le temps caractéristique $\tau = \hbar/J$, où \hbar est la constante de Planck, que la charge prend pour voyager d'une molécule à l'autre avec le temps nécessaire pour habiller le porteur par un nuage de polarisation, $\tau_\varepsilon = \hbar/\varepsilon_{\text{pol}} \simeq 10^{-15}$ s, où ε_{pol} est l'énergie de polarisation, ils ont montré que ce dernier est d'un ordre de grandeur plus petit. Ceci signifie que la charge dans un monocristal organique est instantanément habillée par un nuage de polarisation électronique avant qu'elle puisse s'étaler en construisant un état de Bloch et que ce nuage suit la charge adiabatiquement.

À partir de ces ingrédients, des modèles de transport capables de prédire correctement la mobilité en fonction de la température ont pu être construits pour des monocristaux parfaits de pentacène et de matériaux voisins.^[43,44]

Ce que nous venons de décrire n'est vrai que dans le volume d'un solide organique. Tandis que dans le cas d'un transistor à effet de champ, les charges sont accumulées à l'interface

entre le diélectrique et le semi-conducteur. Or le transport à la surface du semi-conducteur n'est guère le même qu'en volume, surtout en présence d'un oxyde de grille.

1.4.2 Transport dans un canal de transistor à base d'un monocristal organique

L'étude de l'effet de l'interface entre la grille et un semi-conducteur organique sur le transport électronique dans le canal a été abordé par Kirova *et al.*^[45] Ils ont relevé que l'oxyde de grille se polarise lorsque une charge est présente dans le canal du transistor à effet de champ quelque part près de l'interface. Le polarisation ionique de l'oxyde peut se coupler avec le porteur de charge qui est à son origine et le localiser. Houili *et al.*^[46] ont calculé le couplage du porteur de charge dans le canal à ces phonons de surfaces de différents oxydes et ils ont constaté que le porteur de charge habillé par ce nuage de polarisation se comporte comme un polaron de surface de type Fröhlich.^[45] Ces prédictions théoriques viennent d'être vérifiées expérimentalement sur des OFETs en rubrène monocristallin utilisant des différents diélectriques de grille.^[47]

1.4.3 Transport dans le canal d'un transistor organique réel

Dans le canal d'un transistor organique à couche mince nous n'arrivons **jamais** à atteindre le même ordre structural que dans un monocristal. Le film mince polycristallin comprend des défauts comme joints de grains, défauts d'empilement, dislocations, etc. Ainsi, il y a une multitude de défauts qui font la différence entre un transistor dit réel qui consiste en film mince et celui dit «idéal» fait par un monocristal organique. Très souvent ces imperfections structurales donnent lieu à un défaut électronique, un piège. Nous aimerions ici faire une distinction entre un *piège* et un *centre de recombinaison*.^[48] Tous les deux représentent des états dans la bande interdite comme l'illustre la figure suivante 1.14

Le piège est neutre quand il est vide et il est chargé lorsqu'il a piégé un porteur, alors que le centre de recombinaison est neutre quand il est occupé et chargé lorsqu'il est vide. La



Figure 1.14: Différence entre un piège à gauche et un centre de recombinaison à droite. Le piège est chargé lorsqu'il est rempli (ses ronds pleins porteurs de signe). Le centre de recombinaison est chargé lorsqu'il est vide (ronds vides porteurs de signe).

distinction peut aussi se faire comme suit. Les pièges sont le résultat de défauts structuraux (joint de grain p. ex.) alors que le centre de recombinaison est plutôt un défaut de surface de l'oxyde susceptible de transférer une charge au matériau organique.

Examinons donc quels sont les défauts électroniques susceptibles de limiter le transport de charge dans un film organique. Évidemment ce sont les joints de grains qui sont les premiers suspects. Brinkmann *et al.* ont montré que le dopant classique du pentacène, l'iode, s'intercale de préférence aux joints de grains.^[49] D'autre part, il y a eu des efforts pour établir des modèles qui suggèrent que la mobilité est déterminée par la contribution des joints de grains.^[50,51] Quant aux pièges, c'est grâce aux travaux de Podzorov *et al.*^[52-54] que nous savons que l'interface de grille est la principale source de pièges et de centres de recombinaison qui jouent un rôle important dans le transport, même dans les transistors à base de monocristaux moléculaires. Dans ce cas, quand le porteur saute d'un site localisé à l'autre, le transport peut être décrit par le mécanisme de *trap and release* présenté par Scher et Montroll.^[55]

1.5 Objectifs de ce travail

L'objectif de ce travail de thèse couvre plusieurs aspects. L'un d'eux est de fabriquer un transistor à couche ultramince de pentacène dans le but de réaliser un dispositif reproduc-

tible servant de référence. Il sert à l'examen des paramètres intervenant dans le transport de charge.

Malgré son architecture apparemment simple, la réalisation de ce dispositif a nécessité plusieurs années de travail. En particulier, le canal conducteur ne devrait présenter idéalement que quelques gros grains et les contacts drain-source devraient être des contacts idéaux. C'est pourquoi une partie du travail a été consacrée à la fabrication de couches ultraminces de pentacène sur différents substrats et à leurs examens structural et électrique. Cette question est traitée dans le chapitre 2 qui présente les techniques expérimentales et les méthodes de caractérisation que nous avons exploitées.

Une fois les paramètres critiques de la fabrication connus, nous avons pu nous concentrer sur la caractérisation détaillée des dispositifs afin d'éclairer la question des régimes de transport et d'essayer d'élucider l'origine des facteurs limitants. Est-ce que ce sont les joints de grains ou les centres de recombinaison qui limitent principalement le transport ? Observons-nous une dépendance de la mobilité dans le canal en fonction des caractéristiques du diélectrique comme le prédit la théorie ? Pouvons-nous dévoiler la nature du porteur de charge qui se trouve dans le canal du transistor organique à effet de champ ? Voici les questions qui ont motivé cette thèse.

Après avoir présenté les conditions expérimentales et les résultats, nous cherchons à interpréter ces résultats à la lumière des recherches théoriques menées au «Laboratoire d'optoélectronique des matériaux moléculaires», recherches qui ont permis de comprendre les objets du travail :

- Le mécanisme de transport de charge fondamental dans le transistor à couche mince.
- La nature du porteur de charge dans le canal conducteur.
- La position et la dimension du canal conducteur.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales : la préparation des échantillons et les mesures électriques

Nous avons appris dans la section d'introduction 1.3 que le transistor organique à effet de champ est un dispositif permettant d'accéder à certaines propriétés du semi-conducteur organique comme par exemple la mobilité apparente et la conductivité des films. Nous examinons dans ce chapitre les différentes caractéristiques que nous pouvons mesurer sur nos dispositifs et nous allons présenter les techniques expérimentales et méthodes de caractérisation qui ont permis la fabrication et caractérisation des dispositifs.

2.1 Fabrication des dispositifs organiques à couche mince

L'architecture du transistor organique à effet de champ est simple : il s'agit d'un empilement successif de couches accomplissant différentes fonctions. Nous distinguons en général deux architectures* différentes. Si les contacts de drain et de source sont évaporés à travers

*la littérature mentionne aussi d'autres géométries beaucoup moins répandues, comme la structure à deux grilles^[56,57] ou le transistor vertical.^[58]

un masque au-dessus de la couche de semi-conducteur nous parlons de la géométrie *top contacts* (TC). Si ces contacts sont définis par la lithographie ou par un masque d'ombre placé directement sur la surface du diélectrique de la grille, il s'agit de *bottom contacts* (BC). La figure 2.1 montre schématiquement la différence entre ces deux architectures.

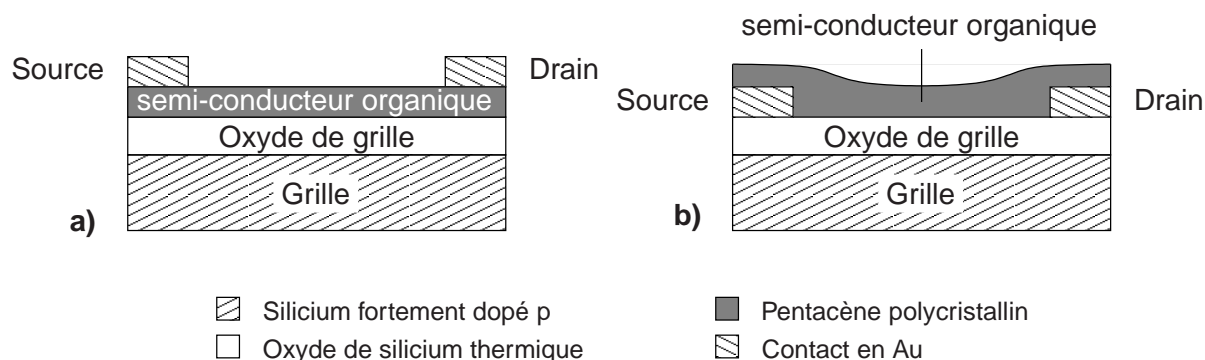


Figure 2.1: Architectures dites *top contacts* a) et *bottom contacts* b).

Nous avons opté pour l'architecture des contacts placées sur le film organique (TC), pour la raison suivante : dans l'architecture BC, au bord des pistes électriques en or évaporées sur le diélectrique de la grille, la croissance du film de pentacène est difficilement contrôlable : de nombreux centres de nucléation, que représentent les petits amas d'or, créent au bord des contacts une structure nanocristalline très désordonnée qui détériore considérablement le contact.^[59] Ceci se manifeste sous forme d'une barrière d'injection ou autrement dit d'une forte résistance de contact.^[60] Résumons donc l'architecture que nous avons adoptée : notre point de départ est un *wafér* de silicium de 4 pouces. Le silicium est fortement dopé par du bore induisant des trous en excès (conductivité de 0.5 S/cm). Celui-ci sert de contact de grille commun à tous les transistors fabriqués sur le substrat. Le côté poli est recouvert d'une couche mince (200 nm) d'oxyde de silicium thermique qui joue le rôle de diélectrique de grille.

2.1.1 Préparation de films minces pour les mesures de conductivité

Pour effectuer des mesures de conductivité à quatre contacts (nous discutons cette mesure dans la Section 2.2.2), nous avons utilisé des saphirs (Al_2O_3 monocristallin) électropolis comme substrat dans le but d'éviter tout champ parasite pouvant induire des charges dans

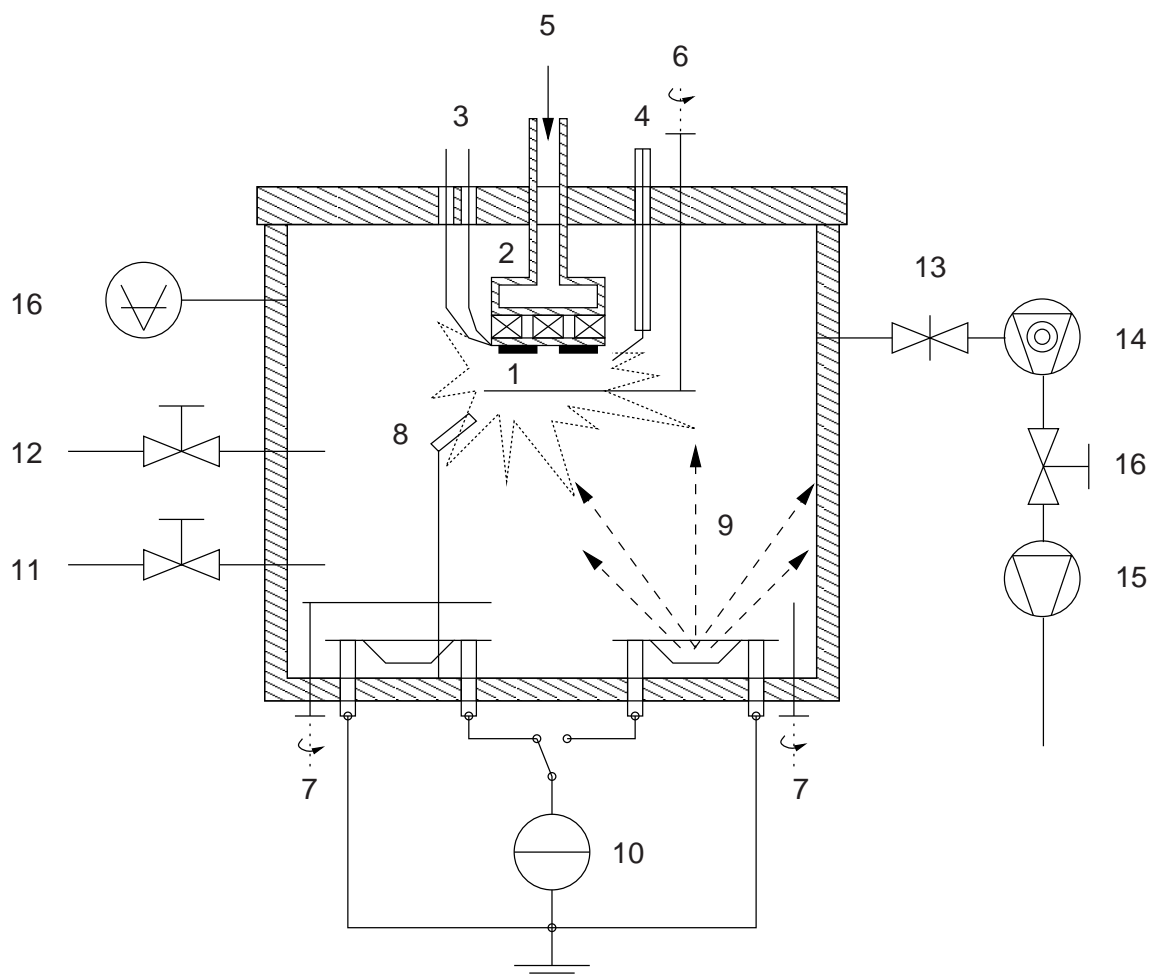
le film de pentacène. Une procédure de nettoyage de la surface des substrats élaborée dans le cadre de la fabrication des OLED a été appliquée.^[61] Le saphir est nettoyé dans des bains à ultrason successivement dans l'éthanol, l'acétone et l'éthanol. Ce traitement est suivi par un brossage mécanique en utilisant une solution *Helmanex* pour débarrasser toute trace de contaminants de la surface. Ce détergent basique est éliminé par rinçage à l'eau ultra pure. Le nettoyage se termine par l'exposition des échantillons à un jet d'azote sec dans un environnement contrôlé à l'abri de la poussière de l'air ambiant. Les substrats sont ensuite transférés dans l'enceinte à vide représentée sur la figure 2.2. Dans l'enceinte à vide, la surface de l'oxyde de grille est activée par un décapage plasma oxygène, argon ou *Formiergas* (N₂,H₂) suivi ou non par le dépôt d'une couche mono-moléculaire ou auto-assemblée (SAM)[†] à partir de la phase vapeur du matériau à déposer. Le film mince de pentacène est alors déposé sur cette surface.

2.1.2 La couche auto-assemblée

Les couches auto-assemblées que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail représentent un cas particulier de techniques de modifications de surfaces. Elles ont été déposées sous vide à partir de la phase vapeur sur la surface d'oxyde de grille activée suivant la méthode mise au point par Nüesch *et al.*^[62] L'avantage principal de cette méthode comparée au dépôt de SAM à partir de matériaux en solution, est l'absence de résidus de solvant lesquels présenteraient des imperfections de la couche auto-assemblée. En effet, les transistors organiques à effet de champ sont extrêmement sensibles aux défauts de la surface du diélectrique de grille comme nous le verrons au cours du travail.

Une couche auto-assemblée (SAM) est constituée de molécules dont la structure se compose de trois parties comme le montre la figure 2.3 : le groupe fonctionnalisé ou groupe d'attachement qui permet à la molécule d'être adsorbée spontanément sur des surfaces spécifiques, la chaîne aliphatique, colonne vertébrale de la molécule qui est l'origine de l'auto-organisation

[†]SAM - c'est l'acronyme de **S**elf-**A**ssembled **M**onolayer



- | | |
|---|---|
| 1. Échantillon | 9. Nacelle céramique entourée d'un filament en tungstène |
| 2. Porte-échantillon avec un corps de chauffe et cryostat | 10. Alimentation du chauffage des nacelles |
| 3. Thermocouple | 11. Arrivée de gaz (oxygène / N_2H_2) pour décapage plasma |
| 4. Alimentation rf pour le décapage plasma | 12. Remise à la pression atmosphérique |
| 5. Entrée pour azote liquide cryostat | 13. Vanne à plateau |
| 6. Obturateur du porte-échantillon | 14. Pompe turbo-moléculaire |
| 7. Obturateurs des nacelles d'évaporation | 15. Pompe primaire |
| 8. Microbalance à quartz | 16. Jauge à vide |
| | 17. Vanne |

Figure 2.2: Représentation schématique de la chambre à vide utilisée pour la fabrication des films minces organiques

des molécules grâce à leur interaction de Van der Waals et un groupe terminal qui définit les *nouvelles* propriétés de la surface résultant de la modification.

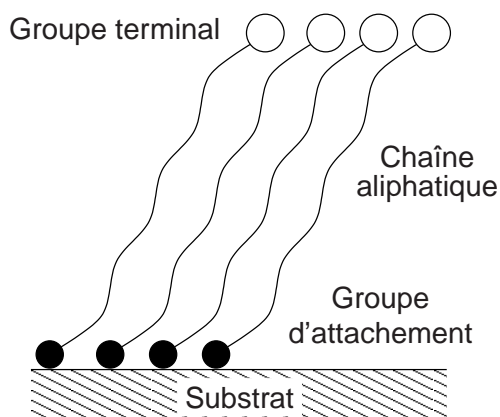


Figure 2.3: Représentation schématique d'une couche auto-assemblée et de ses constituants

Le groupe d'attachement interagit avec le substrat pour former une liaison. Si l'on se réfère à Nüesch et Carrara,^[61] cette interaction représentée sur la figure 2.4 ressemble beaucoup à une liaison du type pont hydrogène. Le proton H^+ sert en effet de pont entre les groupements basiques de l'oxyde et l'acide carboxylique déprotoné COO^- . À ce type d'interactions correspond une énergie de liaison de plusieurs dizaines d'électron-volts ; c'est-à-dire bien plus qu'une interaction de type Van der Waals.

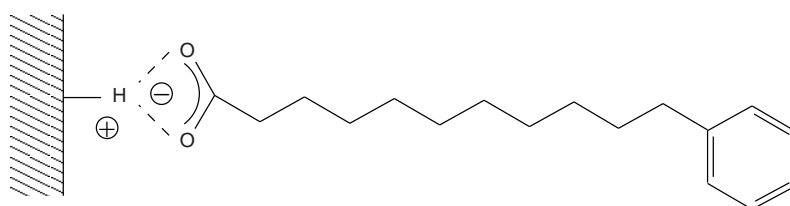


Figure 2.4: Interaction du groupe d'attachement avec le substrat Al_2O_3 . Nous imaginons que la liaison se fait entre des sites basiques et l'acide carboxylique déprotoné^[61].

Bien que le groupe d'attachement soit l'élément clé de la molécule, puisqu'il détermine l'adsorption de la molécule sur la surface, la chaîne hydrocarbonée est tout aussi importante pour la SAM comme nous allons le voir maintenant. D'une part elle est l'élément stabilisateur de la molécule en agissant comme espaceur entre le groupe d'attachement et le groupe ter-

minal ; elle diminue l'interaction entre ces deux pôles. D'autre part, l'interaction électrostatique des chaînes alkyles ainsi que leur flexibilité assurent l'organisation sur la surface et autorise une densité moléculaire importante. Cette capacité d'auto-organisation dépend évidemment du nombre d'atomes carbones constituant la chaîne^[63] et de l'extension[‡] du groupe terminal. Si l'interaction entre les chaînes aliphatiques prime sur l'interaction du groupe terminal avec la surface, elles peuvent s'organiser sur la surface en interagissant avec leurs voisines proches lorsqu'elles sont en nombre suffisant. Dans le cas où le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle est insuffisant pour qu'une interaction entre elles puisse amener à une auto-organisation de la couche, nous parlons d'une couche *mono-moléculaire*.

Nous avons utilisé trois molécules différentes pour la modification de surface de l'oxyde de grille (c.f. figure 2.5). Toutes ces molécules sont disponibles dans le commerce, le carboxy anthracène avec une pureté de 99% chez Aldrich, la Ba-C10 avec une pureté de 99% chez ACROS Chemicals et l'acide stéarique avec une pureté de 97% chez Fluka.

Le carboxy-anthracène a la tendance à s'organiser en couche mono-moléculaire. Comme elle ne dispose pas d'une chaîne hydrocarbonée, cette molécule n'arrive pas à s'auto-organiser, alors que les autres molécules, le Ba-C10 et l'acide stéarique, contiennent une chaîne aliphatique de 10 et 16 atomes de carbone respectivement qui leur permet grâce à l'interaction Van der Waals de s'auto-organiser.^[64]

Couche d'adhésion en Al_2O_3 pour les monocouches moléculaires

Le groupe d'attachement, l'acide carboxylique, adhère de préférence sur une surface basique comme Al_2O_3 .^[63] Pour la fabrication de transistors réalisés sur des *wafers* en silicium nous avons déposé, par magnétron, une fine couche d'oxyde d'aluminium sur celle de SiO_2 . Les conditions de déposition sont rapportées dans la Ref. [65]. La rugosité de surface d' Al_2O_3 était de l'ordre de 0.1 nm pour une épaisseur, mesurée par ellipsométrie, de 6 nm.

[‡] on parle de l'encombrement stérique qui détermine l'espacement entre le groupe terminal. Le terme normalement utilisé en anglais s'appelle *steric hindrance*

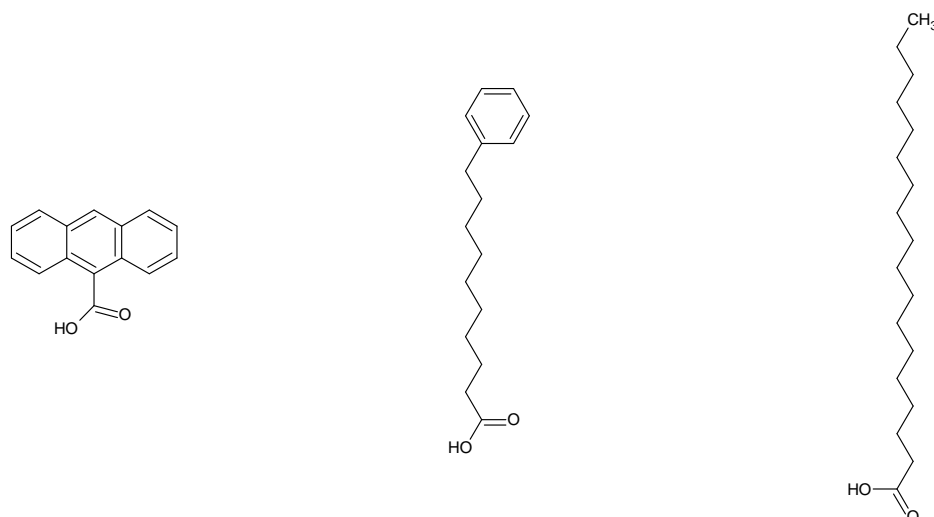


Figure 2.5: Molécules utilisées pour modifier l'oxyde de grille avant le dépôt de pentacène. Le carboxy-anthracène, le Ba-C10 et l'acide stéarique (de gauche à droite)

2.1.3 Croissance du Pentacène sur une surface propre et lisse

Pour produire sur la surface de la grille un film de pentacène aussi parfait que possible, nous avons dû identifier les mécanismes de croissance sur la surface du diélectrique. Dans une première étape c'est la germination qui a été prise en compte, et dans une deuxième étape, c'est la croissance du film proprement dit qui a été contrôlée.

Les résultats de cette étude de germination - croissance sont consignés dans deux articles de Brinkmann *et al.* [24,66] dont les principaux résultats sont rappelés ci-après.

Dans cette interprétation, la germination des grains de pentacène sur la surface d'oxyde est réputée homogène, les germes résultent de la rencontre d'un petit nombre de molécules[§] qui diffusent sur la surface de l'oxyde. La concentration des germes détermine finalement la taille des grains. Elle résulte de la compétition entre plusieurs processus : l'adsorption sur la surface et la ré-évaporation à partir de celle-ci si le substrat est à température suffisante, la diffusion sur la surface et la rencontre entre molécules ou avec d'autres obstacles (grains en formation, défauts). Par conséquent, les paramètres d'évaporation importants sont d'une part

[§] Le nombre critique de molécules de pentacène varie selon Brinkmann *et al.* [24] avec le modèle de croissance utilisé pour l'interprétation, entre 2 et 3 molécules

la température du substrat T_s qui contrôle la diffusion à la surface et la ré-évaporation de la molécule, et d'autre part, le taux d'évaporation, κ , qui agit sur la densité de centres de germination et par conséquent sur la taille des grains.

La pureté de la matière première et la qualité de la surface du diélectrique de grille s'impose car toute impureté, quelque soit sa nature, engendre un centre de nucléation non désiré et perturbe la croissance couche par couche du film. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé du pentacène purifié deux fois par sublimation pour assurer sa pureté.

L'étude de Brinkmann *et al.* a montré que les meilleures conditions de germination sur le substrat sont obtenues lorsque le taux de ré-évaporation est à peine compensé par le taux d'évaporation. Les grains les plus grands sont obtenus pour une température de substrat de 65°C et un taux d'évaporation initial $\kappa = 0.1$ nm/minute.

L'expérience montre qu'après les premières minutes d'évaporation, le taux d'évaporation doit être augmenté. Les processus changent en effet radicalement : la croissance du pentacène sur un substrat de pentacène ne se fait pas facilement couche par couche. Les configurations tridimensionnelles deviennent plus favorables. Selon les mesures effectuées par microscopie à force atomique (AFM), les couches qui suivent les premières germent avant que la couche précédente soit achevée. Ceci conduit à des configurations pyramidales formées de terrasses dont la hauteur est identique à celle de la cellule cristalline du pentacène, 1.5 nm. ^[24,26]

La température du substrat indiquée ci-dessus a été abaissée à 55°C dans le cas des surfaces de diélectrique modifiées par des couches moléculaires. Le taux d'évaporation initial était maintenu à 0.1 nm/min afin d'assurer une faible densité de centres de nucléation et que le pentacène croisse le plus possible couche par couche, bien que son interaction avec le substrat greffé soit inférieure à celle avec l'oxyde.

En résumé voici les conditions de fabrication des films de pentacène :

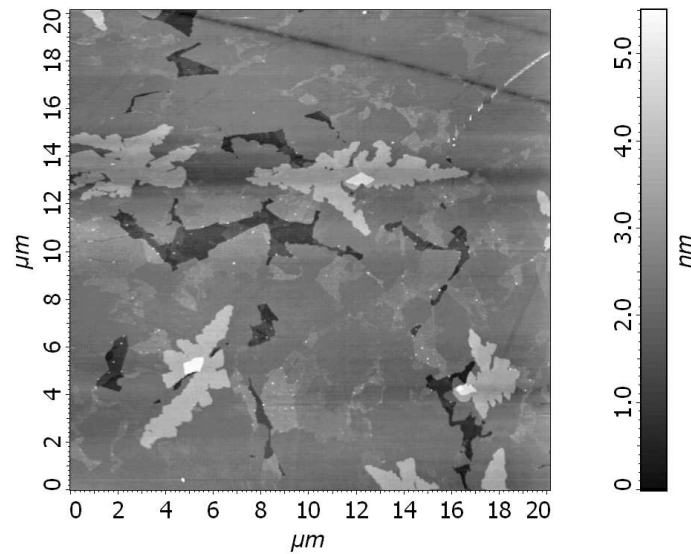


Figure 2.6: Morphologie d'un film de 5 nm de pentacène sur un substrat silicium / oxyde de silicium. L'observation a été enregistrée pour une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. A partir de la deuxième couche, la germination de la couche suivante commence avant que la couche précédente soit terminée. Les couches ont une hauteur de 1.5 nm, ce qui équivaut à la hauteur de la cellule unitaire du pentacène.

- Le vide de l'enceinte est de 1×10^{-7} mbar.
- La température de substrat T_s est stabilisée à 55°C dans le cas d'une surface greffée avec une couche moléculaire, ou à 65°C pour les surfaces traitées par un décapage plasma uniquement.
- Le traitement plasma du substrat est effectué à une pression de 1×10^{-1} mbar pendant 2 à 5 minutes. Les conditions de ces traitements de plasma sont résumées dans le tableau 3.1.
- Formation de la couche moléculaire avec un taux d'évaporation faible $\kappa \sim 0.1$ nm/min.
- Croissance de la couche de pentacène avec un taux d'évaporation initial stabilisé à 0.13 nm/min augmenté ensuite au cours du dépôt jusqu'à 0.8 nm/min.
- La température du substrat est abaissée immédiatement en fin de formation du film pour empêcher une éventuelle ré-évaporation et modification de la structure.

2.1.4 Évaporation des contacts d'or

Les contacts de drain et de source sont obtenus par évaporation sous vide (10^{-6} mbar) d'or à travers un masque. Ils définissent le canal du transistor dont la longueur $L = 100\mu\text{m}$ et la largeur $W = 6$ mm.

C'est un fait connu que les particules d'or évaporées à température ordinaire sur des films organiques à petites molécules peuvent diffuser dans le matériau organique.^[67] C'est pourquoi nous avons refroidi le porte-échantillon jusqu'à 85 K au moyen d'azote liquide. La thermalisation de l'or atteignant la surface prévient sa diffusion dans les couches de pentacène.

2.2 Les caractéristiques électriques

2.2.1 Caractéristiques I - V

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées selon le principe de fonctionnement du transistor organique décrit dans l'introduction 1.3.2. Nous appliquons un potentiel constant V_G à la grille, qui détermine la densité des porteurs dans le canal conducteur, et nous balayons le potentiel de drain V_D qui donne lieu à un courant de drain I_D à travers le canal. La tension de drain varie entre -60 et $+20$ V. Le potentiel de grille varie entre -60 V à $+20$ V.

Tous les potentiels, de même que le potentiel du contact de source, sont imposés par une source de tension et le courant est mesuré simultanément par un SMU[¶] Keithley 4200. Nous montrons ci-dessous (figure 2.7) une caractéristique courant-tension mesurée de cette façon.

Les caractéristiques I - V ont été obtenues à température et atmosphère ambiantes ainsi qu'à l'abri de la lumière. Les mesures à différentes températures ont été effectuées dans une petite chambre à vide avec une pression résiduelle de 5×10^{-6} mbar. Nous présentons une photographie de cette équipement dans la figure 2.8 ci-dessous.

[¶]l'acronyme SMU parvient de l'expression anglaise **S**ource and **M**asurement **U**nit

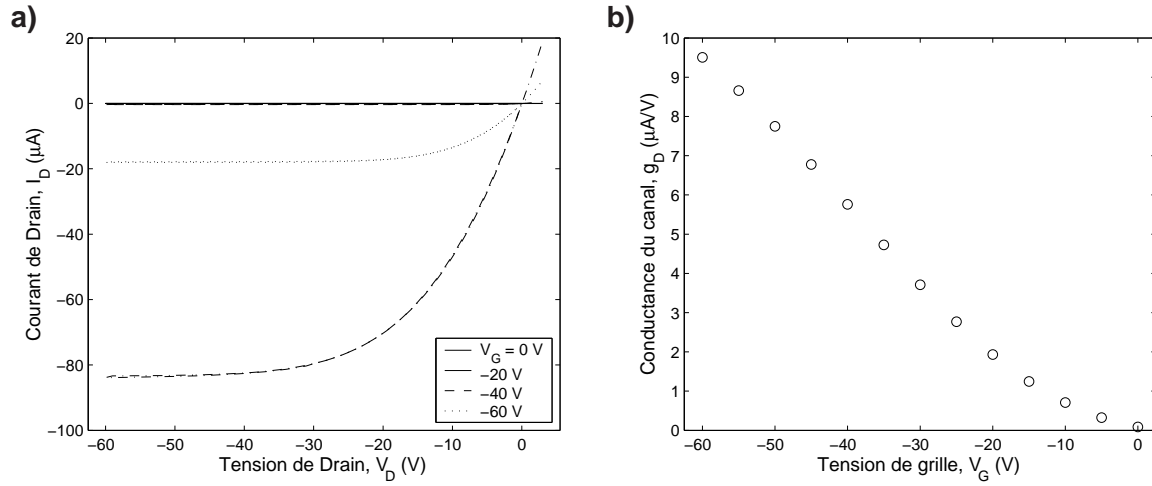


Figure 2.7: Caractéristiques électriques typiques d'un transistor organique à film mince de 10 nm. **a)** caractéristiques courant-tension **b)** caractéristiques de transconductance en régime linéaire (petites tensions de drain V_D).

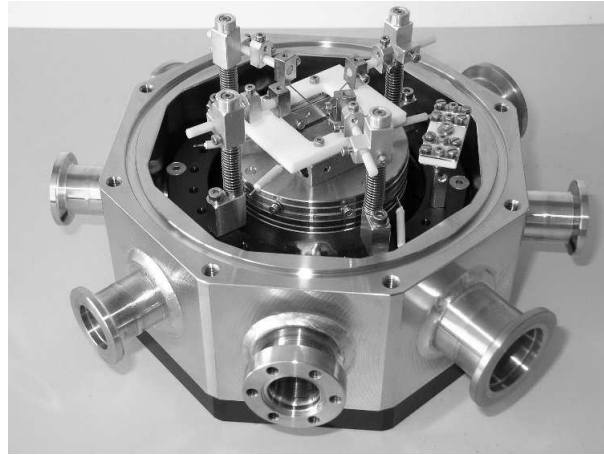


Figure 2.8: Chambre à vide utilisée pour les mesures de caractéristiques électriques en fonction de la température.

Pour des faibles tensions de drain $|V_D| < |V_G|$ les caractéristiques de sortie peuvent être transformées en transconductances. La transconductance est la dérivée de la conductance du canal g_D par rapport à la tension de grille. La conductance du canal est la dérivée du courant de drain I_D par rapport à la tension de drain à tension de grille constante. Nous avons déterminé ainsi cette pente g_D pour V_D compris entre 0 et -2 V pour chaque valeur de V_G fixée.

$$I_D = \frac{W}{L} \mu_{\text{app}} C_{\text{ox}} (V_T - V_G) V_D$$

$$g_D = \frac{\partial I_D}{\partial V_D} = \frac{W}{L} \mu_{\text{app}} C_{\text{ox}} (V_T - V_G) \quad (2.1)$$

À partir de l'équation (2.1) la mobilité apparente peut être déterminée à partir de la transconductance, $\partial g_D / \partial V_G$, la conductance g_D en fonction du potentiel de grille V_G . Ce fit linéaire est fait dans l'intervalle de V_G de -60 à -40 V. La détermination de la tension de seuil V_T est beaucoup plus ambiguë. Classiquement on aimerait faire une extrapolation linéaire de la transconductance et prendre le point d'intersection avec l'abscisse. Cependant, nous verrons dans le prochain chapitre 3.1 que cette façon de procéder n'est pas adéquate pour tous nos transistors.

2.2.2 Mesure de la conductivité des films de pentacène

En principe, une couche de semi-conducteur organique comme le pentacène, déposée sur un oxyde, ne contient pas un nombre suffisant de porteurs de charges à température ordinaire pour que sa conductivité soit facilement mesurable. En fait, comme nous le verrons plus loin, des réactions de transfert de charges entre l'oxyde et le semi-conducteur ont lieu à l'interface avec la grille. Les conductivités deviennent alors mesurables et elles fournissent d'importantes informations sur le transport électronique dans le film. De plus, la possibilité d'effectuer des mesures à quatre contacts permettent de s'affranchir complètement des problèmes de résistance de contact.

La méthode à quatre contacts consiste à placer quatre contacts régulièrement espacés sur un échantillon dont on souhaite connaître la résistance. Un courant i est injecté par les contacts extérieurs dans l'échantillon. L'astuce consiste à mesurer la chute de tension u entre les contacts intérieurs avec un électromètre (c.f. figure 2.9). La résistance du film se calcule comme le rapport entre la chute de tension entre les contacts intérieurs u et le courant traversant le film i . Tant que les résistances de contact sont faibles par rapport à celle de l'électromètre de mesure, les contacts n'interviennent pas dans la mesure.

À partir de la résistance du film nous pouvons déterminer la conductivité du film σ_{2D}

$$\sigma_{2D} = \frac{1}{R_{\text{film}}} \frac{L}{W}, \quad (2.2)$$

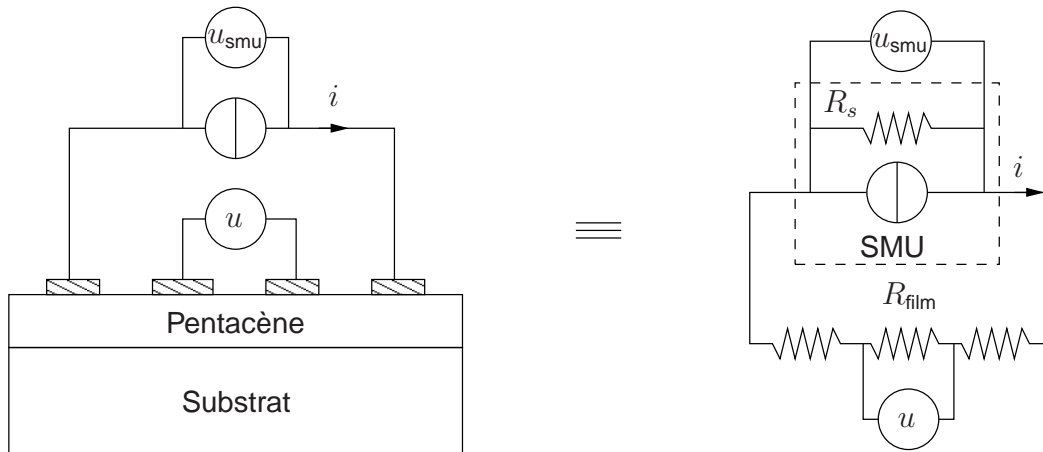


Figure 2.9: Représentation schématique de la mesure à quatre contacts. La longueur L des canaux fait $600\mu\text{m}$ et la largeur W est de 6 mm .

où W et L sont respectivement la largeur et la longueur du «canal» de pentacène entre les deux contacts intérieurs.

Nous avons effectué les mesures à quatre contacts en fonction de la température dans un domaine allant de 150 K à 300 K , directement dans la chambre de fabrication (c.f. figure 2.2) et dans la chambre à vide de mesure de la figure 2.8. Ces mesures ont permis de déterminer que le transport dans les films de pentacène est un transport thermiquement activé.

2.2.3 Mesure du pouvoir thermoélectrique

Une mesure clé que nous avons effectuée est celle du pouvoir thermoélectrique, α , qui est aussi connu sous le nom de *coefficient de Seebeck*.

Le pouvoir thermoélectrique est une propriété du transport électronique qui est à l'origine du fonctionnement des thermocouples.

Le thermocouple est une double jonction entre deux métaux (c.f. figure 2.10). On impose une différence de température ΔT entre les deux jonctions et une force électromotrice ΔV apparaît entre les deux brins. La polarité dépend des propriétés électroniques respectives des deux métaux utilisés.

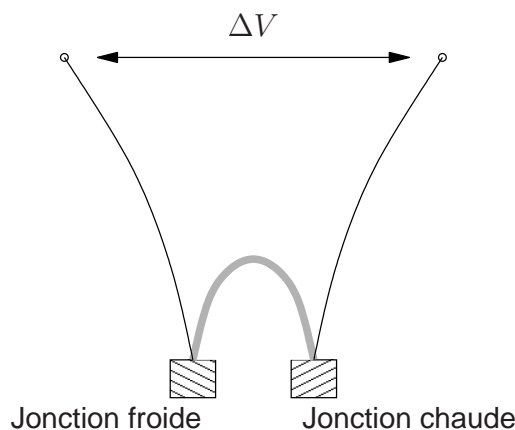


Figure 2.10: Représentation d'un thermocouple fabriqué par deux métaux différents faisant une double jonction. Les deux jonctions sont à des températures différentes.

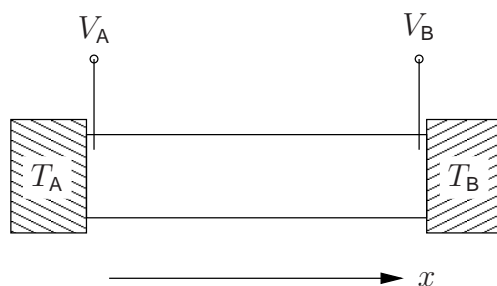


Figure 2.11: Un conducteur soumis à un gradient de température donne lieu à une force électromotrice $\Delta V = V_B - V_A$.

Une force électromotrice apparaît aussi au sein d'un même conducteur soumis à un gradient de température $\partial T / \partial x$ comme l'illustre la figure 2.11. Si ce gradient est constant le long du conducteur, la différence de potentiel s'écrit $V_B - V_A = \alpha(T_B - T_A)$ ou encore

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (2.3)$$

Dans la suite de ce travail nous utiliserons une définition qui explique le pouvoir thermo-électrique par la thermodynamique. C'est pourquoi nous nous servirons des relations de Kelvin qui relient le coefficient de Seebeck au coefficient de Peltier, π .

Le coefficient de Peltier mesure dans un matériau maintenu à température constante T , la capacité de transport de chaleur par porteur de charge. Si nous prenons un barreau métallique que nous imaginons comme un gaz d'électrons et si nous le faisons traverser par une densité de courant électrique \vec{j} , nous remarquerons un courant de chaleur proportionnel à la densité

de courant électronique et au coefficient de Peltier, $\vec{U} = \vec{j} \times \pi$. De plus, nous savons que la densité de courant est déterminée à partir de la vitesse du porteur \vec{v} , la densité de porteurs n et leur charge q : $\vec{j} = \vec{v}nq$. D'autre part, nous pouvons déterminer le courant de chaleur à partir de la chaleur spécifique du porteur c , sa vitesse \vec{v} , la densité de porteurs n et la température absolue T : $\vec{U} = nc\vec{v}T$. Finalement, nous trouvons que ce courant de chaleur est une fonction de la chaleur spécifique et de la charge du porteur : $\vec{U} = \vec{j}\frac{cT}{q}$. Nous venons ainsi de montrer que le coefficient de Peltier π qui décrit la chaleur transportée par porteur de charge, peut s'écrire : $\pi = \frac{cT}{q}$. Avec la loi de Kelvin qui relie le coefficient de Peltier avec le pouvoir thermoélectrique, $\pi = \alpha T$, nous pouvons conclure que le pouvoir thermoélectrique est une mesure de la chaleur spécifique par porteur de charge :

$$\alpha = \frac{\pi}{T} = \frac{c}{q}. \quad (2.4)$$

C'est aussi la mesure de la variation d'entropie ΔS par porteur de charge

$$\alpha = \frac{\Delta S}{q} \quad (2.5)$$

Voici la manière dont nous avons mesuré le coefficient de Seebeck des couches de penta-cène. Le dispositif expérimental est représenté dans la figure 2.12. L'échantillon est monté sur deux blocs de cuivre qui contiennent chacun un corps de chauffe et un thermocouple pour mesurer leurs températures respectives soit : T_1 et T_2 . Les blocs sont montés sur le bâti du porte-échantillon placé sur un cryostat. En chauffant uniquement l'un des blocs nous parvenons à imposer un gradient de température à l'échantillon. La différence de température est mesurée directement sur la surface de l'échantillon par un thermocouple différentiel en chromel et constantan (type E) de section faible (diamètre de $15 \mu\text{m}$) afin de pouvoir négliger le flux de chaleur dans les fils. Sur les contacts intérieurs nous mesurons la force électromotrice ΔV engendrée par le gradient de température ΔT . Les instruments de mesure sont connectés à un ordinateur qui permet d'enregistrer en temps réel ΔV et ΔT

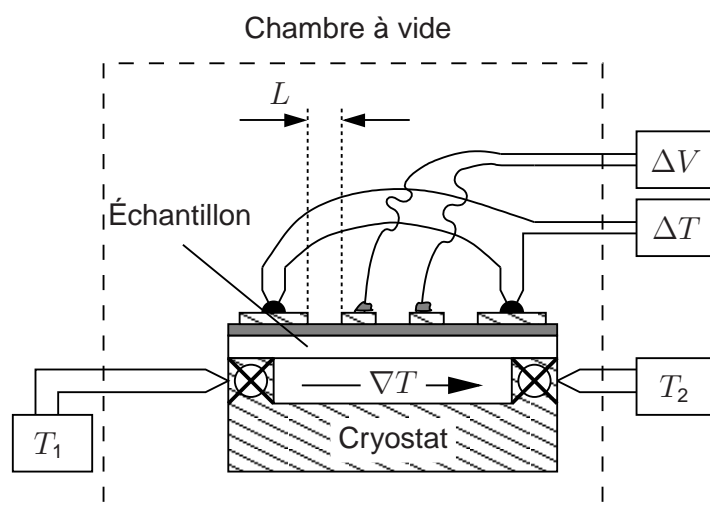


Figure 2.12: Représentation schématique de la mesure du pouvoir thermoélectrique. L'espacement entre les électrodes L est de 600 et leur largeur W est 6 mm.

2.3 Conclusion

Nous venons de présenter les méthodes expérimentales auxquelles nous avons recouru pour fabriquer des films minces de pentacène sur différents diélectriques de grille comprenant des oxydes (SiO_2 et Al_2O_3) et des surfaces organiques comme par exemple l'antracène, provenant du greffage d'une couche monomoléculaire fixée sur l'oxyde.

Nous avons montré ensuite comment les films ont pu être caractérisés électriquement. Grâce à ces mesures nous pouvons accéder à la connaissance des mécanismes de transport. Nous pouvons savoir s'il s'agit d'un transport activé qui est assuré par les sauts des porteurs entre des sites localisés ou s'il s'agit d'un transport cohérent où le porteur perd son comportement corpusculaire afin de prendre un état fortement délocalisé. Nous pouvons connaître la capacité du porteur de charge à se déplacer sous l'influence d'un champ électrique (la mobilité). Finalement, nous pouvons encore accéder à d'autres aspects comme la structure électronique des films de pentacène grâce à la mesure du pouvoir thermoélectrique.

Nous allons présenter un résumé de l'ensemble des résultats condensés dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux

Les transistors ultra minces que nous avons étudiés expérimentalement présentent des propriétés de transport qui sont dans la moyenne de celles que l'on trouve dans la littérature pour des transistors minces de bonne qualité.^[68-72] Les mobilités apparentes, μ_{app} , mesurées dans le domaine linéaire des caractéristiques courant-tension varient entre 0.04 et 0.35 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Ces mobilités se retrouvent à un facteur deux près dans le régime de saturation.

Nos transistors, tout comme ceux de la littérature, sont entièrement sensibles à la nature chimique et à la structure de l'interface entre le semi-conducteur organique et l'oxyde de grille. Nous avons donc cherché à varier ces paramètres dans de larges proportions en appliquant, à la surface de la grille, différents traitements de plasma-oxygène, ou de plasma-argon, suivis ou non par le dépôt de couche auto-assemblée constituée de molécules organiques fonctionnalisées. Le traitement plasma présente aussi l'avantage de débarrasser la surface de l'oxyde de toute contamination organique éventuelle (résidu de solvant, huile de pompe, ...) avant le dépôt du semi-conducteur organique. Le tableau 3.1 présente en détail les paramètres caractérisant les différents plasmas utilisés.

Tableau 3.1: Conditions de formation des différents plasmas destinés à traiter la surface de l'oxyde de grille pour les échantillons de cette étude.

Traitement Plasma	Gaz	Pression résiduelle (mbar)	Puissance nette (W)	Tension de bias (V)	Durée du plasma (min)	Couleur du plasma
A	O ₂	0.1	6	-31	5	jaune / gris
B	O ₂	0.1	10	-51	5	jaune / gris
C	O ₂	0.1	10	-70	3	jaune / gris
D	Ar	0.1	10	-55	5	bleu / violet
E*	O ₂	0.1	10	-70	2	jaune / gris
F*	Ar	0.1	10	-55	2	bleu / violet
G*	N ₂ H ₂	0.1	10	-64	2	orange / rouge

* Conditions de plasma utilisées avant la modification du diélectrique de la grille par une couche mono-moléculaire.

3.1 Les porteurs résiduels

Les traitements plasma les plus «musclés», par exemple C et D créent de nombreux défauts électroactifs à la surface de l'oxyde, tels que des radicaux peroxy, des centres-E', des ponts peroxy, etc..^[73-75] Le film de pentacène déposé sur de tels diélectriques devient conducteur avec des conductivités à température ordinaire de 2×10^{-9} à 5×10^{-7} S□. En supposant que la mobilité des charges dans un tel film est la même que dans le canal du transistor correspondant, nous pouvons traduire cette conductivité en nombre de porteurs résiduels p_{res} en utilisant la relation

$$\sigma = p_{res} |e| \mu. \quad (3.1)$$

Le tableau 3.2 fournit pour quinze échantillons caractéristiques la concentration de porteurs résiduels et la mobilité apparente d'effet de champ.

Il est normal de séparer les dispositifs que nous avons fabriqués et mesurés en deux classes : ceux où des porteurs résiduels ont été créés en grand nombre par transfert de charge entre le pentacène et l'oxyde ($p_{res} > 2 \times 10^{12}$ cm⁻²), et ceux où les porteurs résiduels jouent un rôle beaucoup moins important ($p_{res} < 2 \times 10^{12}$ cm⁻²). Nous appelons ces derniers

des transistors à pentacène non dopé.

Tableau 3.2: Concentration de charges résiduelles p_{res} et mobilité apparente μ_{app} des transistors à pentacène. Ils se distinguent par le traitement de surface du diélectrique de grille dont les conditions sont spécifiées dans le tableau 3.1 et la modification de l'interface de grille par une couche mono-moléculaire. L'ensemble des caractéristiques de chaque transistor présenté est résumé dans l'Annexe A.

Diélectrique	Traite- ment oxyde	Modifi- cation de l'oxyde	Épais- seur (nm)	p_{res} (cm^{-2})	σ_{2D} ($\text{S}\square$)	μ_{app} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Numéro d'échantillon
SiO ₂	brut		10	$2.11 \times 10^{12*}$	$1.4 \times 10^{-9*}$	0.04	a
SiO ₂ [◇]	A		5	2.32×10^{12}	2.86×10^{-8}	0.08	k
SiO ₂	A		10	3.55×10^{12}	4.55×10^{-8}	0.08	b
SiO ₂	A		20	6.48×10^{12}	8.29×10^{-8}	0.08	o
SiO ₂	A		100	7.38×10^{12}	8.26×10^{-8}	0.07	p
SiO ₂	B		10	1×10^{13}	3.05×10^{-7}	0.19	e
SiO ₂	C		5	3.58×10^{12}	1.89×10^{-7}	0.16	l
SiO ₂	C		10	1.19×10^{13}	4.18×10^{-7}	0.22	c
SiO ₂	D		10	1.01×10^{13}	5.18×10^{-7}	0.32	f
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ [◇]	E	†	10	1.13×10^{12}	3.57×10^{-8}	0.17	g
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	E	‡	10	1.14×10^{11}	7.89×10^{-9}	0.35	j
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	F	†	5	5.45×10^{11}	6.10×10^{-9}	0.07	m
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	F	†	10	9.26×10^{11}	1.63×10^{-8}	0.11	h
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	G	†	5	$1.13 \times 10^{10*}$	$3.57 \times 10^{-10*}$	0.17	n
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	G	†	10	7.15×10^{10}	1.89×10^{-9}	0.16	i

◇ L'épaisseur du diélectrique fait 200 nm dans le cas du SiO₂ et la couche d'Al₂O₃ fait 6 nm

* Valeur estimée à partir de la conductance du canal

† COOH-Anthracène utilisé comme couche mono-moléculaire

‡ Ba-C10 utilisé comme couche auto-assemblée.*

Nous présentons ci-dessous (figure 3.1 **a**) les caractéristiques courant-tension telles que mesurées pour un transistor typique à pentacène non dopé (échantillon «i») et nous le comparons aux caractéristiques d'un dispositif à pentacène dopé par les défauts de la couche d'oxyde (échantillon «e») (figure 3.1 **b**). A basse tension de drain, V_D , les caractéristiques peuvent être résumées sur les courbes de conductance versus la tension de grille V_G (figure 3.1 panneaux **c**) et **d**). Un problème délicat surgit dès qu'on veut définir une tension de seuil

*Cet échantillon contenant une couche auto-assemblée de Ba-C10 a été réalisé lors le travail de thèse N° 3642 par M. Castellani

V_T pour le transistor. La courbure des caractéristiques ne permet pas d'aboutir à une définition de ce paramètre, cohérent pour tous les OFETs. Dans les dispositifs à pentacène non dopé, on prendrait volontiers pour seuil la tension de grille proche de zéro, où le courant s'éteint vraiment. Alors que pour les autres, on aurait tendance à extrapoler linéairement la courbe de transconductance. Pour les OFETs à pentacène dopé, le seuil V_T positif résulte de la présence des porteurs résiduels et la relation

$$V_T = \frac{|e|p_{\text{res}}}{C_{\text{ox}}} \quad (3.2)$$

s'applique assez bien. Ce n'est évidemment pas le cas dans les transistors à pentacène non dopé.

Il faut remarquer que ces ambiguïtés sur le seuil se reportent dans une moindre mesure sur les valeurs de la mobilité apparente. Dans le domaine linéaire en particulier nous utilisons la relation

$$I_D = \frac{W}{L} \mu_{\text{app}} C_{\text{ox}} (V_T - V_G) V_D \quad (3.3)$$

où W est la largeur et L la longueur du canal, et C_{ox} la capacité de surface du diélectrique de la grille. Ainsi les incertitudes $\Delta\mu$ et ΔV_T sont liées par la relation

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{\Delta V_T}{V_T - V_G} \quad (3.4)$$

et toute erreur sur le seuil se reflète aussi sur la mobilité et ceci d'autant plus près que l'on se trouve de la tension de seuil.

3.2 La mobilité apparente

La mobilité que nous trouvons à partir des caractéristiques du transistor est donc entachée d'incertitudes multiples. De plus la présence de pièges dans le canal, susceptibles de retenir les charges induites, ne permet pas, à ce niveau, d'attribuer à cette mobilité une signification

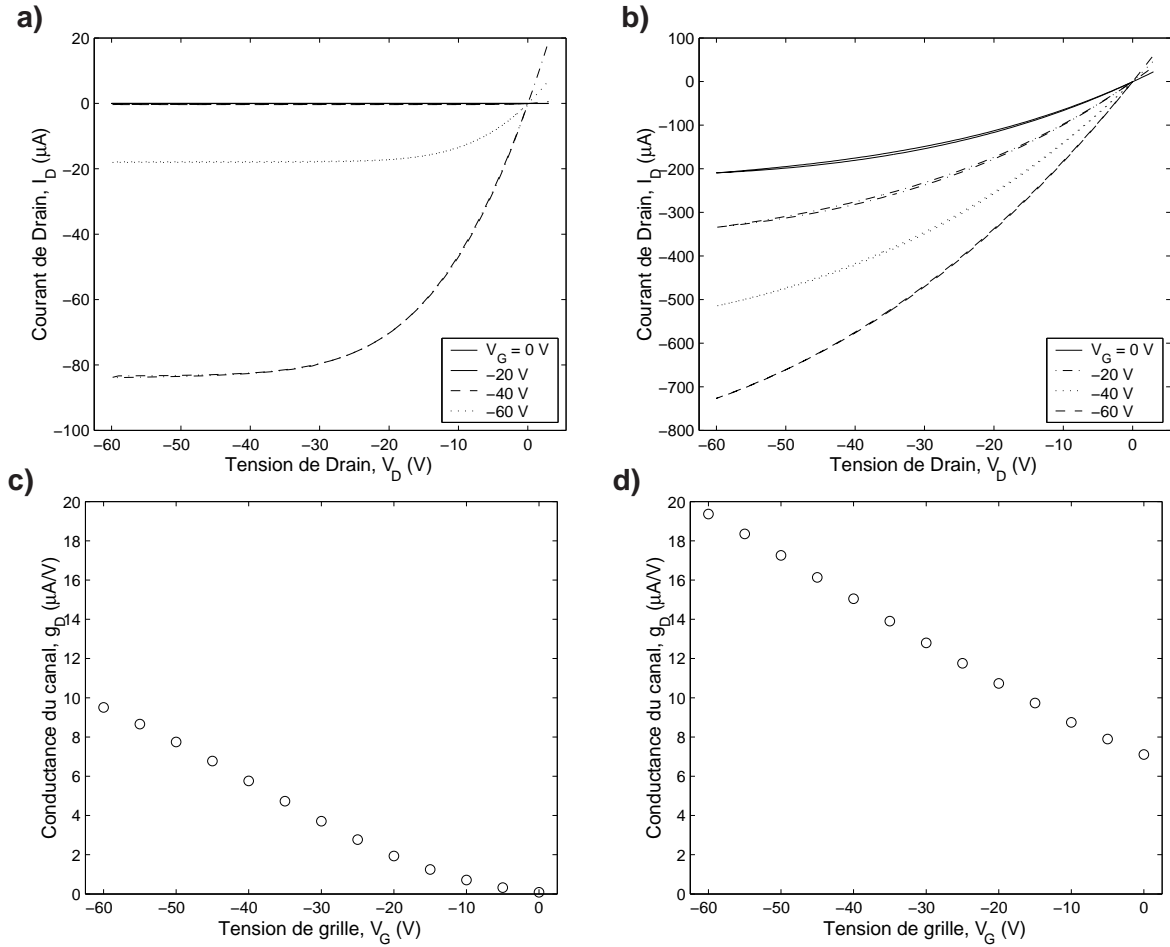


Figure 3.1: Les caractéristiques courant - tension du transistors «i» à pentacène *non-dopé* **a)** et l'OFET «e» à pentacène *dopé* **b)**. Dans les deux cas la couche de pentacène mesure 10 nm d'épaisseur. Leurs caractéristiques de transconductance sont représentées respectivement en **c)** et **d)**. Le transistor non dopé est fabriqué sur un oxyde de grille qui a subi une modification de sa surface du type G tandis que le transistor dopé «e» est un échantillon dont le diélectrique de grille a été activé par le traitement B.

théorique claire. Nous l'appellerons donc mobilité apparente et la définirons par la relation :

$$\mu_{\text{app}} = \frac{\partial}{\partial V_G} \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right) \times \frac{L}{WC_{\text{ox}}} \quad (3.5)$$

Les mobilités apparentes obtenues avec nos transistors sont reportées dans le tableau 3.2. Elles reflètent à nouveau les deux classes : les OFETs à pentacène dopé et non-dopé. La valeur de μ_{app} la plus faible est obtenue pour le dispositif dont la concentration en porteurs résiduels tombe sur la ligne de partage des classes, illustré en ligne tiretée dans la figure 3.2. Dans le cas de transistors à pentacène non-dopé, la mobilité apparente augmente quand la densité de charges résiduelles diminue. En revanche, dans le cas des OFETs à pentacène

dopé, la mobilité apparente augmente quand p_{res} croît.

Pour tenter de débrouiller ces résultats, apparemment complexes, nous présentons plus loin les variations de la mobilité apparente en fonction de la température. Mais auparavant il faut encore discuter la question de la qualité des contacts source et drain.

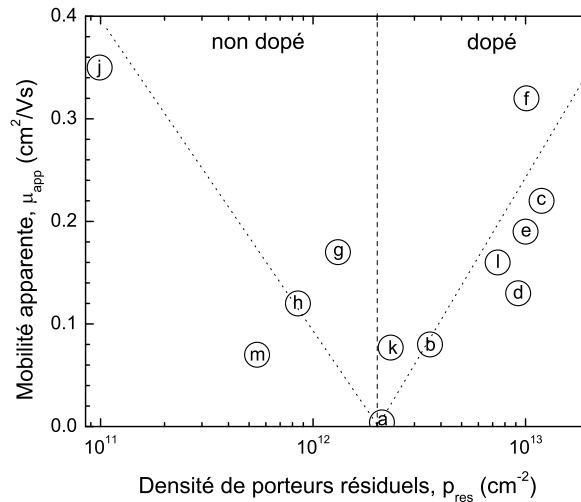


Figure 3.2: Mobilité apparente, μ_{app} , de différents OFETs en fonction de leurs densités de charges résiduelles, p_{res} . Les lignes pointillées indiquent la tendance générale. Les spécifications des dispositifs sont récapitulées dans le tableau 3.2

3.3 La résistance de contact

La question des contacts est d'une grande importance. Nous avons pu l'étudier soigneusement par l'intermédiaire de la mesure à quatre points. Lors de cette mesure, nous injectons un courant i dans le film de pentacène à partir des contacts extérieurs. Ensuite, nous mesurons la chute de tension u_1 entre les contacts intérieurs en utilisant un électromètre d'impédance d'entrée pratiquement infinie. La figure 3.3 montre schématiquement la mesure et le circuit électrique équivalent. Nous pouvons donc déterminer la résistance du film, $R_{\text{film}} = u_1/i$, et la résistance totale du circuit équivalent, $R_{2\text{-points}} = u_2/i$, qui comprend la résistance de contact et la résistance propre du film de pentacène.

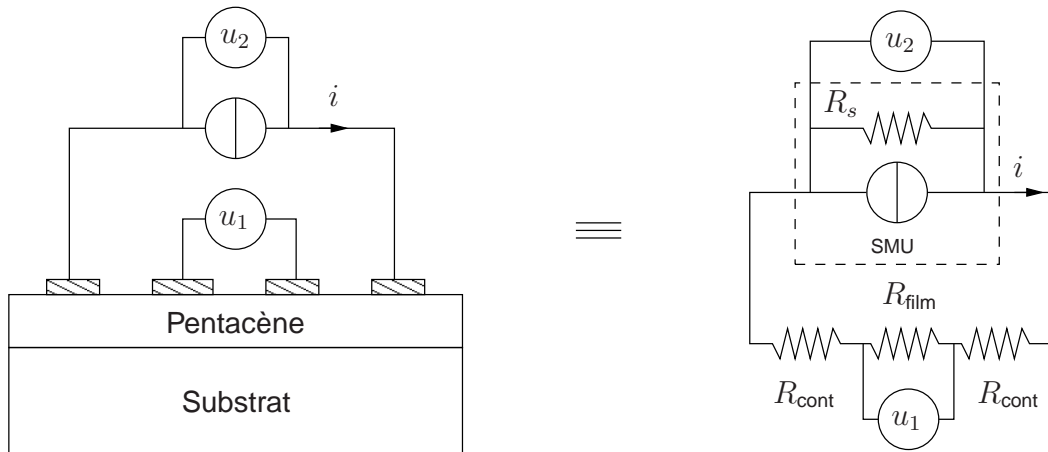


Figure 3.3: Représentation de la mesure à quatre points à gauche et son schéma équivalent à droite.

En connaissant la géométrie des contacts, qui est telle que la distance entre les contacts extérieurs est le triple de la distance de celle entre les contacts intérieurs, nous pouvons alors déterminer la résistance de contact R_{cont} par la soustraction

$$R_{\text{cont}} = R_{2\text{-points}} - 3 \times R_{\text{film}} \quad (3.6)$$

La valeur brute de R_{cont} ne représente qu'une grandeur indicative obtenue à basse tension V_D , car le contact n'est pas forcément ohmique. Mais le rapport entre R_{cont} et R_{film} nous permet d'évaluer la qualité du contact afin de pouvoir juger si ce contact est un facteur limitant du transport électronique dans nos dispositifs à film mince.

La figure 3.4 ci-dessous donne la résistance de contact relative, le rapport $R_{\text{cont}}/R_{\text{film}}$, des transistors dont la couche active fait 10 nm, en fonction de la densité des porteurs résiduels. Les dispositifs à pentacène dopé ont une résistance de contact faible. Elle ne représente que la moitié de la résistance du film. La situation change considérablement quand les transistors sont faits en pentacène non-dopé. Ceux-ci donnent lieu à des résistances de contact de l'ordre de grandeur de R_{film} . Ce comportement nous amène à la conclusion que le contact entre l'or et le pentacène est une fonction du nombre de porteurs présents dans le semi-conducteur organique, et qu'il dépend donc forcément de la valeur du potentiel de grille.^[67] Nous sommes

amenés à la question : les contacts sont-ils ohmiques ?

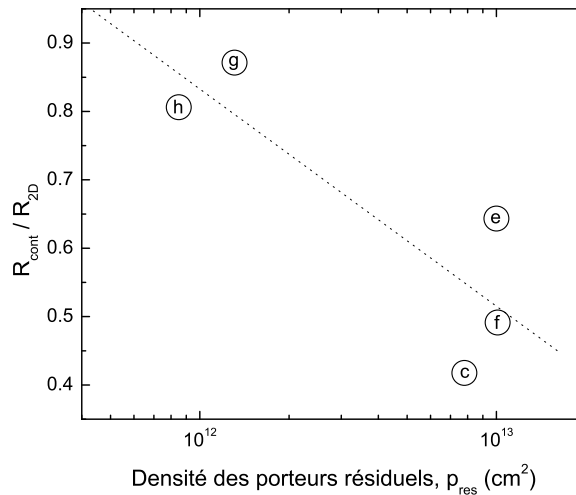


Figure 3.4: Résistance de contact relative en fonction de la densité des porteurs résiduels p_{res} . Les minuscules indiquent l'échantillon dont les propriétés sont données par le tableau 3.2

Un «contact ohmique» entre un métal et un semi-conducteur permet par définition au porteur de charge de passer du semi-conducteur dans le métal sans franchir une barrière de potentiel. Ceci impose qu'il y ait suffisamment de porteurs libres du côté du semi-conducteur pour causer une accumulation de trous à l'interface entre le semi-conducteur et le métal. [76]

D'après cette définition, l'expérience devrait montrer la même résistance de contact pour tous les OFETs si les conditions ci-dessus sont respectées. Ce n'est pas le cas pour les OFETs à pentacène non-dopé parce qu'ils disposent de très peu de porteurs intrinsèques. La figure 3.5 ci-dessous montre la comparaison des caractéristiques courant-tension mesurées en deux points pour le transistor à $V_G = 0$ V, et mesurées en quatre points sur un échantillon du même lot. Manifestement la caractéristique courant-tension du transistor à $V_G = 0$ V montre un comportement fortement non linéaire et ne coïncide pas avec la mesure en quatre points. Quand la densité des porteurs dans le canal du transistor est volontairement augmentée par un potentiel de grille dépassant le seuil V_T , $|V_G| > |V_T|$, la résistance du canal chute et le niveau Fermi s'approche du niveau de transport. Dans cette situation, le canal est peuplé avec suffisamment de porteurs qui font diminuer la barrière de contact.

Contrairement au cas précédent, le transistor à pentacène dopé d'une épaisseur de 10 nm, n'a pratiquement pas de résistance de contact puisque sa caractéristique $I-V$ se confond avec la mesure en 4-points. Ceci est illustré dans la partie **b)** de la figure 3.5.

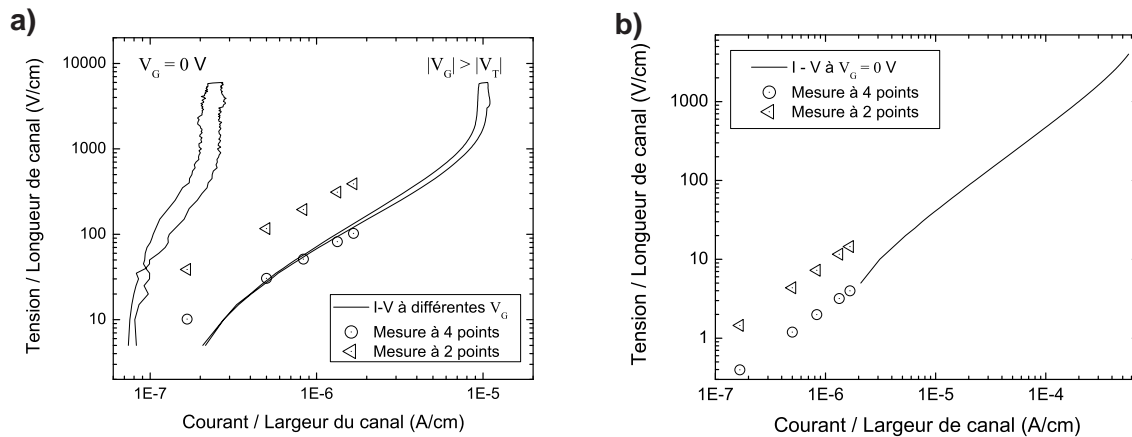


Figure 3.5: Comparaison de caractéristiques courant - tension mesurées en deux points pour un transistor et en quatre points pour un échantillon du même lot. Le partie **a)** décrit les mesures faites sur le dispositif «h» à pentacène non dopé et **b)** celles de l'OFET «c» à pentacène dopé. La couche de pentacène mesure dans les deux cas 10 nm. Les valeurs sont récapitulées dans le tableau 3.2.

Ce sont les films minces dopés qui établissent un bon contact avec l'or et donnent une très faible résistance de contact. Par contre, nous avons montré que, pour les transistors à pentacène dopé, la résistance de contact dépend considérablement de l'épaisseur de la couche de pentacène. Pour les films plus épais que 20 nm, la résistance de contact atteint le quadruple de la valeur de la résistance du film. Le tableau 3.3 donne l'ensemble des valeurs mesurées.

3.4 L'activation du transport

Les résultats que nous venons de présenter ont été obtenus à température ordinaire. Cependant, nous avons vu dans l'introduction 1.4 que le moyen pour déterminer les mécanismes de transport intervenant dans nos dispositifs, est la mesure des grandeurs caractéristiques (la conductivité de film, σ_{2D} , et la mobilité apparente, μ_{app}) en fonction de la température.

Tableau 3.3: Récapitulatif des valeurs de résistance de contact mesurée à bas champ sur les OFETs

Échantillon	Épaisseur (nm)	p_{res} (cm^{-2})	R_{cont} (Ω)	R_{film} (Ω)	$R_{\text{cont}}/R_{\text{film}}$
k	5	2.32×10^{12}	5.97×10^5	3.50×10^6	0.17
b	10	3.55×10^{12}	2.14×10^6	2.20×10^6	0.97
o	20	6.48×10^{12}	2.87×10^6	1.21×10^6	2.38
p	100	7.38×10^{12}	5.05×10^6	1.21×10^6	4.17
i	5	3.58×10^{12}	2.23×10^5	5.29×10^5	0.42
e	10	1.0×10^{13}	2.11×10^5	3.28×10^5	0.64
f	10	1.01×10^{13}	9.48×10^4	1.93×10^5	0.50
c	10	1.19×10^{13}	1.51×10^5	2.39×10^5	0.64
g	10	1.31×10^{12}	2.44×10^6	2.80×10^6	0.87
h	10	9.26×10^{11}	4.95×10^6	6.14×10^6	0.81

Il s'avère que tous les transistors que nous avons mesurés en 4 points donnent une conductivité de canal activée, quel que soit le dopage. Les énergies d'activation de σ_{2D} se situent entre 60 et 306 meV. Nous présentons à titre d'exemple dans la figure 3.6 le diagramme d'Arrhenius mesuré sur un film de pentacène non-dopé (échantillon «i») et nous le comparons avec un film de pentacène dopé (échantillon «e»). La différence essentielle est que l'énergie d'activation ε_a du film non-dopé est trois fois plus importante que celle du film dopé.

Puisque la conductivité de film est activée selon la loi

$$\sigma_{2D} = \sigma_0 \exp \left\{ \frac{-\varepsilon_a}{k_B T} \right\}, \quad (3.7)$$

l'énergie d'activation ε_a de la conductivité de film se détermine à partir de la pente du diagramme d'Arrhenius.

Elle représente l'énergie nécessaire au transport du porteur de charge, énergie qui comprend deux contributions. Pour les reconnaître plus aisément, nous récrivons l'équation (3.1)

$$\sigma_{2D} = p_0 \exp \left\{ \frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T} \right\} \mu_0 \exp \left\{ \frac{-\varepsilon_\mu}{k_B T} \right\} \quad (3.8)$$

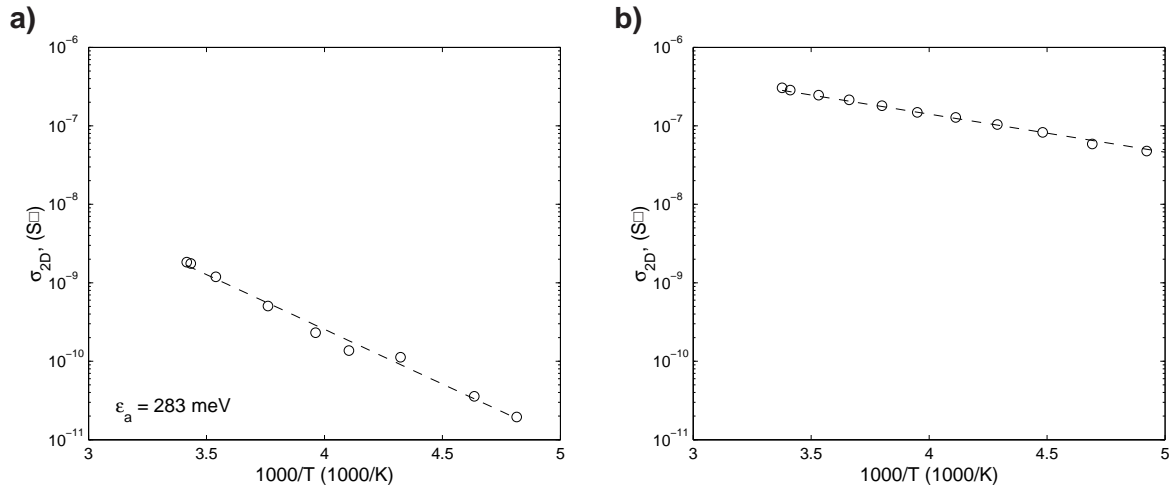


Figure 3.6: Diagramme d'Arrhenius en fonction de la température déterminé à partir de la mesure en 4 points effectuée sur un film de pentacène non-dopé «i» **a)** et sur un film de pentacène dopé «e» **b)**

$\Delta\epsilon$ représente la création d'un porteur de charge contribuant au transport. C'est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau de conduction du pentacène ϵ_C . ϵ_μ représente l'énergie d'activation de la mobilité apparente qui caractérise le transport de porteur d'un site moléculaire localisé à l'autre.

Comme le transport de charge dans tous nos transistors est activé, il peut être interprété comme des sauts des porteurs d'un site localisé à l'autre. Il n'est pas surprenant que le dopage ne change pas ce mécanisme fondamental : le *hopping*. Mais, il s'avère que l'énergie d'activation du transport dépend fortement de la densité de charges résiduelles présentes dans le film de pentacène. La figure 3.7 ci-dessous montre un accroissement d'un facteur cinq de l'énergie d'activation quand p_{res} passe de 1×10^{13} à 1×10^{11} cm⁻². On est tenté de dire que, comme le pentacène non-dopé est plutôt un isolant organique qu'un semi-conducteur, le transport de charge coûte plus cher en énergie dans les échantillons à pentacène non-dopé parce qu'il y a très peu de porteurs en excès. Il faut alors exciter des charges libres pour ensuite pouvoir les transférer. L'énergie d'excitation nécessaire $\Delta\epsilon$ se détermine selon l'équation (3.8) à partir de l'énergie d'activation de la conductivité et de celle de la mobilité apparente.

Nous présentons ci-dessous les caractéristiques courant-tension mesurées pour le transistor «c» en fonction de la température et les caractéristiques de transconductances qui en

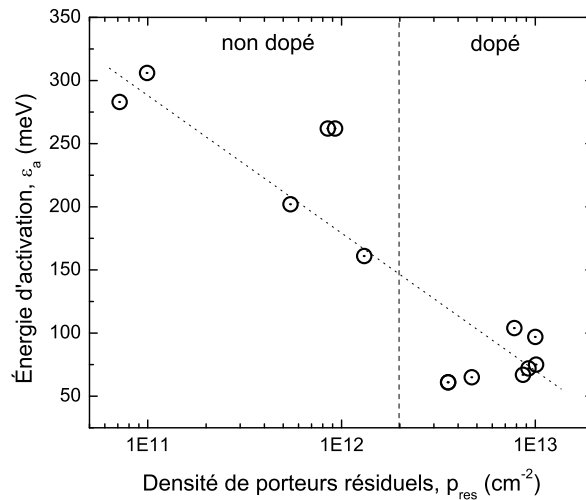


Figure 3.7: Énergie d'activation de la conductivité pour des films de pentacène qui se distinguent par leur densité de porteurs résiduels. Les spécifications des OFETs sont resumées dans le tableau 3.2

découlent à température ordinaire et à -46°C , respectivement dans les figures 3.8 **a)** et **b)**. Le récapitulatif des transconductances mesurées à différentes températures est présenté dans la figure 3.8 **c)**. Il met en évidence le fait que la mobilité apparente décroît en fonction de la température. Plus la température est basse et plus faible est la pente de la caractéristique de transconductance laquelle est proportionnelle à la mobilité. Le fait que la mobilité diminue en fonction de la température se comprend. L'énergie nécessaire pour assurer le saut d'un site localisé à un autre est essentiellement fournie par l'agitation thermique. En diminuant la température, cet apport d'énergie diminue et la probabilité que le porteur puisse effectuer un saut décroît.

Un aspect qui mérite d'être relevé est que l'énergie d'activation de la mobilité apparente mesurée en saturation est la même que celle acquise dans le domaine linéaire dans le cas des transistors à pentacène dopé de la figure 3.8 **d)**. Ceci signifie que l'activation du porteur n'est pas une fonction du champ électrique pour la plage des tensions appliquées lors de l'acquisition de la caractéristique courant-tension.

Revenons un instant à la résistance de contact. Son énergie d'activation que nous présen-

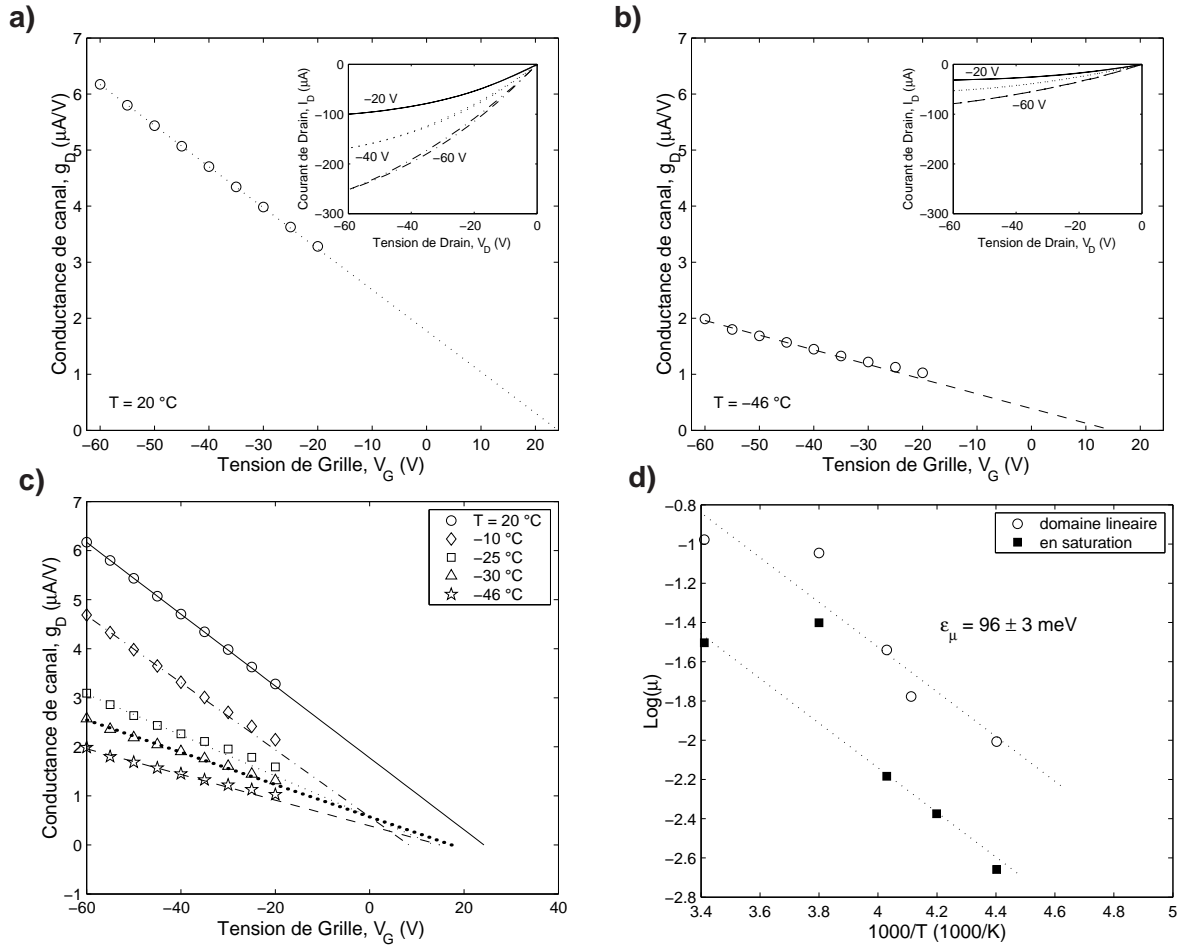


Figure 3.8: Activation de la mobilité apparente du transistor «c» à pentacène dopé. **a)** et **b)** montrent les caractéristiques courant - tension (inset) et les caractéristiques de transconductance mesurées aux températures de 20 ° C et -46 ° C respectivement. **c)** récapitule les caractéristiques de transconductance pour différentes températures et **d)** montre le diagramme d'Arrhenius de la mobilité apparente mesurée dans le domaine linéaire et en saturation

tons dans la figure 3.9 suit grossièrement l'énergie d'activation de la conductivité et ceci quel que soit le dopage. Si les contacts avec les films de pentacène dopé étaient ohmiques alors leur énergie d'activation serait indépendante de celle du transport.

Connaissant les énergies d'activation de la conductivité et celle de la mobilité apparente nous pouvons estimer selon l'équation (3.8) l'énergie nécessaire $\Delta\epsilon$ pour créer un trou libre. Comme nous le montrons dans la figure 3.10, $\Delta\epsilon$ varie en fonction de la densité des porteurs résiduels, p_{res} . Dans le cas des échantillons à pentacène dopé, le niveau de Fermi est amené à quelques milliélectron volts près du niveau de transport. Par contre dans le cas des échantillons à pentacène non-dopé, cette différence en énergie entre le niveau de Fermi et le le

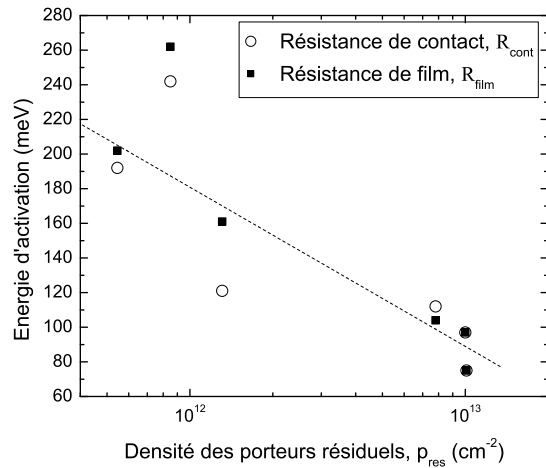


Figure 3.9: Comparaison de l'énergie d'activation de la résistance de contact avec celle du film de pentacène en fonction de la densité des charges résiduelles. Les détails des OFETs sont donnés dans le tableau 3.4.

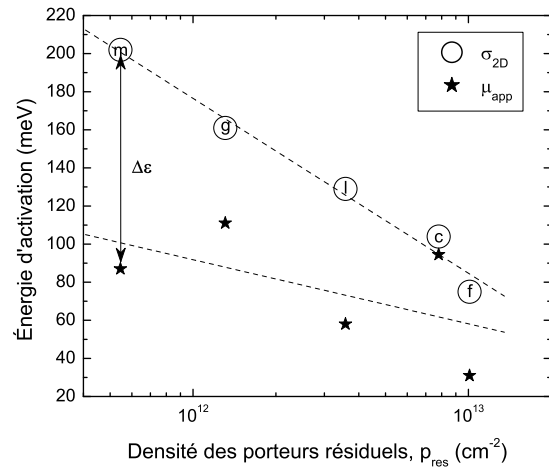


Figure 3.10: Estimation de la position du niveau de Fermi ϵ_F en fonction de la densité des porteurs résiduels p_{res} à partir de l'énergie d'activation de la conductivité du film et de celle de la mobilité apparente. Les détails des échantillons sont donnés par le tableau 3.4

niveau de transport est beaucoup plus grande, vers les 200 milliélectron volts. Cette estimation a pu être vérifiée par la mesure du pouvoir thermoélectrique comme nous allons voir plus loin.

3.5 Le pouvoir thermoélectrique

Nous avons vu à quel point les propriétés de transport des films de pentacène examinés sont fortement dépendantes de leur densité de charges résiduelles, p_{res} . Nous venons d'estimer l'écart du niveau de Fermi de l'orbitale moléculaire occupée à l'énergie la plus haute. Comme nous n'avons pas directement accès à la mobilité intrinsèque du porteur de charge dans le pentacène, cette estimation est ambiguë. La mesure du pouvoir thermoélectrique α peut donner plus d'informations sur ce point.

Comme nous l'avons introduit dans le chapitre précédent 2.2.3, il s'agit d'une mesure de la force électromotrice ΔV induite par un gradient de température ΔT . Nous présentons à titre d'exemple les données de la force électromotrice mesurées pour le transistor «c» à pentacène

Tableau 3.4: tableau récapitulatif : Énergie d'activation ε_a de la conductivité de film, ε_μ de la mobilité apparente, $\varepsilon_{\text{cont}}$ de la résistance de contact et $\Delta\varepsilon$ l'estimation de la différence en énergie entre le niveau de Fermi et le niveau de transport de nos dispositifs.

Numéro de l'Échantillon	Épaisseur (nm)	p_{res} (cm^{-2})	ε_a (meV)	ε_μ (meV)	$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	$\Delta\varepsilon$ (meV)
k	5	2.32×10^{12}	58			
b	10	3.55×10^{12}	61			
o	20	6.48×10^{12}	67			
p	100	7.38×10^{12}	61			
l	5	3.58×10^{12}	129	58	179	71
e	10	1.0×10^{13}	97		97	
f	10	1.01×10^{13}	75	31	101	44
c	10	1.19×10^{13}	104	95	112	
i	10	7.15×10^{10}	283			
j	10	1.41×10^{11}	306			
m	5	5.54×10^{11}	202	87	192	115
h	10	9.26×10^{11}	263		242	
g	10	1.31×10^{12}	161	107	121	54

dopé dans la figure 3.11.

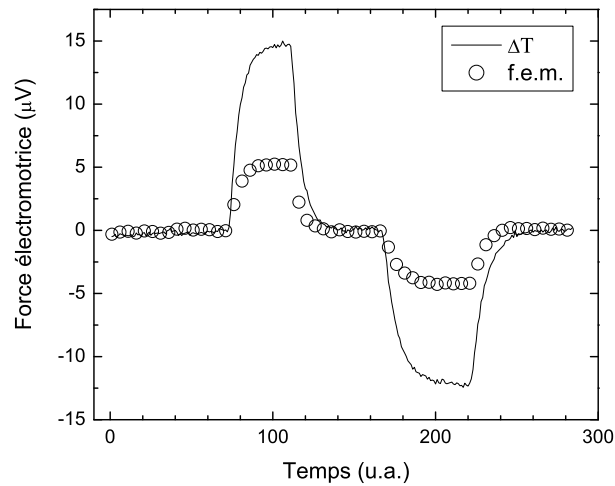


Figure 3.11: Données brutes de la mesure du pouvoir thermoélectrique de l'échantillon «c» mesuré à $T = -2^\circ \text{C}$

Le gradient de température ΔT est représenté en trait plein et les cercles ouverts montrent le signal électrique ΔV . Le facteur qui relie ces grandeurs est donné par

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (3.9)$$

et s'appelle coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique. Il suit parfaitement les données expérimentales. Nous remarquons qu'ici le signe du pouvoir thermoélectrique est positif, c'est-à-dire que le porteur examiné est une charge positive, soit un trou.

Un aspect clé de cette mesure, est qu'elle est statique c'est-à-dire qu'aucun courant ne traverse l'échantillon ni les contacts. Ainsi α ne dépend ni de la résistance de contact ni de la géométrie des contacts parce qu'elle ne fait intervenir que la force électromotrice ΔV . C'est la raison pour laquelle elle nous permet de localiser plus précisément le niveau de Fermi.

Lors de la campagne de mesure du coefficient de Seebeck, nous avons mesuré le pouvoir thermoélectrique en fonction de la température et sur le même échantillon, nous avons mesuré l'activation de la conductivité σ_{2D} ainsi que la mobilité apparente, μ_{app} . Sur la figure 3.12 nous présentons ces mesures pour un échantillon dopé (g).

Si nous comparons ici les données brutes du pouvoir thermoélectrique [figure 3.12 a)] avec celles du transistor à pentacène non-dopé de la figure 3.11, nous constatons une augmentation considérable du niveau de bruit. Ceci résulte du fait qu'il y a une différence en densité de porteurs résiduels d'un ordre de grandeur (c.f. tableau 3.2). En effet, plus le nombre de porteurs résiduels est grand et plus le coefficient de Seebeck est petit. Dans le dernier panneau de la figure 3.12, nous montrons la mesure de α en fonction de la température et nous proposons une décomposition en deux contributions (voir section 4.4). La première résulte de l'excitation des porteurs depuis le niveau de Fermi jusqu'au niveau de conduction. Elle peut être approximée dans les systèmes non-dégénérés^[77] par l'équation suivante

$$\alpha = \frac{1}{e} \left\langle \frac{\varepsilon_F - \varepsilon}{T} \right\rangle \sim \frac{1}{e} \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_C}{T}. \quad (3.10)$$

où e est la charge unitaire et ε_C la position du bord de l'HOMO. L'autre contribution, fixe, est de $265 \mu\text{V/K}$. Elle est commune à tous les échantillons que nous avons mesurés, dopés ou non-dopés. Nous discuterons l'origine de cette contribution fixe dans le chapitre suivant.

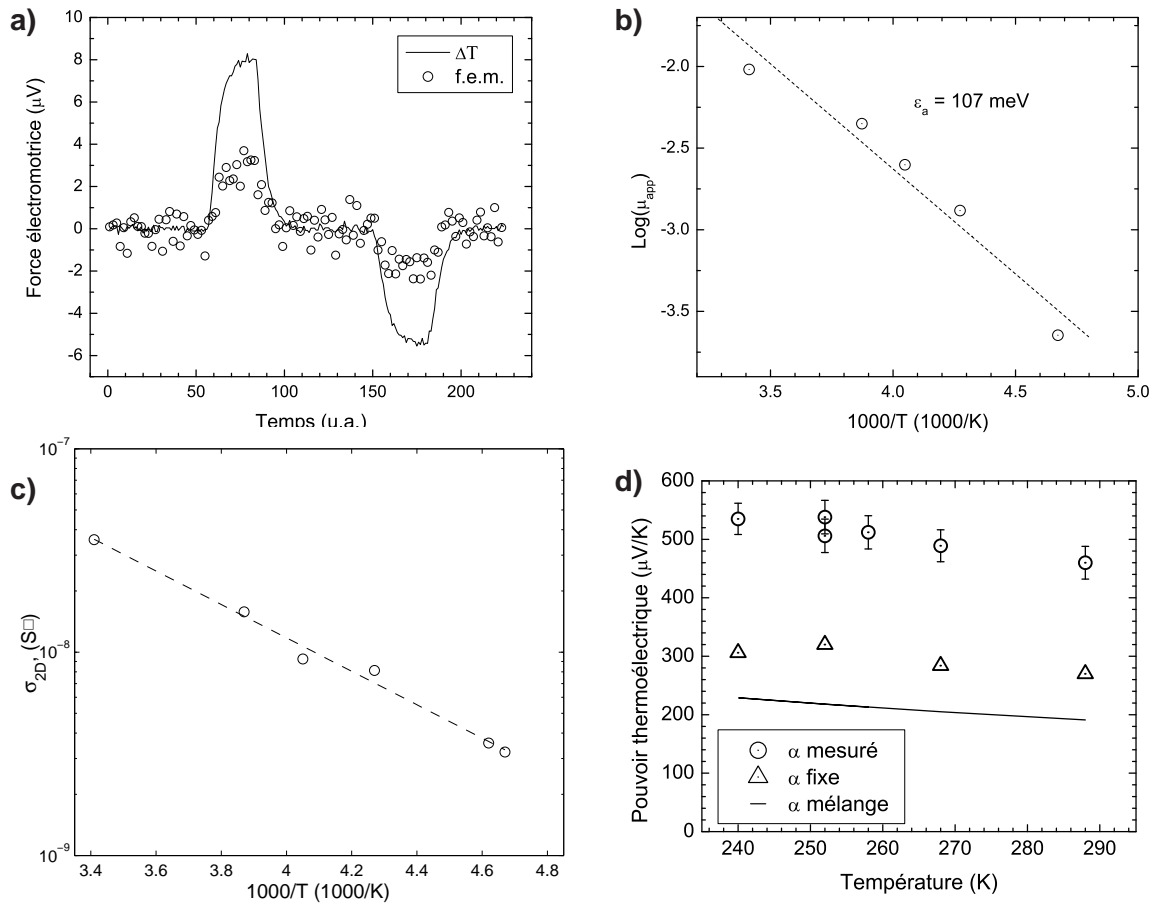


Figure 3.12: Présentation de la mesure du pouvoir thermoélectrique de l'échantillon « g ». Le panneau **a)** présente les données brutes de la mesure du coefficient de Seebeck. En trait plein, le gradient de température et les cercles ouverts, la f.e.m. **b)** et **c)** montrent respectivement les diagrammes d'Arrhenius de la mobilité apparente et la conductivité du film. Dans **d)** nous montrons le pouvoir thermoélectrique et sa décomposition en une contribution fixe et une entropique.

Si nous portons maintenant les valeurs de α mesurées en fonction de la densité de porteurs résiduels (c.f. figure 3.13), nous constatons que les OFETs à pentacène non-dopé donnent lieu à des pouvoirs thermoélectriques plus importants.

Ceci s'explique si nous nous rappelons que le niveau de Fermi tend à s'éloigner de l'HOMO lorsque la densité des porteurs résiduels diminue (c.f. figure 3.10). Le pouvoir thermoélectrique confirme notre constatation basée sur les mesures de l'énergie d'activation, à saisir que le niveau de Fermi ϵ_F dans nos transistors dépend directement de la densité des porteurs résiduels, p_{res} , illustré dans la figure 3.14 ci-dessous.

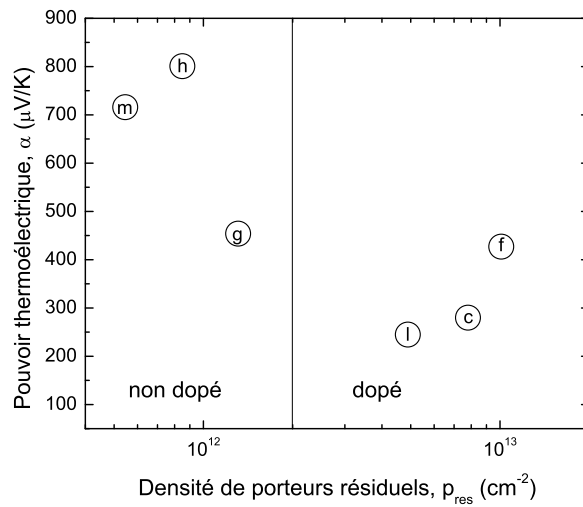


Figure 3.13: Ensemble des mesures du pouvoir thermoélectrique en fonction de la densité des charges résiduelles. Les détails des transistors se trouvent dans le tableau 3.5

Sachant qu'il y a une contribution fixe commune à tous les échantillons, nous pouvons déterminer la contribution de mélange selon l'équation (3.10) la différence en énergie $\Delta\varepsilon$ entre le niveau de Fermi et le niveau de transport.

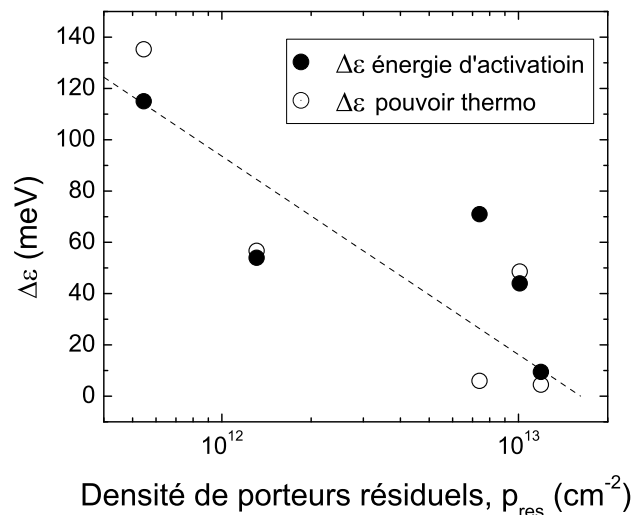


Figure 3.14: Position du niveau de Fermi par rapport au niveau de transport. L'estimation par les énergies d'activation est confirmée par le pouvoir thermoélectrique.

Il est maintenant possible d'évoquer l'origine de ces porteurs résiduels. Nous les avons introduits au début de ce chapitre parce qu'ils permettaient de regrouper en un seul paramètre p_{res} l'effet des différents traitements et modifications du diélectrique de grille sur la conduction

dans le canal. D'où proviennent-ils donc exactement ? C'est ce que nous aimerions présenter dans la section suivante avant de conclure ce chapitre.

Tableau 3.5: Valeurs du pouvoir thermoélectrique α et l'écart du niveau de Fermi avec le niveau de conduction $\Delta\varepsilon$ déterminé à partir du pouvoir thermoélectrique dans nos OFETs

Échantillon	d Pc (nm)	p_{res} (cm^{-2})	α ($\mu\text{V/K}$)	$\Delta\varepsilon$ (meV)
f	10	1.01×10^{13}	427	44
c	10	1.19×10^{13}	280	10
l	5	3.58×10^{13}	245	6
g	10	1.31×10^{12}	454	54
h	10	9.26×10^{11}	801	160
m	5	5.45×10^{11}	716	115

3.6 L'effet du taux d'évaporation

Un des paramètres de fabrication qui ne se traduit pas directement en variation de porteurs résiduels malgré son effet sur les propriétés de transport des porteurs de charge dans les films de pentacène est le taux d'évaporation κ . Bien évidemment la densité de porteurs ne reste pas la même, si nous altérons κ . Elle varie dans la fourchette d'un facteur trois comme le montre le tableau 3.6.

Tableau 3.6: Résumé des caractéristiques électriques telles que la densité des charges résiduels, p_{res} , la mobilité apparente, μ_{app} , la conductivité de $\sigma_{2\text{D}}$ et l'énergie d'activation de la conductivité, ε_a des OFETs dont la couche de pentacène a été évaporée à des taux d'évaporation κ différents.

Échantillon	Épaisseur (nm)	κ (nm/min)	p_{res} (cm^{-2})	μ_{app} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	$\sigma_{2\text{D}}$ ($\text{S}\square$)	ε_a (meV)
b	10	0.13	3.55×10^{12}	0.08	4.55×10^{-8}	61
d	10	2.27	8.00×10^{12}	0.15	1.92×10^{-7}	82
q	10	5.23	8.99×10^{12}	0.09	1.29×10^{-7}	

Si nous comparons les trois OFETs de la même épaisseur (10 nm), dont la couche de pentacène est évaporée à des taux différents, nous constatons des variations de μ_{app} et de

σ_{2D} qui ne sont pas corrélées de manière simple avec le taux d'évaporation κ , toutes choses étant égales par ailleurs (la température de substrat $T_s = 65$ °C, le traitement de plasma : oxygène type A selon le tableau 3.1 et l'épaisseur de pentacène : 10 nm).

L'énergie d'activation de la conductivité – montrée dans la la figure 3.15 **b)** – peut nous donner plus d'informations. La figure révèle deux différences essentielles entre l'échantillon fabriqué à faible taux ($\kappa \leq 0.13$ nm/min) et l'autre à fort taux $\kappa \simeq 2.27$ nm/min. L'énergie d'activation ε_a augmente de 30 % lorsque le taux d'évaporation est augmenté d'un ordre de grandeur. Deuxièmement, nous observons que les deux échantillons montrent un comportement non-linéaire à partir de 200 K environ. Cette non-linéarité est plus prononcée dans le cas de l'échantillon fabriqué avec $\kappa \simeq 2.27$ (nm/min) ce qui nous fait penser qu'il existe une autre famille de pièges présents qui interviennent dans le transport.

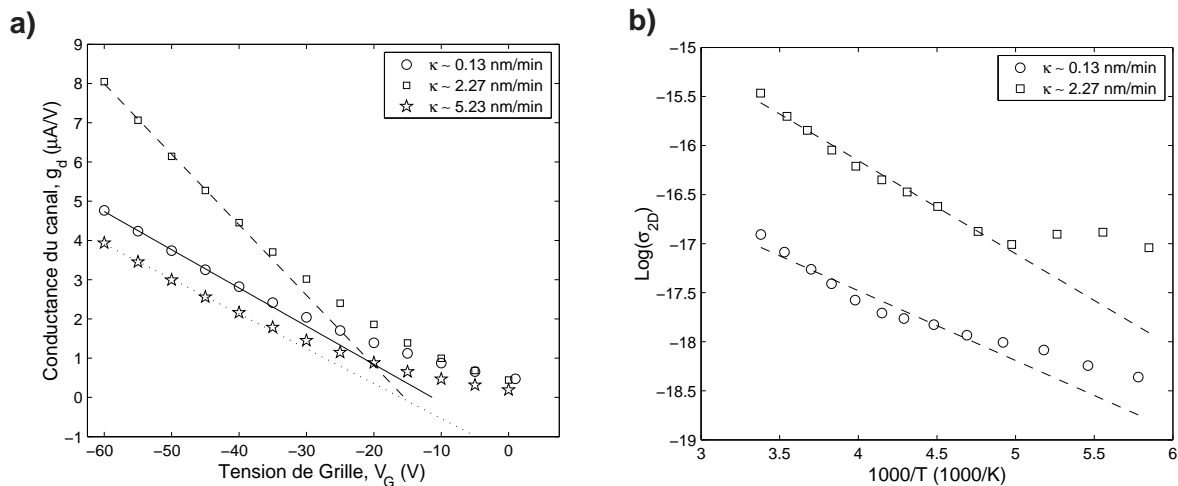


Figure 3.15: Récapitulatif des caractéristiques des OFETs fabriqués sous les mêmes conditions à part le taux d'évaporation κ du pentacène. Le panneau **a)** montre les caractéristiques de transconductance et le panneau **b)** montre le diagramme d'Arrhenius représentant la conductivité du film versus l'inverse de la température.

Le changement de la structure électronique du pentacène peut être relié au mode de croissance du pentacène. Selon les études de Brinkmann *et al.*, [24,66] la nucléation du pentacène sur des oxydes dépend fortement du taux d'évaporation κ . Ils ont montré par microscopie à force atomique (c.f. figure 3.16) que, d'une part la densité des germes augmente lorsque κ augmente, et d'autre part leurs tailles diminuent quand κ augmente.

En se référant aux images AFM de la figure 3.16, nous pouvons poser la question suivante :

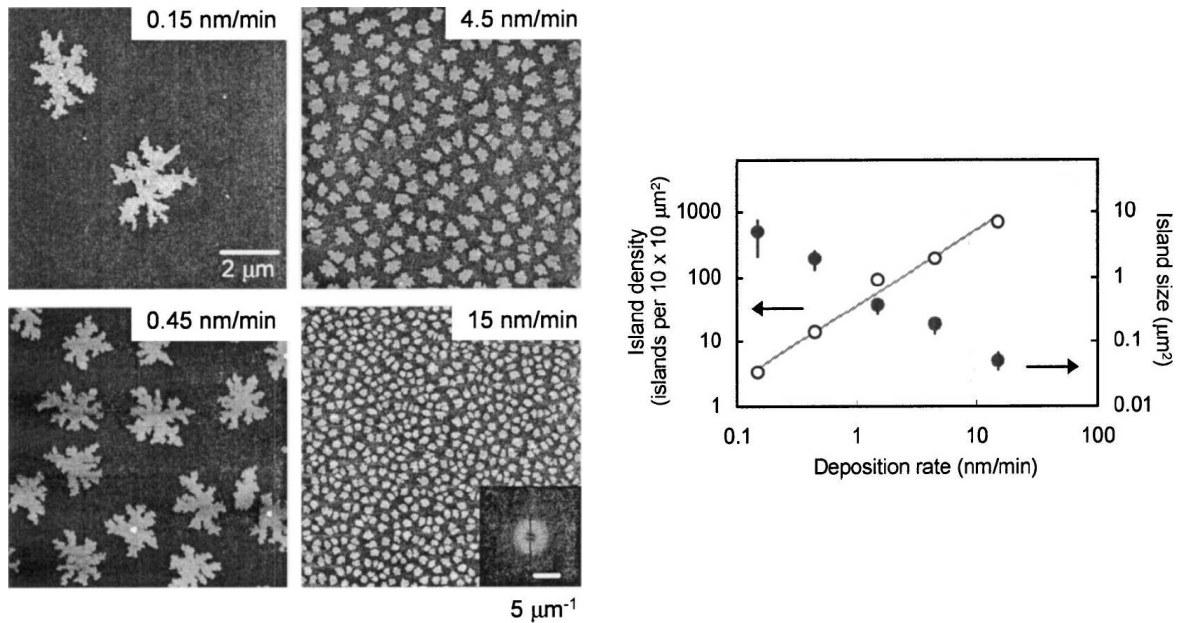


Figure 3.16: Densité et taille moyenne de germe de pentacène dans une couche sous-moléculaire sur SiO₂ en fonction du taux d'évaporation. Les images sont reprises du travail de Brinkmann *et al.*^[24]

«comment le porteur de charge peut-il être transféré d'un grain à l'autre ?» qui déterminera le transport dans les OFETs à film mince alors que le nombre de joints de grains est déterminé par la densité des grains de pentacène qui elle-même dépend de κ . La réponse immédiate est qu'il faut évaporer le film avec le plus petit taux d'évaporation possible pour obtenir la densité de grains minimale.

La mesure de l'énergie d'activation de la conductivité renforce cette suggestion. En effet, nous avons constaté une augmentation de l'énergie d'activation pour l'échantillon réalisé avec un taux d'évaporation κ plus élevé. Cependant, le diagramme de la caractéristique de transconductance vient contredire cette réflexion puisque la meilleure mobilité est obtenue par l'échantillon «d» dont la couche de pentacène était évaporée à $\kappa \sim 2.3$ nm/min.

Pour l'échantillon «b», le film de pentacène a été évaporé au faible taux d'évaporation de 0.13 nm/min. Il est donc censé compter moins de joints de grains. Quant à l'OFET «q» sa couche active a été évaporée avec le taux le plus élevé soit 5.2 nm/min donnant ainsi le plus de joints de grains. Or «b» et «q», donnent lieu à la même mobilité apparente, inférieure à celle de l'échantillon «d». C'est pourquoi nous ne pouvons pas soutenir l'hypothèse que ce sont les

joints de grains qui sont déterminants. Cette ambiguïté n'est pas propre à nos expériences : le rôle des joints de grains, nous l'avons vu dans la section 1.4.3, n'est pas clairement élucidé. Les expériences restent contradictoires é ce sujet.^[69,78]

C'est probablement l'interface de grille, modifié cette fois-ci par l'altération de la nucléation du film de pentacène, qui détermine de façon prépondérante les effets que nous avons mis en évidence.

3.7 L'effet d'une couche moléculaire

En résumant les résultats expérimentaux, nous avons vu que tous les paramètres tels que la mobilité apparente, la conductivité du film, la résistance du canal et leurs évolutions en fonction de la température sont essentiellement déterminés par la chimie et la structure de l'interface de grille. Nous avons introduit la densité de porteurs résiduels, p_{res} , comme paramètre quantitatif nous permet de saisir toutes les modifications apportées à cet interface, à l'exception de celle du taux d'évaporation.

L'interaction entre le pentacène et l'oxyde de grille est résumée dans la figure 3.17. La surface de l'oxyde de grille est encombrée de défauts électroactifs^[73,79–82] – les centres de recombinaison – qui donnent naissance à des états dans la bande interdite de l'oxyde. Une fois que le pentacène est adsorbé sur une telle surface, il peut céder un électron pour remplir le centre de recombinaison ce qui laisse apparaître un trou libre dans le pentacène et le rend conducteur.

Nous pouvons entraver ce transfert d'électron^[83] plus ou moins bien par ajout d'une couche moléculaire intercalée entre le semi-conducteur et l'oxyde qui offre au pentacène une autre surface de diélectrique, dans le meilleurs des cas, presque exempte de défauts électroactifs. Plusieurs voies permettent d'obtenir cet effet. L'exemple donné dans la figure 3.17 **b)** fait appel à une couche mono-moléculaire en carboxy anthracène (COOH-anthracène) déposée sur une surface d'oxyde activée par un plasma. Nous avons utilisé un mélange d'azote et d'hydrogène

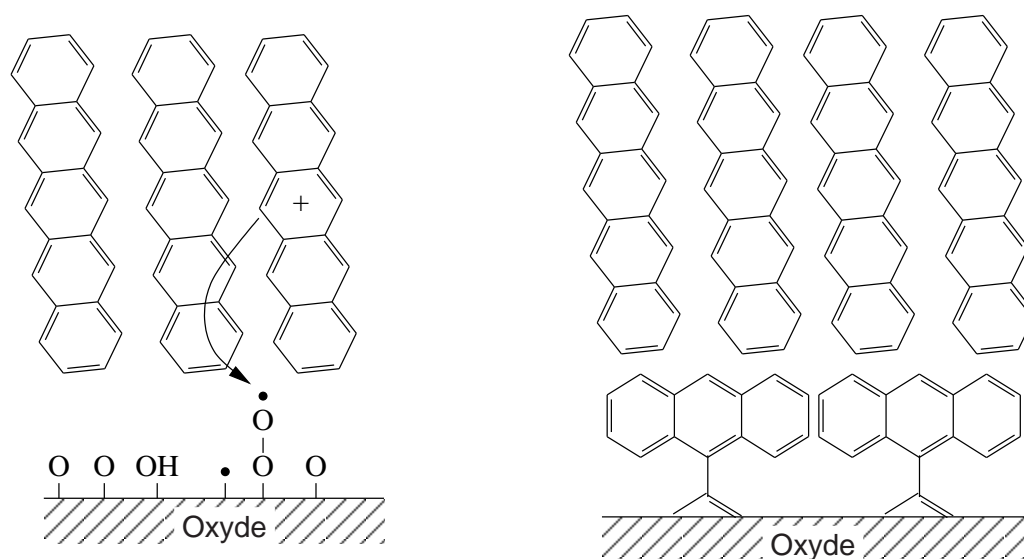


Figure 3.17: Représentation schématique de l'interface de grille dans le cas d'un transistor à pentacène dopé et d'un transistor à pentacène non-dopé.

pour le traitement plasma, ce dernier permettant de saturer les liaisons pendantes. La couche de carboxy anthracène ne représente cependant pas encore une barrière insurmontable aux porteurs. Des transferts de charge subsistent. Nous avons fait varier la densité de porteurs résiduels de plus d'un ordre de grandeur comme montre les valeurs du tableau 3.7 en appliquant différents traitements de plasma à l'oxyde de grille suivis par la déposition d'une couche monomoléculaire avant le dépôt de pentacène.

Tableau 3.7: Nous présentons un extrait du tableau 3.2 qui fournit la valeur de p_{res} en fonction des traitements et modifications de la surface de l'oxyde de grille

Traitement de l'oxyde de grille	Modification de l'oxyde de grille	d_{Pc} (nm)	p_{res} (cm^{-2})	μ_{app} ($cm^2/V.s$)	Échantillon
E	COOH-Ac	10	1.13×10^{12}	0.17	g
F	COOH-Ac	10	9.26×10^{11}	0.11	h
G	COOH-Ac	10	7.15×10^{10}	0.16	i
E	Ba-C10	10	1.14×10^{11}	0.35	j

Les détails des traitements plasma de l'oxyde sont à trouver dans le tableau 3.1. Les gaz utilisés lors des différents traitements de plasma sont l'oxygène - E ; l'argon - F et le formiergaz, un mélange d'azote et d'hydrogène - G.

Une autre voie fait intervenir la modification de la surface par une couche auto-assemblée qui est constituée par des molécules ayant une queue aliphatique d'une dizaine d'atomes de

carbone. Une chaîne aliphatique représente une barrière plus importante vis-à-vis de l'effet tunnel car la probabilité que le transfert de charge par effet tunnel se fasse le long de la chaîne décroît exponentiellement avec sa longueur. De plus, les couches auto-assemblées obtenues avec de telles chaînes aliphatiques sont probablement plus parfaites que les couches mono-moléculaires de carboxy anthracène. Avec une telle modification de l'oxyde de grille avec la molécule Ba-C10, nous avons réalisé la meilleure mobilité apparente soit $0.35 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ avec une couche de pentacène de 10 nm. Ces OFETs sont caractérisés par une faible densité de porteurs résiduels de l'ordre de $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ce qui représente une différence d'un ordre de grandeur par rapport au dispositif réalisé sur une grille modifiée par une couche de carboxy anthracène ou même de deux ordres de grandeurs par comparaison à avec un OFET composé d'un film de pentacène déposé sur un SiO_2 activé seulement par le même traitement de plasma. Toutefois les contacts présentent une résistance plus élevée que dans les autres transistors.

Les transistors à pentacène non-dopé ont été fabriqués par la modification de l'interface de grille par des couches mono-moléculaires. D'après les résultats que nous avons présentés dans les sections précédentes, ces OFETs sont caractérisés par leur haute énergie d'activation, leur faible conductivité et leur modeste mobilité apparente s'explique par la distance élevée du niveau de Fermi au niveau de transport. Elle augmente quand le nombre des porteurs résiduels diminue (c.f. figure 3.10). Cette interprétation est encore confortée par la mesure du pouvoir thermoélectrique. Pour les transistors à pentacène non-dopé, il vaut à température ordinaire $500 \mu\text{V}/\text{K}$ comparé aux quelques $280 \mu\text{V}/\text{K}$ mesurés sur les OFETs à pentacène dopé.

3.8 Conclusion

Nous avons pu montrer que *l'interface de grille* est le facteur déterminant du transport de charge dans nos transistors organique à film mince. La structure électronique, la position du niveau de Fermi et la densité des porteurs résiduels tout comme la mobilité apparente, la

conductivité du film et la résistance de contact sont déterminés par la chimie et la structure de cette interface.

Nous avons varié la densité des porteurs résiduels de plus de 3 ordres de grandeurs dans nos OFETs en appliquant des traitements plasma à l'oxyde de grille suivis ou non par une modification par une couche moléculaire fonctionnalisée. Nous avons constaté que les dispositifs qui ne contiennent aucune couche moléculaire présentent toujours une densité de porteurs résiduels supérieure à $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Nous les avons appelés transistors à pentacène dopé.

Dès qu'une modification par une couche mono-moléculaire est apportée à l'interface de grille, le transfert de charge est entravé et p_{res} qui en résulte diminue. Il faut se rendre compte qu'en général la couche mono-moléculaire ne parvient pas à empêcher complètement le transfert de charge. Lorsque l'oxyde est activé par un traitement plasma *musclé*, il reste toujours une densité de porteurs résiduels proche de 10^{12} cm^{-2} . C'est pourquoi nous avons utilisé une couche auto-assemblée composée de molécules Ba-C10 pour empêcher significativement le transfert de charge grâce à sa colonne vertébrale, une chaîne aliphatique de 10 liaisons carbone - carbone .

Malgré les importantes améliorations apportées par les couches mono-moléculaires, quel que soit leur organisation, les dispositifs souffrent d'une résistance de contact de l'ordre de la résistance du film ($> 1 \text{ M}\Omega$) à cause de la barrière électronique qui se fait au contact avec l'or.^[84] La faible densité de porteurs résiduels et le niveau de Fermi qui s'écarte du niveau de transport ne favorisent pas un affaiblissement de résistance de contact parce qu'il est difficile d'exciter des porteurs libres dans une telle structure électronique.

L'ensemble des résultats que nous venons de présenter nous servent à une discussion plus approfondie de ces questions fondamentales que nous essayons de résoudre dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Interprétation des résultats

Les résultats expérimentaux de cette thèse constituent un ensemble cohérent obtenu à partir d'échantillons bien caractérisés structurellement et de mesures électriques reproductibles. Ils nous donnent donc une vision globale de ce que l'on peut attendre de transistors organiques ultraminces à base de pentacène. Les interprétations principales de ces expériences sont consignées dans trois articles dont deux sont déjà publiés^[81,85] et le troisième vient d'être envoyé au journal J. Phys. Chem. C. Ces articles constituent le corps du présent chapitre de la thèse. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons une synthèse de ces interprétations.

4.1 Synthèse des interprétations

Les comportements activés des mobilités et conductivités ont montré que la conduction dans un film de pentacène ultramince se fait par sauts (*hopping*). La cohérence quantique du transport est donc limitée à la distance entre les défauts électroniques qui localisent la charge. Les vibrations thermiques auxquelles les porteurs sont couplés jouent un rôle considérable dans ce transport.

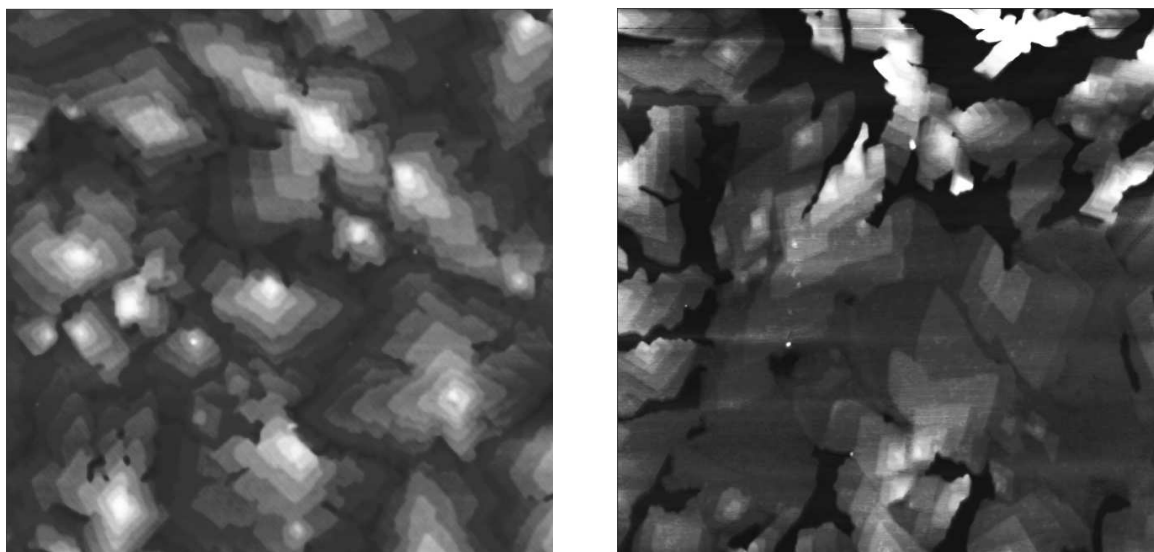


Figure 4.1: Micrographie de films de pentacène qui font 10 nm d'épaisseur. A gauche sur un substrat d'oxyde nu et à droite sur une couche moléculaire greffée. La structure du deuxième film est plus désordonnée. Les deux images sont d'une taille de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

4.1.1 Défauts et pièges

Ce travail a fourni quelques informations importantes qui recourent bien les résultats de la littérature sur la nature des défauts limitant la mobilité.

Les défauts structuraux des films de pentacène ne semblent pas jouer un rôle important au niveau des mobilités qui concernent cette étude (quelques $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V.s}$). Par exemple les films déposés sur une couche monomoléculaire de molécules greffées ont des grains de la même taille que ceux qui ont été déposés sur des substrats d'oxyde nu mais montrent une structure moins ordonnée due à une croissance tridimensionnelle plus prononcée. Ceci est visible sur la figure 4.1.

Pourtant la mobilité est trois fois plus grande pour un film déposé sur une couche moléculaire. Ce type de résultat se retrouve aussi à plusieurs reprises dans la littérature^[69,86] et démontre que les défauts qui limitent la mobilité se trouvent plutôt à l'interface avec la grille qu'aux joints de grains, mâcles et dislocations présents dans le pentacène. C'est aux interfaces en effet que se trouvent, notamment sur l'oxyde de grille, les défauts les plus électroactifs. Les surfaces d'oxyde en proposent toute une variété. Dans la référence^[81] nous avons

précisément mis l'accent sur certains de ces défauts ou pièges aux effets particulièrement prononcés : les ponts et radicaux peroxydes bien connus sur les surfaces de SiO_2 ou de Al_2O_3 , notamment lorsque elles ont été activées par des traitements plasma.



Figure 4.2: Défauts électroactifs présents à la surface de l'oxyde. Les ponts et les radicaux peroxydes

Ces centres jouent le rôle de pièges plus ou moins profonds susceptibles de retenir plus ou moins longtemps les porteurs. Ces pièges ont déjà été abondamment étudiés par Gershenson and Podzorov *et al.* [52,54,87] aux interfaces avec des monocristaux de tetracène ou de rubrène. Même pour les transistors faits avec des monocristaux les pièges sont souvent le facteur le plus important limitant le transport.

4.1.2 Porteurs résiduels

L'un des résultats important et original de cette étude est l'identification de pièges particuliers que nous avons appelés centres de recombinaison, ou plutôt de transfert de charge. Le piège ordinaire n'est pas chargé avant qu'un trou induit par effet de champ ne soit venu se piéger sur lui. Le centre de recombinaison ou de transfert de charge agit tout à fait autrement : dès que le film de pentacène est formé sur la grille, il est dopé par ces centres de recombinaison initialement neutres par transfert d'un trou vers le pentacène. Ainsi à cause de ces centres, le film contient des porteurs résiduels : il conduit même en l'absence de la tension de grille. Les transistors construits avec de telles interfaces présentent des seuils V_T positifs qui peuvent être importants. De plus, les porteurs résiduels ainsi que ceux induits par effet de champ, évoluent dans le canal en présence de défauts chargés. En utilisant différents traitements plasmas qui activent la surface d'oxyde juste avant le dépôt du pentacène, nous avons su maîtriser et faire varier la densité superficielle de ces centres de recombinaison et

par conséquent le nombre de porteurs résiduels qui en résulte. Nous avons même fait la distinction entre les échantillons dits dopés où le nombre de porteurs résiduels est $p_{\text{res}} > 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et les non dopés.

Le dopage par la surface d'oxyde n'a pas que des effets négatifs. En particulier il diminue de manière parfois importante la barrière aux contacts d'or (source et drain). À forts dopages, la mobilité augmente même avec celui-ci. C'est le rapport des courants on-off des échantillons dopés qui présente le plus de problème. Aux échantillons dopés, nous préférons les transistors fabriqués avec des couches monomoléculaires sur la grille.

4.1.3 Greffage moléculaire sur la surface de la grille

Un article entier a été consacré à cette question.^[88] On y montre que suivant les molécules que l'on utilise pour le greffage sur la grille, les couches monomoléculaires découplent plus ou moins complètement les défauts de l'oxyde du canal de pentacène et diminuent le transfert de charge à l'interface dans des proportions variables : pour une couche de Ba-C10 la densité de porteurs résiduels est pratiquement nulle, alors que le carboxy anthracène permet sans doute un peu plus de souplesse. De cette manière, le rapport on-off qui n'était que de quelques dizaines pour un transistor non traité devient 4000 pour le transistor avec la couche de carboxy anthracène.

Cependant, le prix à payer est la dégradation des contacts source et drain. Elle est d'autant plus importante que le découplage est meilleur et que l'épaisseur de la couche pentacène est plus grande.

4.1.4 La position du niveau de Fermi

Les mesures d'énergie d'activation de la conductivité et de la mobilité ainsi que celles du pouvoir thermoélectrique ont montré que même aux plus fortes concentrations de porteurs in-

duits par effet de champ (0.02 porteurs par molécule de pentacène), les effets de localisation (ou de piégage) restent très forts pour les états situés autour du niveau de Fermi.

Le transport requiert donc obligatoirement une excitation vers un niveau de transport situé à une distance de l'ordre de 100 meV du niveau de Fermi (voir tableau 3.5). On atteint jamais directement les états plus faiblement localisés de la bande du pentacène.^[89] De même, l'énergie de transport qui détermine le *hopping* autour du niveau de transport est toujours supérieure à 25 meV (c'est à dire $k_B T$ à température ordinaire). Ce sont ces conditions relativement difficiles qui limitent les mobilités des films à des valeurs de l'ordre de 0.5 cm²/V.s, aussi bien au laboratoire d'optoélectronique des matériaux moléculaires que dans d'autres laboratoires.

4.1.5 Des porteurs habillés

Si les porteurs ont tant de peine à décoller, à s'extraire du désordre inhérent à l'interface grille-canal, c'est que les charges transportent avec elles de lourds nuages de polarisation électrique et de déformation du réseau.^[42,46] Nous avons pu les mettre en évidence d'une manière directe lors des mesures de pouvoir thermoélectrique. En effet, dans tous les échantillons observés, les mesures de pouvoir thermoélectrique révèlent une contribution forte de $265 \pm 40 \mu\text{V}/\text{K}$, indépendante de la température. Tout se passe comme si le porteur transportait une entropie vibrationnelle qui lui est propre. C'est ce nous avons expliqué dans le troisième article^[85] présenté dans ce chapitre.

4.2 OFETs à film mince de pentacène

New Journal of Physics

The open-access journal for physics

Ultrathin organic transistors on oxide surfaces

Maren Daraktchiev¹, Adrian von Mühlénen¹, Frank Nüesch¹,
Michel Schaer¹, Martin Brinkmann², Marie-Noëlle Bussac³
and Libero Zuppiroli¹

¹ Swiss Federal Institute of Technology, CH-1015 Lausanne, Switzerland

² Institut Charles Sadron, 67083 Strasbourg Cedex, France

³ Centre de Physique Théorique, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau
Cedex, France

E-mail: libero.zuppiroli@epfl.ch

New Journal of Physics 7 (2005) 133

Received 24 February 2005

Published 24 May 2005

Online at <http://www.njp.org/>

doi:10.1088/1367-2630/7/1/133

Abstract. We have built a model organic field-effect transistor that is basically composed of a single layer of pentacene crystal in interaction with an oxide surface. Drain and source contacts are ohmic so that the pentacene layer can carry a current density as high as 3000 A cm^{-2} at a gate voltage of -60 V . Four-probe and two-probe transport measurements as a function of temperature and fields are presented in relation with structural near-field observations. The experimental results suggest a simple two-dimensional model where the equilibrium between free and trapped carriers at the oxide interface determines the OFET characteristics and performance.

In recent years, thin-film organic field-effect transistors (OFETs) have begun to be considered as a possible alternative to the hydrogenated amorphous silicon thin-film transistors (a-Si:H TFTs) used in active matrix flat panel displays and other large-area electronics applications [1, 2]. Low-temperature processability, low-cost fabrication and compatibility with arbitrary substrates are some of the promising advantages of OFETs, among others [3]–[5]. Of the many organic materials available, pentacene, in particular, is one of the leading candidates for use in current thin-film OFET architectures; this is because of its excellent electrical characteristics and its resistance to atmospheric oxygen [6]. In the recent literature, pentacene's transport properties, as well as transistor performance, have already been analysed from the point of view of substrate treatments [7, 8], pentacene evaporation rate and substrate temperature [9, 10], electrode chemical nature and channel geometry [11, 12]. To summarize, the results show that the morphology, crystal structure and molecular ordering of the first organic monolayer(s) at

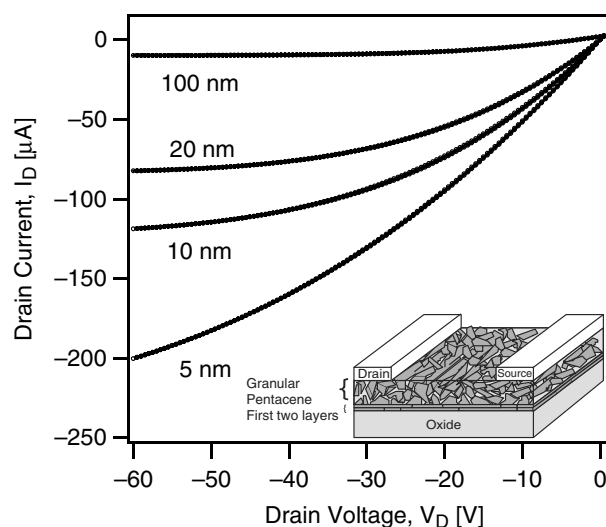


Figure 1. Current–voltage characteristics of various pentacene thin film OFETs deposited on oxide surfaces at a gate voltage of -60 V. The channel length L and width W are 100 and $6000 \mu\text{m}$, respectively. Surprisingly, the drain current density decreases as the pentacene thickness increases. The structure of the pentacene film can be depicted as one or two perfectly grown crystalline layers on the gate-oxide dielectric followed by a granular bulk, on top of which a Au drain and source electrode are evaporated.

the pentacene/dielectric interface are essential determinants of carrier transport phenomena [9], [13]–[16].

To further investigate these interface effects, we have attempted to construct a model device which consists essentially of a single layer of pentacene on an oxide substrate. To do this, a series of thin-film OFETs with different pentacene thicknesses were fabricated on a SiO_2 gate dielectric followed by low-temperature gold deposition of the source-and-drain contacts. The pentacene film thicknesses in these devices ranged from 5 nm (ultrathin) to 100 nm. Also, before each pentacene deposition, the SiO_2 surface was activated by exposure to oxygen-plasma for 5 min in a 0.1 mbar O_2 atmosphere at a bias of -40 V.

As will be seen in this paper, measurements on these devices indicate that conduction in the ultrathin transistor involves one or at most two layers of pentacene, even at low gate fields. In ultrathin transistors, therefore, this process may be considered as essentially two-dimensional. Indeed, in the presence of a gate field larger than 0.5 MV cm^{-1} , the accumulated charges are fully confined to the first layer. We will also demonstrate further on that the ultrathin film transistors have no contact resistances and can therefore be used as a model system. As well, thanks to these properties, we will be able to validate a very simple two-dimensional transport picture, different from the classical FET models [17, 18], which illustrates the crucial role played by oxide surface defects in determining the transistor properties.

Figure 1 presents the measured current–voltage characteristics of our OFETs and illustrates the extreme sensitivity of OFET performance to film thickness. Indeed, a close look at this figure

3

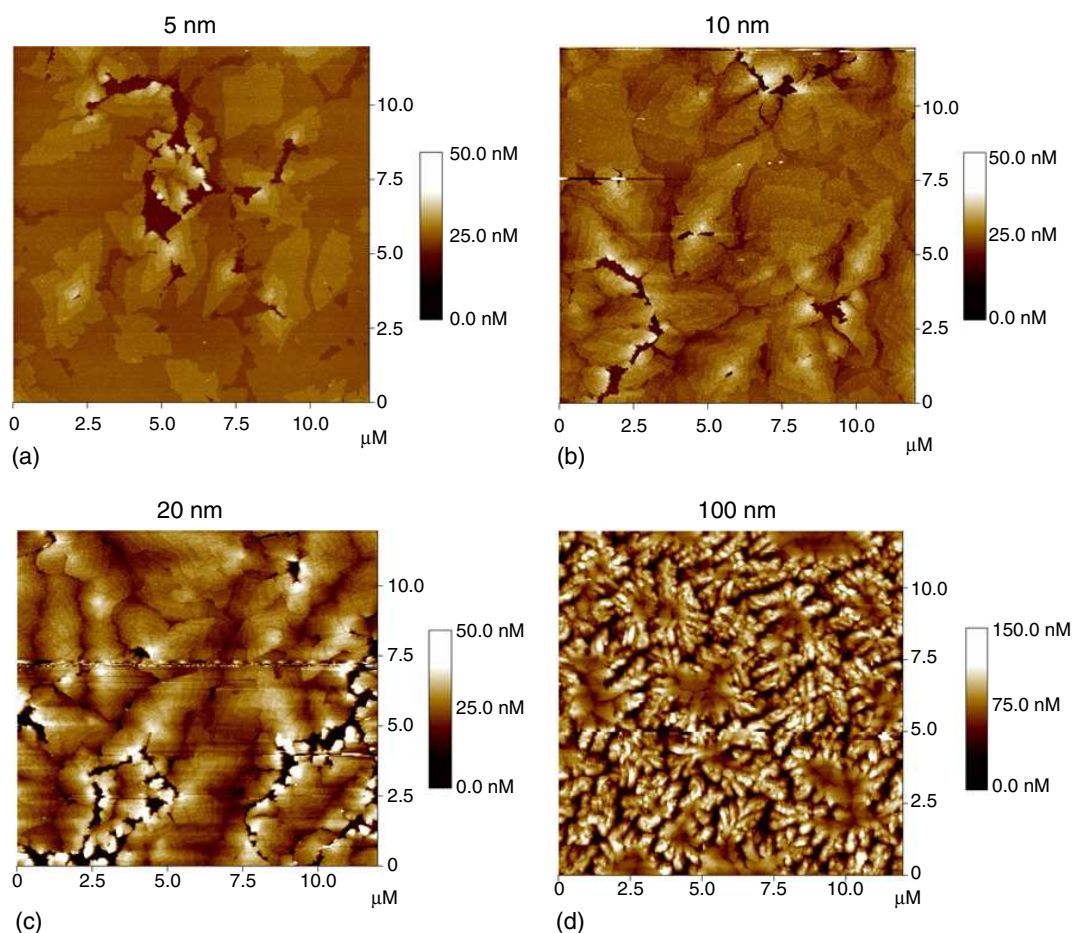
Institute of Physics Φ DEUTSCHE PHYSIKALISCHE GESELLSCHAFT

Figure 2. AFM images of the conduction channel. The channel morphology changes as the film thickness is increased. The best film structure is in the ultrathin transistor while the worst (dendritic) is in the 100 nm thick pentacene film where the bulk imperfections determine the film growth process.

shows that the drain current I_D has its maximal value for the ultrathin pentacene transistor and then, surprisingly, drops, in a rather drastic way, as the pentacene thickness increases. Thus, the thinner the pentacene film, the more efficient the transistor in figure 1.

Let us first discuss this phenomenon from the viewpoint of film growth morphology, which is, in fact, thickness dependent. In figure 2, the best pentacene morphology is seen to be in the ultrathin transistor where atomic force microscopy images demonstrate full coverage of the adjacent pentacene islands and minimal inter-island boundary density. In particular, to assist the formation of large pentacene grains in the first monolayers on the oxide surface, a substrate temperature and deposition rate of 338 K and 0.6 nm min^{-1} , respectively were maintained. Details of the growth conditions may be found in [9, 10]. These values are optimal for the construction of ultrathin pentacene film layers; however, for thicker films, the growth mechanism competes

New Journal of Physics 7 (2005) 133 (<http://www.njp.org/>)

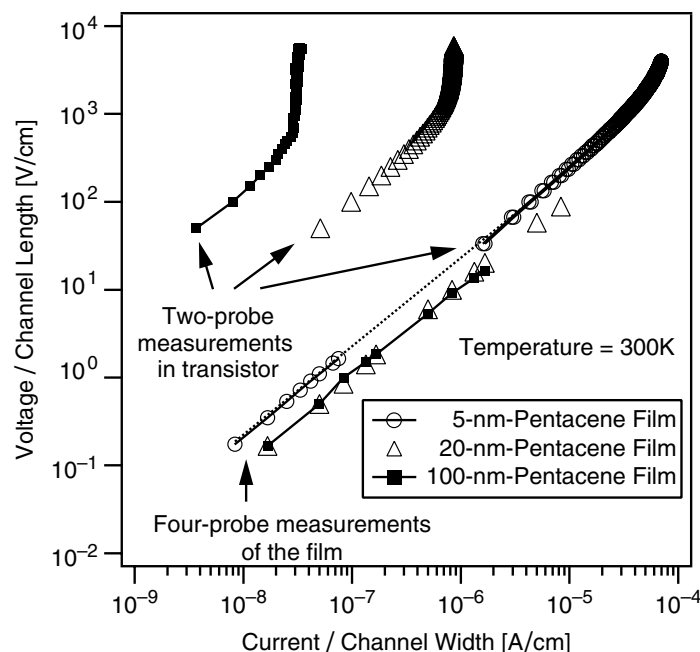


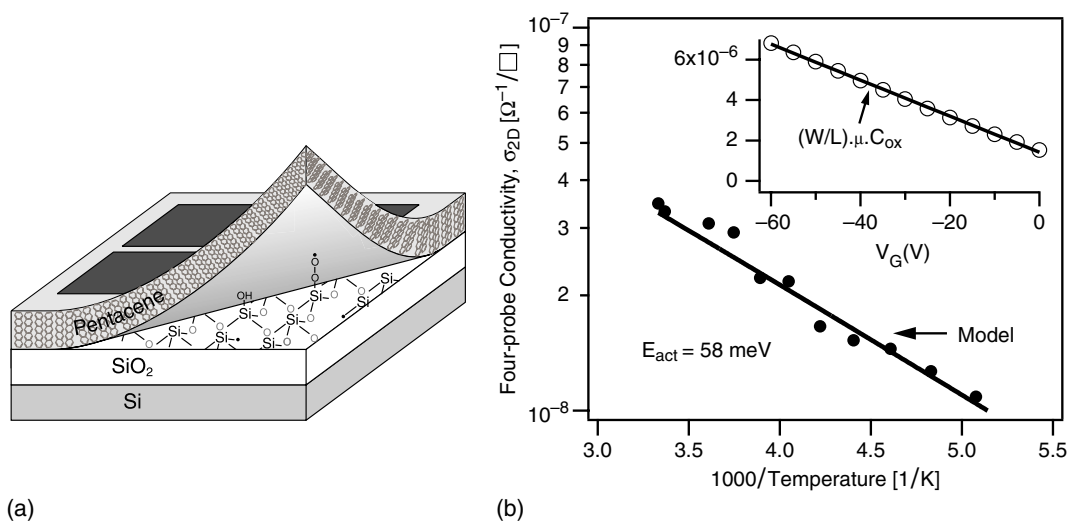
Figure 3. Four-probe and two-probe resistivity measurements of the pentacene film. In the 5 nm ultrathin film transistor, the two- and four-probe resistivities coincide indicating that the contact resistance is negligible. In the 20 and 100 nm thick pentacene film OFETs, however, the probes/organic contact resistance becomes a crucial factor for the electrical transport properties. This phenomenon is due to the difficulty of transport from the gold contacts, through the granular bulk, to the semiconducting layer.

with various coarsening (reconstruction) processes. Thus, inter-island grain boundaries or other crystalline singularities will tend to dominate the bulk of the film. The inset in figure 1 provides an artist's view of this granular morphology in thick films. Obviously, when the source–drain current flows across the top contacts, the bulk structural imperfections present large potential barriers to the propagation of charge [19].

In figure 1, the different electrical characteristics of OFETs at different thicknesses can also be analysed in terms of the contact resistances of the films. We have investigated two different film–contact geometries: the classical two-probe geometry in which the resistance of the contacts affects the measurements of the intrinsic resistance of the film and the four-probe geometry which eliminates the contact resistance [18]. The results presented in figure 3 show that the contact resistance is negligible in the ultrathin transistor, while at higher thicknesses it dominates the transistor current.

Our pentacene films can thus be considered as lamellar structures [20] where only one or two layers close to the oxide are enough to offer a conducting channel for the carriers. This fact is clearly established by the four-probe resistivity measurements on films thicker than 10 nm. Indeed, in figure 3 the 20 and 100 nm thick pentacene films exhibit the same two-dimensional

5

Institute of Physics Φ DEUTSCHE PHYSIKALISCHE GESELLSCHAFT

(a)

(b)

Figure 4. (A) Sketch of the pentacene/SiO₂ interface below the pentacene single layer; and (B) intrinsic film two-dimensional conductivity σ_{2D} as a function of temperature. The decline of σ_{2D} with T^{-1} is due to a decrease of the hole density p_{holes} in the first layer; Upper inset: the field-effect mobility μ of the ultrathin OFETs ($\sim 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is calculated from the slope of I_D/V_D versus V_G (transconductance), which itself was derived from the linear regime of the current-voltage transistor characteristics. Here the mobility is independent of the gate voltage due to the absence of contact resistance.

resistivity ρ_{2D} at $V_G = 0$. This is fundamentally different from the case of homogeneous films where this transport property should scale inversely with the film thickness. The intrinsic film resistivity ρ_{2D} is found, in fact, to be $35 \text{ M}\Omega \square^{-1}$ which we tend to attribute essentially to the first layer resistance, in agreement with the calculations presented below.

Indeed, when a gate voltage is applied to pentacene OFETs, one can show, in fact, that the above effect is even enhanced. Previous studies have demonstrated that the charge carrier mobility in OFETs reaches its highest value as the thickness approaches approximately two monolayers [21]. Thus, conduction in the ultrathin pentacene transistor can be interpreted in terms of a two-dimensional process.

This single active monolayer of pentacene obviously interacts strongly with the oxide surface. However, this interaction is not generally considered in an explicit way in most works concerning OFETs. In some, for example, a somewhat ‘mysterious’ threshold field is introduced at gate fields close to zero to include the main thermodynamic interface effects. Here we propose a different picture, where both the oxide surface and the active pentacene layer are treated as a whole. In this approach, the oxide is not just a homogenous passive dielectric but an active surface in the sense that electroactive surface defects and radicals (peroxy-radicals $\equiv \text{Si-O-O}\cdot$, E' -centres $\equiv \text{Si}\cdot$, non-bridging oxygen hole centres $\equiv \text{Si-O}\cdot$ [22]–[24]) can act as electron acceptors (or hole traps from a pentacene viewpoint). This is particularly true when the surface has been exposed to moisture or, as in our case, to a short, low-energy plasma discharge which activated it prior to the fabrication of the transistor (see figure 4(a)).

Although many possible defects/traps could be active on such a surface, we shall show that the present results can be interpreted quantitatively in terms of a single electron-acceptor trap. Different types of radicals have been recently identified on oxide (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) surfaces [23, 25]. One of them is particularly active on SiO_2 : the peroxy-radicals [23, 24]. These oxygen-active defects can accept electrons from the pentacene molecules. Similar to electrochemical reactions in a polar-liquid phase, the charge-transfer reactions at the oxide–pentacene interface are made possible by the solid-state charge-solvation process. Both oxide and pentacene are polar so that their electronic levels are shifted significantly with respect to the single molecule case [26].

Experimental proof for the existence of these charge transfer reactions can be found in the four-probe measurements on pentacene films in figure 3. These measurements were also repeated systematically for many of the other samples. Obviously, Ohm's law observed over several current decades at zero gate field (see the slope in figure 3) indicates the presence of a few ppm of residual holes transferred from the oxide surface into the pentacene lattice. In this approach, very simple equations can be written to describe the interface equilibrium. The chemical potential ε_F of either electrons trapped on peroxy-radicals or holes transferred to the pentacene molecules can be expressed by the usual Langmuir isotherm on the oxide side [27] and narrow-band statistics on the pentacene side. Thus

$$\varepsilon_F = \Delta\varepsilon - k_B T \ln \left(\frac{R}{n} - 1 \right), \quad (1)$$

where $\Delta\varepsilon = \varepsilon_- - E$ is the difference between the electron affinity of the radicals ε_- and ionization potential E of the pentacene molecules (solvation effects included), R is the radical density on SiO_2 per unit area, and n is the density of the electrons (cm^{-2}) trapped on the radical levels.

According to Fermi–Dirac statistics, the hole density p_{holes} (cm^{-2}) in pentacene is

$$p_{\text{holes}} = \int_{+4J}^{-4J} D(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon = \frac{Pk_B T}{4|J|} \ln \left[\frac{1 + \exp\left(-\frac{4J + \varepsilon_F}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{4J - \varepsilon_F}{k_B T}\right)} \right], \quad (2)$$

where $D(\varepsilon)$ is the two-dimensional density of states per unit area and unit energy, $f(\varepsilon, \varepsilon_F)$ is the Fermi factor of the holes, $J < 0$ is the transfer integral in pentacene, P is the density of pentacene molecules per unit area and ε_F is the Fermi level of the carriers defined with respect to the centre of the pentacene band with width $8|J|$.

At thermal equilibrium, the two-dimensional charge transfer on the pentacene molecules/ SiO_2 interface is controlled by the equilibrium of the chemical potentials ε_F from equations (1) and (2). The residual carrier density at $V_G = 0$ satisfies the condition $p_{\text{holes}} = n$. Furthermore, when a negative V_G potential is applied to the SiO_2 gate dielectric, the carrier density in the first layer of OFETs will be the sum of the residual carrier density of the film and the field-effect charge density accumulated on the dielectric semiconductor interface:

$$p_{\text{holes}} = -\frac{C_{\text{ox}} V_G}{q} + n = \frac{C_{\text{ox}}}{q} (V_T - V_G), \quad q > 0, \quad V_G < 0, \quad (3)$$

where C_{ox} is the electrical capacity of the gate oxide (19.5 nF cm^{-2}). The residual carrier concentration n determines the threshold field $V_T = (qn)/C_{\text{ox}}$ in the ultrathin transistor. Besides,

$n = p_{\text{holes}}$ also determines the two-dimensional conductivity from the four-probe measurements (see figure 4(b)):

$$\sigma_{2D} = p_{\text{holes}} q \mu, \quad (4)$$

where μ is the hole mobility.

From the transconductance characteristics (see upper inset in figure 4(b)) calculated from the linear regime of an ultrathin transistor, we deduce both the field effect mobility at room temperature $\mu = 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and the threshold voltage $V_T = +16 \text{ V}$. Note that the mobility is not gate-voltage dependent because of the absence of contact resistance. The intrinsic conductivity is found to be about $2.86 \times 10^{-8} \text{ Siemens } \square$ (see equation (4)) so that the residual concentration of carriers is $n(300 \text{ K}) = p_{\text{holes}}(300 \text{ K}) = 1.88 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Furthermore, we have neglected the temperature variation of the mobility since this is in agreement with many recent reports [28, 29], and have attributed the measured conductivity activation energy ($\sim 58 \text{ meV}$) in figure 4(b) to the variation of trapped electron concentrations on the oxide surfaces. One can also estimate the position of the Fermi level at room temperature $\varepsilon_F = 345 \text{ meV}$ with respect to the centre of the pentacene band, the charge transfer integral $|J| = 75 \text{ meV}$, the charge transfer energy $\Delta\varepsilon = 400 \text{ meV}$ and the radical concentration $R = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Despite its extreme simplicity, the transistor model presented here, which is based on only one type of trap (peroxy radicals, for instance) on the dielectric surface shows the importance of describing the charge transfers at the interface. It is particularly successful in determining the pertinent transfer integral $|J|$ in pentacene, the value of which is consistent with the renormalization theory [26] and quantum chemistry calculations [20]. Moreover, the positive threshold field in the ultrathin transistor discussed in this paper can be entirely attributed to the residual carrier concentration through $V_T = (nq)/C_{\text{ox}}$. Although there is good agreement between the model and transistor data, the above relation cannot be generalized, as a negative threshold voltage may also be obtained in some transistors measured in the literature [8, 16]. In fact, in addition to hosting high concentrations of potential traps, the oxide surfaces are also particularly dipolar. Large dipoles can influence the threshold gate field of transistors built on this dielectric surface depending on the relative compositions (cations and anions) of the first oxide layers. Consequently, we believe that the oxide monopolar and dipolar effects add, in general, their strength to determine the threshold field. In our pentacene transistor, for instance, the plasma treatments on the oxide surface have essentially favoured monopoles.

The present model based on a single trap site is far from being general. But here it works in the sense that it explains quantitatively two types of independent transport measurements as functions of temperature and fields.

In conclusion, the ultrathin OFETs in this paper have successfully been used as model systems for describing the charge carrier propagation in pentacene layers and transport phenomena on the pentacene/oxide interface. The carrier transport is dominated by the first semiconducting layer where the plasma activated electron traps on the oxide interface induce equal amounts of residual holes, which determine the transistor transport characteristics and performance. Consequently, the oxide and pentacene layers should be treated together as a two-dimensional system. Finally, this work has stimulated us to reach the limit in ultrathin transistor fabrication and to understand the charge-transport processes at the interface between the pentacene and the SiO_2 gate dielectric so fundamental to applications.

Acknowledgments

This work was supported by the Swiss National Science Foundation. We want to thank S Pratontep for his assistance in AFM observations, Ph Bugnon for purification of pentacene, J Kuster for his help in OFETs' characterizations, and W Leo for critically reading the manuscript.

References

- [1] Siringhaus H, Kawase T, Friend R, Shimoda T, Inbasekaran M, Wu W and Woo E 2002 *Science* **290** 2123
- [2] Sheraw C *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1088
- [3] Stutzmann N, Friend R and Siringhaus H 2003 *Science* **299** 1881
- [4] Dimitrakopoulos C and Mascaro D 2002 *Adv. Mater.* **14** 99
- [5] Klauk H, Schmid G, Radlik W, Weber W, Zhou L, Sheraw C, Nichlos J and Jackson T 2003 *Solid-State Electron.* **47** 297
- [6] Gundlach D, Lin Y, Jackson T, Nelson S and Schlom D 1997 *IEEE Electron Device Lett.* **18** 87
- [7] Lee M and Song C 2003 *Japan. J. Appl. Phys.* **42** 4218
- [8] Lee J, Kim K, Kim J, Im S and Jung D 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4169
- [9] Pratontep S, Brinkmann M, Nuesch F, Schaer M and Zuppiroli L 2004 *Phys. Rev. B* **69** 165201
- [10] Brinkmann M, Graff S, Straupé C, Wittmann J, Chaumont C, Nuesch F, Aziz A, Schaer M and Zuppiroli L 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 10531
- [11] Necliudov P, Shur M, Gundlach D and Jackson T 2003 *Solid-State Electron.* **47** 259
- [12] Pannemann C, Diekmann T and Hilleringmann U 2003 *Microelectron. Eng.* **67–68** 845
- [13] Park J, Kang C, Kim Y, Lee Y and Choi J 2004 *Mater. Sci. Eng. C* **24** 27
- [14] Wang G, Moses D, Heeger A, Zhang H, Narasimhan M and Demaray R 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 316
- [15] Horowitz G 1998 *Adv. Mater.* **10** 365
- [16] Sheraw C, Jackson T, Eaton D and Anthony J 2003 *Adv. Mater.* **15** 2009
- [17] Horowitz G, Hajlaoui R, Bouchriha H, Bourguiga R and Hajlaoui M 1998 *Adv. Mater.* **10** 923
- [18] Sze S 1981 *Physics of Semiconductor Devices* (New York: Wiley)
- [19] Silinsh E and Capek V 1994 *Organic Molecular Crystals: Interaction, Localization, and Transport Phenomena* (New York: American Institute of Physics)
- [20] Cheng Y, Silbey R, Filho A d S, Calbert J, Cornil J and Bredas J 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3764
- [21] Dinelli F, Murgia M, Levy P, Cavallini M, Biscarini F and Leeuw D d 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 116802
- [22] Paskaleva A and Atanassova E 2000 *Microelectron. Reliab.* **40** 2033
- [23] Uchino T, Takahashi M and Yoko T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4560
- [24] Sousa C, Graaf C d and Pacchioni G 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 6259
- [25] Griscom D 1992 *J. Non-Cryst. Solids* **149** 137
- [26] Bussac M N, Picon J D and Zuppiroli L 2004 *Europhys. Lett.* **66** 392
- [27] Atkins P 1970 *Molecular Quantum Mechanics. An Introduction to Quantum Chemistry* (Oxford: Clarendon)
- [28] Takeya J, Goldmann C, Haas S, Pernstich K, Ketterer B and Batlogg B 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5800
- [29] Nelson S, Lin Y, Gundlach D and Jackson T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1854

4.3 Contrôle du transfert de charge à l'interface de grille

APS/123-QED

Controlling charge-transfer at the gate interface of organic field-effect transistors

Adrian von Mühlénen, Mauro Castellani, Michel Schaer, and Libero Zuppiroli*
*Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires, STI - IMX - LOMM, Station 3,
École Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH - 1015 Lausanne, Switzerland*
(Dated: August 8, 2007)

The performance and charge transport characteristics of pentacene transistors with oxide gates such as SiO₂ and Al₂O₃ have been recently shown to be largely dependent on the density of residual carriers due to electron acceptor defects at the oxide surface. The threshold field in particular is strongly connected to the density of these surface states. We demonstrate that by grafting molecules functionalized with carboxy attachment groups on the oxide gate this charge transfer process is inhibited, the residual charge concentration is decreased by up to two orders of magnitude, and the field-effect mobility increases by up to a factor of four.

PACS numbers:

Keywords: organic field effect transistors (OFETs), interfacial trap states, gate dielectric modification, self-assembled monolayer (SAM), temperature dependent four-probe measurements, activated transport, charge transfer

Introduction

Organic thin-film transistors (OTFTs) based on pentacene exhibit high enough field-effect mobilities and on/off ratios to make them competitive with hydrogenated amorphous silicon thin-film transistors.¹⁻⁹ Performance has been improved by refining the film growth process¹⁰⁻¹³ and modifying the surface of suitable gate dielectrics.^{2-4,9} Although high performance has been achieved, the characterization and control of the threshold field and the field-effect mobility have been complicated by competing physical phenomena occurring at the oxide surface. Changes in the effects of dipole layers at the gate interface,^{2,3} interface traps,^{14,15} and oxide surface roughness⁷ can all contribute to large variations in the mobilities and threshold voltages of OTFTs prepared using various gate oxide surface treatments.

A compilation of the electrical characteristics of pentacene organic field-effect transistors (OFETs) from the literature is presented in Fig. 1. Devices fabricated with unmodified silicon oxide gates have a wide distribution of threshold voltages ranging from -32 to +18.5 V depending on the details of the fabrication process. The smallest threshold voltages are generally obtained using oxides modified by methyl-, phenyl-, or anthracene-terminated self-assembled monolayers (SAMs). A strong dependence of the field-effect mobility on the treatment of the gate interface can also be seen in the figure. The reported mobilities are up to an order of magnitude larger for devices treated with SAMs having long alkyl chains compared to those with untreated gate oxides. Although these large improvements in the mobility and threshold fields have been demonstrated, additional experimental tools are required in order to distinguish between the physical phenomena that are affected by gate interface modification.

In the present work we demonstrate a means of probing deeper into the influence of the gate interface on charge transport by fabricating and analyzing gate-modified OTFTs with techniques that differ from work referenced

in Fig. 1 in the following ways: (i) our molecular and self-assembled layers have been deposited from the vapor phase,^{2,16} a process that leads to better electrical characteristics compared to traditional solution-based methods since the SAMs do not retain solution residues, (ii) this work reports on ultrathin pentacene OFETs, which, as demonstrated recently,¹⁴ can have negligible contact resistances, and (iii) we present four-probe conductivity results in addition to traditional current-voltage characterization measurements.

Experiment

For this work we fabricated top-contact ultrathin pentacene field-effect transistors using standard high-vacuum deposition techniques.^{10,14} The four types of transistors studied differ in how the oxide gate was prepared prior to pentacene deposition and are categorized in Table I. In all cases the oxide substrates were pumped overnight to a base pressure of 2×10^{-7} mbar before they were treated in oxygen plasma at 6 or 10 W for 2 minutes at a constant gas pressure of 0.1 mbar to clean organic contamination from the oxide and insure molecular adsorption and self-assembly.

For OTFTs with vapor-deposited SAMs a 6-nm-thick Al₂O₃ adhesion layer was deposited on top of SiO₂ via radio-frequency magnetron sputtering at 100 W under pure argon at a pressure of 8×10^{-3} mbar prior to plasma treatment.¹⁷ Fig. 2 shows the molecular structure of the two different SAMs that were used: anthracene 9-carboxy acid (99% purity from Aldrich) and phenylundecanoic acid (99% purity from ACROS Chemicals). The temperature of the substrate and the deposition rate were stabilized before 10-nm-thick layers of pentacene were grown in order to provide optimal growth conditions.^{10,14}

The top source and drain gold contacts were evaporated through a shadow mask keeping the sample holder at the temperature of liquid nitrogen. The channels were 6 mm in width and either 50 or 100 μm in length. The

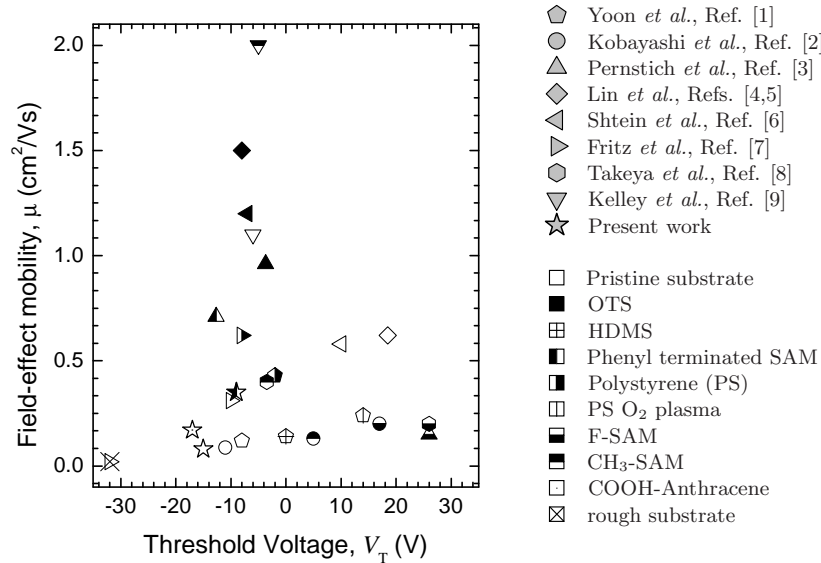


FIG. 1: Electrical characteristics of thin-film and single-crystal pentacene OFETs reported in the literature with various modifications of the gate interface. The shape of the marker indicates the reference and the marker fill type denotes the treatment of the gate oxide.

contacts for the four-probe measurement consisted of four 6-mm-wide gold strips spaced $600 \mu\text{m}$ apart. Any changes of morphology of the evaporated films due to the various gate modifications were studied by atomic force microscopy with an NT-MDT Solver Pro in tapping mode.

The samples were characterized by dark current versus voltage measurements under ambient conditions using a Keithley 4200 semiconductor parameter analyzer. The temperature-dependent four-probe measurements were carried out in a deposition chamber at a base pressure of 2×10^{-7} mbar in the temperature range between 150 K and 300 K using a Keithley 237 source and measurement unit.

Results

Current-voltage characteristics and temperature dependent four-probe conductivities were measured to get a deeper insight into the charge transport in pentacene ultrathin-film transistors. Fig. 4 shows the field-effect mobility μ derived from the channel conductance g_D as a function of the gate potential V_G . The measured field-effect mobilities were in the range of 0.08 to $0.35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ depending on the different molecular layers used to modify the gate oxide and are summarized in Table I. Table I also shows the threshold voltages determined from the linear fit of the channel conductance.

The channel conductivity σ_{2D} and the contact resistance were determined by the four-probe technique for

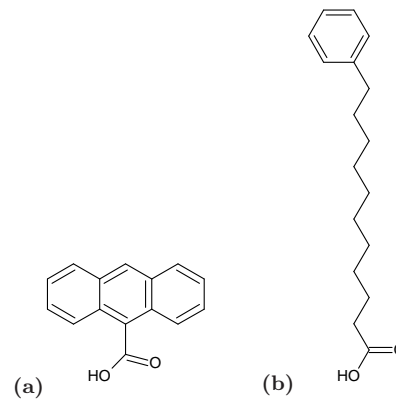


FIG. 2: Molecules deposited via self-assembly used to modify the gate oxides: (a) anthracene-9-carboxylic acid (COOH-anthracene) and (b) phenylundecanoic acid (Ba-C10).

samples fabricated during the same deposition run. The activation energy ε_a of the channel conductivity is derived from the slope of the Arrhenius plot as demonstrated in Fig. 5. The measured values of the contact resistance R_{cont} , the film conductivity σ_{2D} , and the activation energy of the conductivity ε_a are given in Table I.

TABLE I: Gate oxide treatment conditions, field-effect mobilities determined in the linear regime μ , threshold voltages V_T , channel conductivities σ_{2D} measured by the four-probe technique, residual charge carrier densities p_{res} , activation energies ε_a of σ_{2D} , and contact resistances R_{cont} for the four OTFTs studied. The density of residual charge carriers is deduced from the channel conductivity σ_{2D} . An adhesion layer was deposited on SiO_2 for OTFTs with self-assembled monolayers. All oxide substrates were treated with oxygen plasma at 6 or 10 W before the next layer was deposited.

OTFT	Substrate	O ₂ Plasma (W)	SAM	μ (cm ² /Vs)	V_T (V)	σ_{2D} (S/□)	p_{res} (cm ⁻²)	ε_a (meV)	R_{cont} (Ω)
1	SiO ₂	6	none	0.08	-11	4.55×10^{-8}	3.6×10^{12}	61	2.14×10^6
2	SiO ₂	10	none	0.19	29	3.05×10^{-7}	1.0×10^{13}	97	1.41×10^5
3	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10	COOH-anthracene	0.17	-18	3.57×10^{-8}	1.31×10^{12}	161	2.44×10^6
4	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10	Ba-C10	0.35	-9	7.89×10^{-9}	1.41×10^{11}	306	1.68×10^7

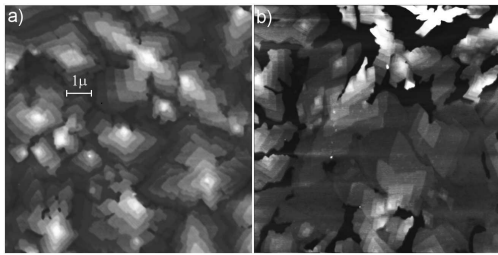


FIG. 3: The film morphology of 10-nm-thick pentacene films evaporated on (a) a SiO_2 substrate treated with O_2 plasma at 6 W and (b) a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ substrate treated with Ba-C10. Both scans have dimensions of $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

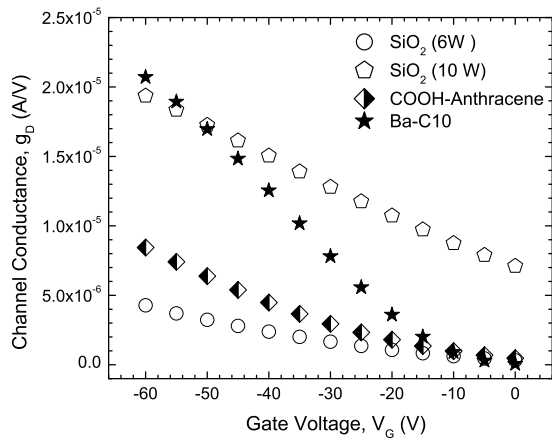


FIG. 4: The channel conductance g_D as a function of the gate potential V_G for OFETs with various gate-oxide treatments.

Discussion

The significant influence of traps on charge transport in the conduction channel of pentacene OTFTs has been

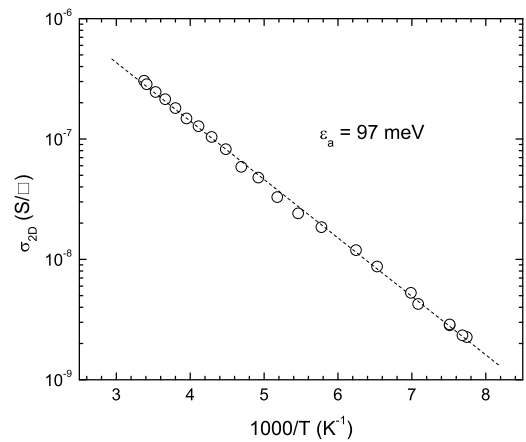


FIG. 5: Temperature dependence of the four-probe conductivity for the OFET with a SiO_2 gate that was treated with oxygen plasma at 10 W. The dotted line shows a thermally-activated fit with activation energy $\varepsilon_a = 97 \text{ meV}$.

widely recognized.^{18,19} In the past these traps were often thought to be primarily caused by grain boundaries in the conduction channel of the organic semiconductor.^{20,21} This is not consistent with recent reports of higher field-effect mobilities in devices with smaller average grain sizes due to oxide-surface modification.^{6,22} The reported mobilities are up to five times higher even though the average grain size is a factor of 4.5 smaller.²² A similar trend has also been observed in the present work. The two pentacene films shown in Fig. 3 were deposited on oxide substrates with and without phenylundecanoic-acid treatment. Although both films have similar average grain sizes, the mobility of the pentacene OTFT treated with Ba-C10 is four times higher (see Table I). These findings, in addition to reported electric force microscopy measurements on pentacene films that show the distribution of traps is inhomogeneous as opposed to concentrated at the grain boundaries,²³ necessitate the study

of other causes of charge carrier traps.

The present analysis supports recent work showing that the traps caused by surface states at the oxide interface have the most significant influence on charge transport.¹⁴ This is consistent with the widely accepted view that charge transport in OFETs occurs in the first few layers of organic semiconductor adjacent to the gate dielectric.^{14,24,25} In the case of pentacene OTFTs with SiO₂ gates, these surface defects can be caused by peroxy-radicals, E'-centers, and non-bridging oxygen hole centers,^{14,26-28} as well as hydroxy groups (SiOH)¹⁵ that reside on the SiO₂ surface. These electroactive defects induce a charge-transfer process from the pentacene to recombination centers at the oxide surface that results in subsequent carrier localization. Since these induced residual carriers are present in the absence of an applied gate potential, they can be detected by conductivity measurements.

The total density of charge carriers p can be determined by four-probe measurements from the channel conductivity, $\sigma_{2D} = p\mu|e|$,¹⁴ where e is the unit charge. The carrier density in the conduction channel is the sum of the field-induced and residual carriers at thermal equilibrium

$$p = -\frac{C_{\text{ox}}V_G}{|e|} + p_{\text{res}} = \frac{C_{\text{ox}}}{|e|}(V_T - V_G), \quad (1)$$

where C_{ox} is the gate dielectric capacitance per unit area. In the absence of an applied gate voltage, the density of charge carriers is equal to the residual carrier density and can be determined by the conductivity via $p_{\text{res}} = \sigma_{2D}/(\mu|e|)$.

As one would expect, the measured residual carrier densities are largely dependent on the treatment of the gate oxide as can be seen in Table I. The OTFT with a 10-W-plasma-treated SiO₂ gate, which is expected to have the largest number of electroactive defects,¹⁴ has the highest density of residual carriers ($1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$).

The importance of quantifying and controlling the residual carrier density becomes clear when observing its connection with the threshold field, contact resistance, field-effect mobility, and activation energy of the conductivity. At high densities of residual carriers, the threshold voltage can be approximated using Equation (1) by $V_T = p|e|/C_{\text{ox}}$. However, it is often the case that the density of traps caused by interface dipoles also affects the gate voltage and cannot be considered negligible compared to the density of residual carriers. It is important to note that the combination of current-voltage characterization and four-probe conductivity measurements performed for the present work can be used to distinguish between these two types of traps.

The measured values of the contact resistance determined from four-probe measurements given for each device studied in Table I demonstrate the dependence of this parameter on the residual charge carrier density. As also reported previously,¹⁴ we observed a contact resistance that is negligible for the SiO₂-gate pentacene TFT

with oxygen-plasma treatment at 10 W. On the other hand, samples with modified gate dielectrics that have fewer residual carriers yielded contact resistances that exceed $2 \text{ M}\Omega$, the same order of magnitude as the film resistance. Therefore, of the ultrathin-film devices tested, the contact resistance can only be neglected for those with a large density of residual carriers.

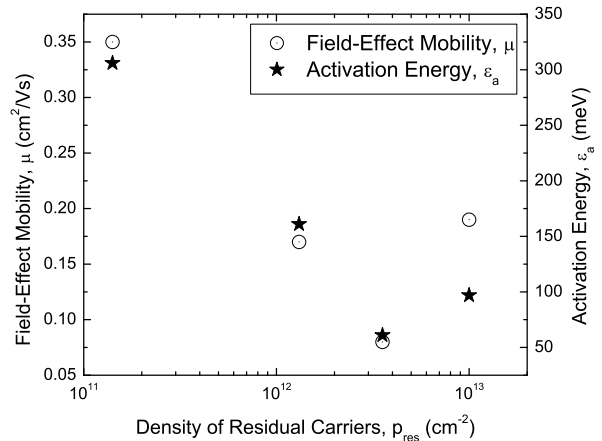


FIG. 6: The field-effect mobility and the activation energy ϵ_a of the charge transport versus the density of residual charge carriers p_{res} .

The dependence of the field-effect mobility μ and the activation energy of the channel conductance ϵ_a are plotted in Fig. 6 as a function of the density of residual carriers. The trends observed in this plot can be understood in terms of charge-transfer processes at the oxide interface and a more detailed description of the conductivity. Based on the thermally-activated behavior of the conductivity (see Fig. 5), we assume that transport in these transistors occurs via hopping between localized states. As described previously^{14,29} the conductivity can therefore be modeled as

$$\begin{aligned} \sigma &= |e|p_0\mu_0 \exp\left\{\frac{-\epsilon_a}{k_B T}\right\} \\ &= |e|p_0 \exp\left\{\frac{-\Delta\epsilon}{k_B T}\right\} \mu_0 \exp\left\{\frac{-\epsilon_\mu}{k_B T}\right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

where the total activation energy $\epsilon_a = \epsilon_\mu + \Delta\epsilon$ has been explicitly expressed in terms of two contributions: the energy $\Delta\epsilon$ required to excite a charge carrier to the transport level and the energy ϵ_μ necessary to enable the carrier to hop between localized states; the latter term being related to the activation energy of the field-effect mobility.

Making such a distinction leads to a likely explanation for the observed dependence of ϵ_a on the residual carrier density. For lower values of p_{res} it is likely that the energy $\Delta\epsilon$ will dominate because the majority of carriers contributing to conduction will need to be first excited to the

transport level. As the residual charge density increases, the percentage of carriers contributing to conduction that need be excited decreases, resulting in an effective value of $\Delta\varepsilon$ that also decreases. This is observed in Fig. 6 for devices with residual carrier densities less than approximately $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. As p_{res} continues to increase, the effective value of $\Delta\varepsilon$ will eventually decrease to the point where ε_{μ} dominates and, since ε_{μ} is not expected to have a significant dependence on p_{res} , the total activation energy will saturate. The data presented in Fig. 6 support this theory with a saturation in the total activation energy occurring for values of p_{res} greater than approximately $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

The field-effect mobility has a similar dependence on the density of residual carriers. When p_{res} is less than $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ the mobility decreases as the density of residual carriers increases. A possible explanation for this is that the field-effect mobility becomes limited by the counter-ions of non-saturated oxide surface recombination centers. For $p_{\text{res}} > 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, where the mobility begins to increase with increasing residual carrier density, the density may be large enough to start noticeably screening these counter-ions. It is also likely that the observed mobility is slightly more enhanced due to the dependence of the contact resistance on the residual carrier density discussed above.

Conclusion

We have fabricated ultrathin pentacene OTFTs with various treatments of the gate oxide in order to better

characterize the effect of gate interface surface states on the field-effect mobility, threshold field, activation energy of the conductivity, and contact resistance. We determined the residual carrier density and its effects using a combination of current-voltage and temperature-dependent four-probe conductivity measurements. Modification of the oxide surface with oxygen-plasma treatment or by vapor deposition of different mono-molecular layers led to residual carrier densities that vary by two orders of magnitude. The dependence of the residual charge density on the gate modification and the resulting significant changes in the device characteristics can be understood in terms of a charge-transfer process occurring between electroactive defects on the gate oxide surface and the conductive channel of the OTFT. These results stress the importance of characterizing the residual carrier density and controlling the gate interface charge-transfer processes in organic field-effect transistors.

Acknowledgments

We wish to thank our colleagues F. Nüesch and S. J. Konezny for scientific support, M. Longchamp for technical help, and the Swiss National Science Foundation for financial support (Project No. 200020-113254). M. C. acknowledges the ETH-Board (council of the Swiss Federal Institutes of Technology) for the research scholarship grant.

* Author to whom correspondence should be addressed: libero.zuppiroli@epfl.ch

¹ M. H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12851 (2006).

² S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa, *Nat. Mater.* **3**, 317 (2004).

³ K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid, and G. Schitter, *J. Appl. Phys.* **96**, 6431 (2004).

⁴ Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 606 (1997).

⁵ D. J. Gundlach, Y.-Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, and D. G. Schlom, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 87 (1997).

⁶ M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 268 (2002).

⁷ S. E. Fritz, T. W. Kelley, and C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **109**, 10574 (2005).

⁸ J. Takeya, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Kobayashi, Y. Iwasa, T. Mitani, C. Goldmann, C. Kreller, and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5079 (2004).

⁹ T. W. Kelley, L. D. Boardman, T. D. Dunbar, D. V. Muyres, M. J. Pellerite, and T. Y. P. Smith, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5877 (2003).

¹⁰ S. Pratontep, M. Brinkmann, F. Nüesch, and L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B* **69**, 165201 (2004).

¹¹ S. Pratontep, F. Nüesch, L. Zuppiroli, and M. Brinkmann, *Phys. Rev. B* **72**, 085211 (2005).

¹² S. Y. Yang, K. Shin, and C. E. Park, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1806 (2005).

¹³ A. C. Mayer, R. Ruiz, H. Zhou, R. L. Headrick, A. Kazimirov, and G. G. Malliaras, *Phys. Rev. B* **73**, 205307 (2006).

¹⁴ M. Daraktchiev, A. von Mühlengen, F. Nüesch, M. Schaefer, M. Brinkmann, M.-N. Bussac, and L. Zuppiroli, *New J. Phys.* **7**, 133 (2005).

¹⁵ L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Nature* **434**, 194 (2005).

¹⁶ F. Nüesch, M. Carrara, and L. Zuppiroli, *Langmuir* **19**, 4871 (2003).

¹⁷ M. Voigt and M. Sokolowski, *Mater. Sci. Eng., B* **109**, 99 (2004).

¹⁸ M. C. J. M. Vissenberg and M. Matters, *Phys. Rev. B* **57**, 12964 (1998).

¹⁹ G. Horowitz, *J. Mater. Res.* **19**, 1946 (2004).

²⁰ J. H. Schön and B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* **89**, 336 (2001).

²¹ G. Horowitz and M. E. Hajlaoui, *Synth. Met.* **122**, 185

- (2001).
- ²² D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel, and J. Ho, *J. Appl. Phys.* **93**, 347 (2003).
- ²³ E. M. Muller and J. A. Marohn, *Adv. Mater.* **17**, 1410 (2005).
- ²⁴ M. Kiguchi, M. Nakayama, K. Fujiwara, K. Ueno, T. Shimada, and K. Saiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1408 (2003).
- ²⁵ R. Ruiz, A. Papadimitratos, A. C. Mayer, and G. G. Malliaras, *Adv. Mater.* **17**, 1795 (2005).
- ²⁶ A. Paskaleva and E. Atanassova, *Microelectron. Reliab.* **40**, 2033 (2000).
- ²⁷ T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, *Phys. Rev. B* **86**, 4560 (2001).
- ²⁸ C. Sousa, C. de Graaf, and G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.* **114**, 6259 (2001).
- ²⁹ A. von Mühlengen, N. Errien, M. Schaer, M.-N. Bussac, and L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B* **75**, 115338 (2007).

4.4 Pouvoir thermoélectrique mesuré sur des OFETs

PHYSICAL REVIEW B 75, 115338 (2007)

Thermopower measurements on pentacene transistors

Adrian von Mühlennen, Nicolas Errien, Michel Schaer, Marie-Noëlle Bussac,* and Libero Zuppiroli†
*Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires, STI-IMX-LOMM, Station 3,
 École Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland*
 (Received 13 December 2006; published 30 March 2007)

We present thermoelectric measurements on pentacene field-effect transistors. We report high values of the Seebeck coefficient at room temperature between 240 and 500 $\mu\text{V}/\text{K}$ depending on the dielectric surface treatment. These values are independent of the thickness of the channel and of the applied gate voltage. Two contributions to the Seebeck coefficient are clearly identified: the expected contribution that is dependent on the position of the transport level and reflects the activated character of carrier generation and an unexpected intrinsic contribution of $265 \pm 40 \mu\text{V}/\text{K}$ that is independent of the temperature and the treatment of the oxide surface. This value corresponds to an unusually large lattice vibrational entropy of $3k_B$ per carrier. We demonstrate that this intrinsic vibrational entropy arises from lattice hardening induced by the presence of the charge carrier. Our results provide direct evidence of the importance of electronic polarization effects on charge transport in organic molecular semiconductors.

DOI: 10.1103/PhysRevB.75.115338

PACS number(s): 72.80.Le, 72.20.Pa, 33.15.Kr

I. INTRODUCTION

Due to the narrow-band nature of their electronic states, charge carriers in organic molecular semiconductors are prone to perturbations by electronic and lattice excitations.¹ Despite decades of research devoted to understanding the implications of these interactions to charge transport, a clear consensus is yet to emerge. The current wide interest in these materials for potential optoelectronic applications (see the review articles in Ref. 2) exacerbates the need for gaining insight into this problem. Recent papers have emphasized the role of transfer-integral fluctuations³ or polarization fluctuations^{4,5} in the transport process, particularly in the context of experimental observations of the decline of the carrier mobility with increasing gate-dielectric permittivity seen in both single-crystal and thin-film organic transistor devices.^{6,7}

Thermoelectric measurements, because they provide direct access to the heat transported by the carrier, can unravel the origin of charge transport. Surprisingly, to our knowledge, Seebeck coefficients have never been measured in crystalline organic semiconductors such as pentacene, rubrene, and related compounds of interest here.

In this paper, we present the results of thermopower measurements on pentacene thin transistors. We find that a temperature-independent, intrinsic contribution to the Seebeck coefficient of $265 \pm 40 \mu\text{V}/\text{K}$ is present in all devices regardless of the gate-insulator used. This value corresponds to a very large lattice vibrational entropy of about $3k_B$ per carrier. We shall show that this result arises from the creation of an intermolecular phonon cloud associated with local changes in the van der Waals interactions between molecules that accompany the electronic polarization induced by the carrier in the channel of organic thin-film transistors (OTFTs).

II. EXPERIMENT

A. Fabrication procedure

For this work, top-contact thin (5-, 10-, and 100-nm-thick active layers) pentacene transistors were fab-

ricated by standard high-vacuum deposition techniques, as we reported previously.^{8,9} Both thermal SiO_2 (200 nm thick) on heavily boron-doped silicon wafer and single-crystal Al_2O_3 (sapphire) were used as the device gate dielectric.

We also explored possible interfacial effects associated with the surface treatment of the oxide layer under various plasma exposure conditions and by vacuum deposition of a self-assembled monolayer¹⁰ (SAM) prior to pentacene growth. Plasma treatment with argon was done at a radio frequency of 10 W for 5 min at a constant gas pressure of 0.1 mbar. The oxygen plasma treatment was done under the same conditions except the exposure time was set to 0.25, 2, 3 and 10 min.

To form large pentacene grains within the conducting channels of the transistors, a substrate temperature of 328 K and a deposition rate of 1.2 nm/min were maintained during growth.^{9,8} The top source and drain gold contacts were evaporated through a shadow mask at the temperature of liquid nitrogen. The channels were fabricated with a width of 6 mm and a length of either 50 or 100 μm . The four-probe contact geometry consisted of four 6-mm-wide gold strips spaced 600 μm apart. The morphology of the evaporated films was studied by atomic force microscopy (NT-MDT Solver Pro in tapping mode).

B. Characterization

Dark current versus voltage (I - V) characteristics were obtained under ambient conditions using a Keithley 4200 semiconductor characterization system. The thermoelectric, four-probe, and activated mobility measurements were carried out under high vacuum of 1×10^{-6} mbar with a homemade vacuum chamber.

Thermoelectric power was measured by fixing the sample to two copper heating blocks (see Fig. 1). The temperature was measured with a differential NiCr/CuNi thermocouple adhered to the gold contacts with a thermally stable resin. A temperature gradient of 5 K along the sample was imposed for the duration of 1 min. The Seebeck coefficient was de-

VON MÜHLENEN *et al.*

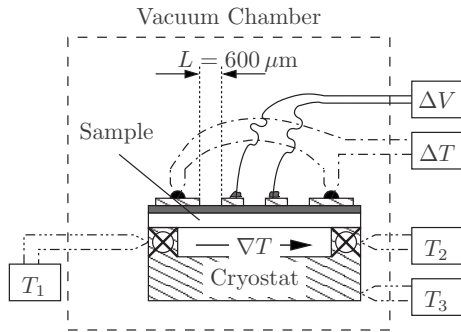
 PHYSICAL REVIEW B **75**, 115338 (2007)


FIG. 1. Schematic diagram of thermoelectric measurement apparatus. The sample was fixed by a Apezion® high-vacuum grease to the copper heating elements to ensure the thermal contact. The thermocouples were cemented with Stycast® on the outer gold pads. The electromotive force ΔV was measured on the inner gold pads. The gold wires were glued with standard colloidal silver on the gold contacts. Thermocouples T_1 , T_2 , and T_3 were used to measure the temperature of the heating element and of the copper mass (cryostat). The cryostat was electrically insulated and normally grounded ensuring $V_G = 0$ V.

rived from the electromotive force ΔV divided by the applied temperature gradient ΔT . To ensure that there were no artifacts due to the experimental setup, the direction of the temperature gradient was reversed and the measurement was repeated. We varied the temperature of the sample holder (Fig. 1) and measured all transport characteristics between 180 and 300 K.

III. RESULTS

A. Field-effect mobility and activation energy

The electrical characteristics of an organic field-effect transistor (OFET) provide insight into the transport mechanisms via the field-effect mobility μ , the activation energy of the mobility \mathcal{E}_μ , and the activation energy of the thin-film conductivity \mathcal{E}_a .

The I - V characteristics of our pentacene thin-film transistors yielded field-effect mobilities in the range of

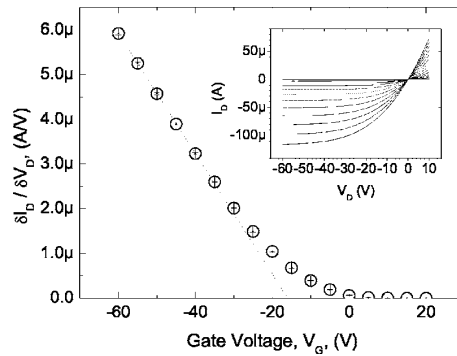


FIG. 2. Linear transconductance characteristics of transistor 9 generated from the linear regime of the I - V data in the inset. The field-effect mobility is $\mu = 0.11$ cm²/V s.

0.1–0.3 cm²/V s as shown in Table I. These mobilities are deduced from the linear region of the I - V characteristics. A typical result is given and analyzed in Fig. 2. The temperature dependence of the mobility is represented in Fig. 3 in the form of an Arrhenius plot. The activation energies \mathcal{E}_a and \mathcal{E}_μ calculated from the slopes of these data, are reported in Table I.

The thin-film conductivities σ were measured on the same substrate (from the same batch) by means of temperature-dependent four-probe technique. The activation energy is then derived from the slope of an Arrhenius plot as shown in Fig. 3. Both the field-effect mobility and the channel conductivity exhibit typical temperature-activated behavior. This suggests that charge transport in organic thin-film transistors occurs via hopping between localized states. The significance of our channel conductivity results is discussed in more detail in Sec. III C.

B. The thermoelectric power

For the thermoelectric experiment, the quantity of interest is the Seebeck coefficient (a), which measures the entropy transferred to the carrier in the channel per unit charge. It is defined as $\Delta V / \Delta T$, where ΔV is the voltage induced by an

TABLE I. The field-effect mobility μ and activation energies of the transistors reported in this work. The transistors differ in thickness and in surface modification of the oxide gate. The left column gives the sample number referred to in this work. The second column specifies the process time and the gas used for plasma surface treatment. In the case of sample 9, the oxide surface was modified by a carboxy-anthracene self-assembled monolayer. The \mathcal{E}_a and \mathcal{E}_μ values represent the activation energies of the four-probe conductivity and the mobility, respectively.

	Surface treatment	Pentacene (nm)	μ (cm ² /V s)	\mathcal{E}_a (meV)	\mathcal{E}_μ (meV)
1	O ₂ 180 s	10	0.22	104	95
2	Ar 300 s	10	0.32	75	31
3	O ₂ 300 s	5	0.33		58
4	O ₂ 300 s	100	0.2	84	
9	O ₂ 120 s COOH-anthracene	10	0.11	161	107

THERMOPOWER MEASUREMENTS ON PENTACENE...

PHYSICAL REVIEW B 75, 115338 (2007)

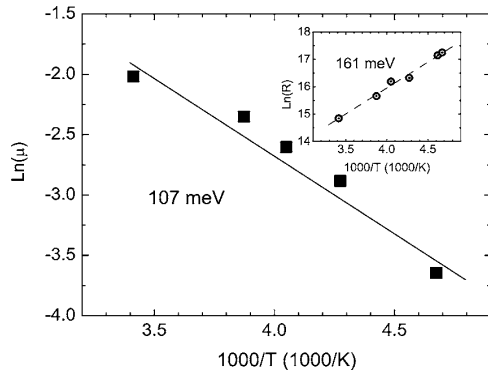


FIG. 3. On transistor 9, the field-effect mobility is activated with the energy $\mathcal{E}_\mu=107$ meV. The inset presents the four-probe measurement of the temperature dependence of the channel conductivity. It is activated with $\mathcal{E}_a=161$ meV. The differences between the Fermi level \mathcal{E}_F and the transport level \mathcal{E}_V is then $\mathcal{E}_F-\mathcal{E}_V=\mathcal{E}_a-\mathcal{E}_\mu=54$ meV.

applied temperature gradient ΔT across the sample. We can neglect the contribution of the contacts to the thermoelectric power because the measured values are 2 orders of magnitude higher than that of gold. Since we measured the electromotive force ΔV in open circuit, no electrical current was able to pass through the thin film. Therefore, the measurement is independent of the geometrical shape of the contacts and of the contact resistance, and grain boundaries do not have a significant influence on the results.

The Seebeck coefficients that we obtained from our devices are presented in Fig. 4. We find surprisingly high values of α ranging from 240 to 500 $\mu\text{V}/\text{K}$ at room temperature, which depend on the nature of the device substrate.

Although the results in Fig. 4 show a strong dependence of the thermoelectric power on the treatment of the oxide surface, we do not observe a dependence on the contact resistance or the morphology of the pentacene layer. Table II gives the measured Seebeck coefficients of pentacene on oxygen plasma activated Si/SiO₂ substrates at room temperature for pentacene layer thicknesses of 5, 10, and

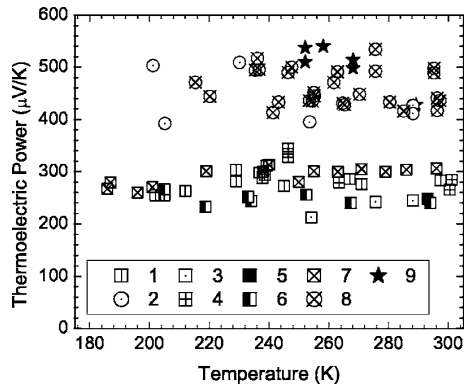


FIG. 4. Seebeck coefficients measured on pentacene films deposited on the different substrates described in Table IV.

TABLE II. Thermopower measurements at room temperature for different sample thicknesses.

Sample	3	6	4
Thickness (nm)	5	10	100
Seebeck coefficient ($\mu\text{V}/\text{K}$)	245	240	249

100 nm. It has been shown that the contact resistance of top-contact pentacene field-effect transistors increases with increasing active layer thickness.⁹ Since we observe little or no dependence of the thermoelectric power on the device thickness, we conclude that our measurements are independent of the contact resistance.

The thermoelectric power is also independent of the morphology of the pentacene surface prior to gold contact deposition. Figure 5 shows atomic force microscopy images of the pentacene surface in the device channel for various film thicknesses. The pentacene films shown in panels (a), (b), and (c) were evaporated on top of Si/SiO₂ substrates treated with oxygen plasma and are 5, 10, and 100 nm thick, respectively. Panel (d) shows a 10-nm-thick pentacene layer on top of a Si/SiO₂/Al₂O₃ substrate. The substrate was treated with oxygen plasma and then modified by a COOH-anthracene SAM. As the film thickness increases, growth is less homogeneous and islands form. However, given the lack of thickness dependence we observe in the Seebeck coefficient (Table II), these changes in morphology do not affect the thermoelectric power. This conclusion and the lack of observed contact resistance are consistent with previous results that show that charge transport occurs in the first few molecular monolayers adjacent to the gate dielectric.^{5,9} The image force, the Fröhlich polaron,⁵ the applied external field,

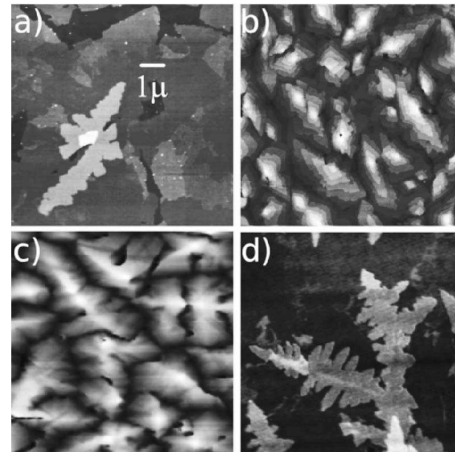


FIG. 5. The topography of the pentacene films with various film thicknesses. Pentacene films on oxygen plasma activated Si/SiO₂ substrates are shown with thicknesses of (a) 5 nm, (b) 10 nm, and (c) 100 nm. In panel (d), the gate dielectric was modified by a SAM (COOH-anthracene) prior to pentacene evaporation. The pentacene layer thickness in panel (d) is 10 nm. All scans have dimensions of $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

VON MÜHLENEN *et al.*

 PHYSICAL REVIEW B **75**, 115338 (2007)

 TABLE III. Dependence of the Seebeck coefficient α ($\mu\text{V}/\text{K}$) on the applied gate bias V_G .

Sample	α ($\mu\text{V}/\text{K}$) at room temperature		
	$V_G = -40$ V	$V_G = 0$ V	$V_G = +30$ V
2		426	406
3	221	245	237

and the extrinsic traps⁹ localize the charge carrier near the gate interface. Charge transport in pentacene OFETs can therefore be treated as a quasi-two-dimensional process.

It is also important to point out that the thermoelectric power does not depend on the gate bias strength. We measured the thermoelectric power of an argon plasma treated (transistor 2) and an oxygen plasma treated device (transistor 3) while applying a gate potential. The obtained Seebeck coefficients reported in Table III and Fig. 6 do not exhibit a significant dependence on the applied gate potential. This confirms that the Seebeck coefficient in our devices is essentially a single carrier property.¹¹ This is true in general except in the case of highly correlated electron systems, where it may depend slightly on the carrier density.¹²

C. Discussion

We shall now examine the factors that contribute to such high values of α .

Following Emin,¹³ we recall that the main contributions to the Seebeck coefficient may be written as the sum of a formation contribution α_f and a migration contribution α_m ,

$$\alpha = \alpha_f + \alpha_m. \quad (1)$$

Here, $q\alpha_f$ is the change in the system's entropy induced by adding a charge carrier and is independent of the mechanism by which a carrier is transported through a material. On the other hand, α_m comes from the entropy change associated with the net energy transferred in moving a carrier. This contribution, which depends on the charge transport mechanism,

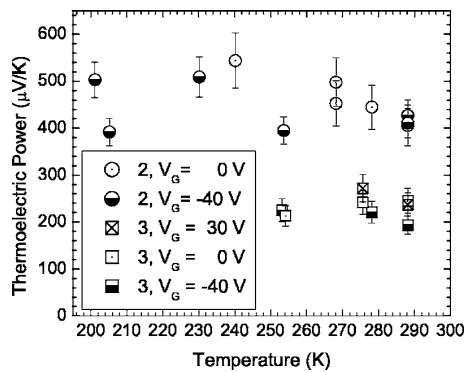


FIG. 6. The Seebeck coefficient as a function of temperature T and applied gate voltage V_G . Transistor 2 was treated with argon plasma and transistor 3 was treated with oxygen plasma.

was calculated by Emin¹⁴ for the case of hopping transport in disordered systems. In our case, α_m is small when compared to α_f . This is because of the nearly equal probability for upwards hops (involving energy gain) and downwards hops (involving energy loss) along the carrier hopping trajectory, leading to very small values of α_m of the order of a few tens of $\mu\text{V}/\text{K}$.^{14,15} If we assume further that spin contributions can also be neglected because carrier formation in organic semiconductors does not imply spin reorganizations, we are finally left with two contributions that we can write as

$$\alpha \approx \alpha_f = \frac{1}{q}(\Delta S_{\text{mixing}} + \Delta S_{\text{vibration}}). \quad (2)$$

The configuration entropy ΔS_{mixing} reflects the changes in the distribution of the carriers between the electronic states. The vibrational entropy $\Delta S_{\text{vibration}}$ emanates from the modification of the vibrational modes due to lattice softening or hardening induced by the presence of a charge carrier.

For nondegenerate hole systems, ΔS_{mixing} is well known^{16,11} and can be approximated by

$$\Delta S_{\text{mixing}} = \left\langle \frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}}{T} \right\rangle \approx \frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_V}{T}, \quad (3)$$

where \mathcal{E}_F represents the position of the Fermi level, \mathcal{E} is the hole energy, and \mathcal{E}_V is the transport energy. The angular brackets correspond to thermal average over all the electronic states which contribute to conduction. We can estimate the value of ΔS_{mixing} by extracting $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_F - \mathcal{E}_V$ from four-probe measurement of the temperature dependence of the channel conductivity. A typical result is shown in Fig. 3. The quasi-two-dimensional channel conductivity portrays an activated behavior arising from the thermal excitation of the charge carrier from the transport energy to the Fermi level and from carrier hopping between localized states. We modeled this previously⁹ as

$$\sigma = |e|p_0 \exp\left\{\frac{-\Delta\mathcal{E}}{k_B T}\right\} \mu_0 \exp\left\{\frac{-\mathcal{E}_\mu}{k_B T}\right\} = |e|p_0 \mu_0 \exp\left\{\frac{-\mathcal{E}_a}{k_B T}\right\}, \quad (4)$$

where $\mathcal{E}_a = \Delta\mathcal{E} + \mathcal{E}_\mu$ and \mathcal{E}_μ is the activation energy associated with the field-dependent mobility.

From this analysis, we determine the vibrational contribution to the measured Seebeck coefficients shown in Fig. 7 as $\alpha_{\text{vibrational}} = \alpha - \alpha_{\text{mixing}}$. Table IV summarizes the results of our analysis. As displayed in Fig. 8, we find an unusually large vibrational contribution to α of about $265 \pm 40 \mu\text{V}/\text{K}$ that is independent of the type of gate dielectric and the different surface treatments performed on the substrates.

IV. MODEL

We now present a model calculation that accounts for this very large intrinsic value of $\alpha_{\text{vibrational}}$ in OTFTs.

When phonons with energies lower than $k_B T$ are involved, the vibrational entropy (which, in fact, corresponds to the specific heat) follows the law of Dulong and Petit. It leads to a temperature-independent contribution¹⁷ given by

THERMOPOWER MEASUREMENTS ON PENTACENE...

PHYSICAL REVIEW B 75, 115338 (2007)

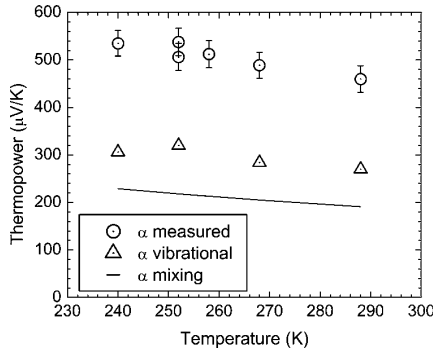


FIG. 7. The temperature dependence of the mixing and vibrational contributions to the Seebeck coefficient for sample 9.

$$\Delta S_{\text{vibration}} = k_B \left[\sum_j N_j \left| \frac{\Delta \nu}{\nu} \right|_j \right], \quad (5)$$

where N_j represents the number of softened (or hardened) modes and ν_j their frequency.

Equation (5) relates the thermopower vibrational contribution to the local changes in the phonon frequencies induced by a charge. This contribution is exceptionally large for the highly polarizable organic molecular semiconductors⁴ as the nature of the chemical bonding is changed by the presence of a charge carrier from pure van der Waals to charge-dipole interaction. More precisely, if the carrier is localized on a molecule, the potential energy in which the adjacent molecules move is the sum of the potential energy arising from direct interactions between neutral molecules

TABLE IV. Summary of the measured thermoelectric power upon different substrate and surface treatments. The contributions to the Seebeck coefficient are given in the second part of the table.

	Substrate	Surface treatment	Pentacene (nm)	α ($\mu\text{V}/\text{K}$)
1	Si/SiO ₂	O ₂ 180 s	10	280
2	Si/SiO ₂	Ar 300 s	10	426
3	Si/SiO ₂	O ₂ 300 s	5	245
4	Si/SiO ₂	O ₂ 300 s	100	249
5	Al ₂ O ₃	O ₂ 15 s	10	284
6	Al ₂ O ₃	O ₂ 180 s	10	240
7	Al ₂ O ₃	O ₂ 600 s	10	306
8	Al ₂ O ₃	Ar 300 s	10	429
9	Si/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	O ₂ 120 s	10	454
		COOH-anthracene		
	\mathcal{E}_μ (meV)	$\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_V$ ^a	α_{mixing} ($\mu\text{V}/\text{K}$)	$\alpha_{\text{vibrational}}$ ($\mu\text{V}/\text{K}$)
1	95	9	32	248
2	31	44	152	274
9	107	54	184	270

^aAt 300 K.

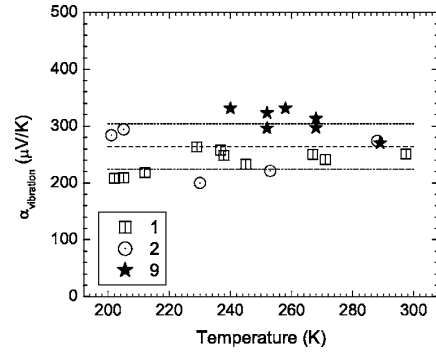


FIG. 8. The contribution to the Seebeck coefficient due to interaction of the charge carrier with its surrounding phonons is about $265 \pm 40 \mu\text{V}/\text{K}$ and independent of the nature and the kind of surface treatment.

and the carrier electronic energy, itself a function of the molecule positions \vec{r}_i . It is given by

$$\mathcal{E}_p(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_i q \frac{\vec{r}_i \cdot \vec{d}_i}{4\pi\epsilon_0 r_i^3}, \quad (6)$$

where \vec{d}_i is the dipole induced on the i th molecule by the carrier at the origin.⁴ Their contribution to the polarization energy $\mathcal{E}_p(\vec{r}_i)$ decreases as the fourth power of their distance from the carrier. Then, we evaluate the local change in the phonon frequencies in the spirit of a pair-potential model. We start with a Lennard-Jones potential and a van der Waals attractive potential for a pair of neutral molecules and we add the contribution of the carrier electronic energy,⁴

$$\mathcal{V}(r) = \frac{-M\omega^2 r_0^2}{72} \left[2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] - \frac{\gamma}{2} \frac{q^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_0^4} \left(\frac{r_0}{r} \right)^4, \quad (7)$$

where M is the reduced mass of the molecule, r_0 the equilibrium distance between neutral molecules, γ the electronic polarizability of the molecule, and q the charge of the carrier. The shift in the carrier equilibrium position from $r=r_0$ to $r=r_0^*$ is obtained from the solution of $(\partial\mathcal{V}/\partial r)_{r=r_0^*}=0$. The result is

$$\frac{r_0}{r_0^*} = \left[1 + \frac{12\gamma q^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_0^4} \frac{1}{M\omega^2 r_0^2} \right]^{1/6}. \quad (8)$$

The stiffness parameter is modified from $k=M\omega^2$ to $k^*=k+\delta k=(\partial^2\mathcal{V}/\partial r^2)_{r=r_0^*}$, and we find

$$k^* = M\omega^2 \left[1 + \frac{32\gamma q^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_0^4} \frac{1}{M\omega^2 r_0^2} \right]. \quad (9)$$

For a pair of pentacene molecules, these parameters are estimated as follows: $\gamma/4\pi\epsilon_0=40 \text{ \AA}^3$, $r_0=5 \text{ \AA}$, $M=23 \times 10^{-26} \text{ kg}$, and $\omega=2\pi\nu \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$, so that $\delta\nu/\nu=(1/2) \times (\delta k/k)=0.32$. Since the frequency hardening is proportional to r_0^{-6} , the strongest contribution to the thermopower comes from the four next-nearest neighbors of the ionized

VON MÜHLENEN *et al.*PHYSICAL REVIEW B **75**, 115338 (2007)

molecule in the pentacene crystal. In our case, by considering two optical modes in the plane, the estimated thermopower is

$$\alpha_{\text{vibration}} \sim 8 \frac{k_B \Delta\nu}{q \nu} \approx 220 \mu\text{V/K}. \quad (10)$$

This calculated value agrees remarkably well with the measured values reported in Fig. 8.

V. CONCLUSION

The above results strongly support the conclusion that an electronic polaron is formed in the quasi-two-dimensional channel of organic field-effect transistors. In the pentacene thin films presented here, the charge carriers are localized due to the presence of interfacial disorder. Thus, the electronic polaron is quasi static.

In high mobility transistors based on pentacene single crystals,^{6,18} the electronic polaron is delocalized as Bloch waves.⁴ As further corroboration of our results, we predict the vibrational entropy to be weaker in single crystals than in thin films. Understanding the dynamics of the electronic polaron motion can lead to quantitative assessment of the observed charge transport in organic molecular semiconductors and the optimization of the performance of optoelectronic devices based on them. We have recently proposed a theory to predict the mobility of this electronic polaron.¹⁹

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank our colleagues, M. Castellani for scientific support, M. Longchamp and C. Amendola for technical help, S. J. Konezny and D. B. Romero for scientific discussions, and the Swiss National Science Foundation for financial support (Project No. 200020-113254).

*Permanent address: Centre de Physique Théorique, École Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France.

†Author to whom correspondence should be addressed. Electronic address: libero.zuppiroli@epfl.ch

¹E. A. Silinsh and V. Čápek, *Organic Molecular Crystals: Interaction, Localization, and Transport Phenomena* (AIP, New York, 1994).

²F. Faupel, C. Dimitrakopoulos, A. Kahn, and C. Wöll, *J. Mater. Res.* **19**, 1887 (2004).

³A. Troisi and G. Orlandi, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086601 (2006).

⁴M.-N. Bussac, J.-D. Picon, and L. Zuppiroli, *Europhys. Lett.* **66**, 392 (2004).

⁵H. Houili, J.-D. Picon, L. Zuppiroli, and M.-N. Bussac, *J. Appl. Phys.* **100**, 023702 (2006).

⁶A. F. Stassen, R. W. I. de Boer, N. N. Iosad, and A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3899 (2004).

⁷J. Veres, S. Ogier, S. Leeming, D. Cupertino, and S. Mohialdin Khaffaf, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 199 (2003).

⁸S. Pratontep, M. Brinkmann, F. Nüesch, and L. Zuppiroli, *Phys.*

Rev. B **69**, 165201 (2004).

⁹M. Daraktchiev, A. von Mühlénen, F. Nüesch, M. Schaer, M. Brinkmann, M.-N. Bussac, and L. Zuppiroli, *New J. Phys.* **7**, 133 (2005).

¹⁰F. Nüesch, M. Carrara, and L. Zuppiroli, *Langmuir* **19**, 4871 (2003).

¹¹H. Fritzsche, *Solid State Commun.* **9**, 1813 (1971).

¹²P. M. Chaikin and G. Beni, *Phys. Rev. B* **13**, 647 (1976).

¹³D. Emin, *Phys. Rev. B* **59**, 6205 (1999).

¹⁴D. Emin, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 882 (1975).

¹⁵H. Overhof, *Phys. Status Solidi B* **67**, 709 (1975).

¹⁶R. R. Heikes and R. W. Ure, Jr., *Thermoelectricity: Science and Engineering* (Interscience, New York, 1961), Chap. 4.

¹⁷T. L. Aselage, D. Emin, and S. S. McCreedy, *Phys. Rev. B* **64**, 054302 (2001).

¹⁸V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086602 (2001).

¹⁹J.-D. Picon, M.-N. Bussac, and L. Zuppiroli (unpublished).

Chapitre 5

Conclusion

Lors de ce travail de thèse expérimentale, nous avons cherché à fabriquer des transistors en couche mince de pentacène dans des conditions idéales et à étudier leurs propriétés afin de dégager les paramètres qui ont une forte influence sur le transport de charge dans de tels dispositifs.

Nous avons montré que le transport, qui se fait grâce à la formation du canal conducteur par l'effet de champ, n'a pas lieu dans le volume du film de pentacène mais à l'interface avec le diélectrique de grille et que le canal s'étend sur les premières couches moléculaires adjacentes au diélectrique de la grille.^[81]

Cette conclusion est un désagrément car elle implique que le porteur de charge dans le canal du transistor ne subit pas la même configuration électronique quand le diélectrique est changé. Nous savons que la surface des oxydes comme SiO_2 et Al_2O_3 , qui font office de diélectrique de grille, sont remplies par des défauts électroactifs,^[81,82] susceptibles d'interagir avec le pentacène déposé au-dessus. En effet, nous avons pu mettre en évidence les réactions de transfert de charge depuis le pentacène vers des centres de recombinaison situés à la surface du diélectrique donnant lieu à une densité de charges résiduelles, p_{res} . Il ne faut de plus pas croire, que les diélectriques organiques sont exempts de pièges. Podzorov *et al.* ont montré que des diélectriques en parylène offrent aussi suffisamment de pièges pour changer

les caractéristiques courant - tension d'un transistor construit à partir d'un monocristal moléculaire.^[54,87]

Nous avons varié la densité des charges résiduelles de quatre ordres de grandeur en modifiant la surface de l'oxyde de grille par des différents traitements plasma suivis ou non par le greffage d'une couche moléculaire. Les caractéristiques électriques du transistor organique sont affectées par l'altération de la structure électronique. Lorsque la densité de porteurs résiduels est grande, le niveau de Fermi est ramené à une dizaine de millielectron volts près du bord de la bande de conduction. Par contre, le niveau de Fermi est repoussé de plus de 100 meV dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque la densité de charges résiduelles est très faible. La qualité des contacts en or de drain et de source dépend aussi de l'écrantage par les porteurs résiduels. La résistance de contact varie de quelques kohms ($k\Omega$) dans le cas des transistors présentant une grande densité de charges résiduelles, jusqu'à plusieurs Mohms ($M\Omega$) dans le cas contraire.

Il n'est pas surprenant que la conductivité du film, qui est activée tout comme la mobilité apparente, dépende de la densité de charges résiduelles. Plus la densité de charges résiduelles est grande, plus le film de pentacène devient conducteur. La mobilité apparente présente deux régimes. Pour les films de pentacène dopé, elle augmente lorsque la densité de porteurs résiduels augmente. En revanche, pour les films non-dopés, elle augmente lorsque la densité de porteurs résiduels diminue.

À part les pièges à l'interface entre le pentacène et le diélectrique de grille, nous n'avons pas pu démontrer que des défauts structuraux comme les joints de grains ont un effet mesurable dans nos dispositifs. Comme le suggère la théorie,^[46] il s'avère donc que c'est presque exclusivement l'interface avec le diélectrique qui détermine les caractéristiques du transistor organique à film mince.

Un aspect important à souligner est l'environnement du porteur de charge se situant dans le canal conducteur. Nous avons montré par la mesure du coefficient de Seebeck que la charge s'habille d'un nuage de polarisation, indépendant de toutes les modifications que nous avons apportées à cette interface déterminante.^[85]

Deux résultats importants sont apportés par ce travail. Nous avons tout d'abord montré que le mécanisme de fond à l'origine du transport de charge est le *hopping*. Nous avons vu que le porteur entraîne avec lui un nuage de polarisation, le polaron coulombien, confirmant ainsi les travaux théoriques^[42,46] du laboratoire ; le LOMM.

Pour viser une application technique du transistor en couche mince de pentacène, un problème difficile à résoudre est celui lié à la variation de la tension du seuil V_T .

Nous avons montré que ce seuil dépend fortement de la densité de charges résiduelles provenant des centres de recombinaison à la surface de l'oxyde de grille et qu'il doit plutôt être attribué à des couches dipolaires quand p_{res} est faible. Même la modification de surface par une couche moléculaire de carboxy anthracène n'empêche pas le transfert de charge et à stabiliser V_T à des valeurs raisonnables. Il faudra chercher une réponse à cette difficulté par la mise en œuvre d'autres modifications de surface ou bien par l'utilisation d'un autre diélectrique.

Annexe A

Référence des échantillons

Tableau A.1: Conditions de formation des différents plasmas destinés à traiter la surface de l'oxyde de grille pour les échantillons de cette étude.

Traitement Plasma	Gaz	Pression résiduelle (mbar)	Puissance nette (W)	Tension de bias (V)	Durée du plasma (min)	Couleur du plasma
A	O ₂	0.1	6	-31	5	jaune / gris
B	O ₂	0.1	10	-51	5	jaune / gris
C	O ₂	0.1	10	-70	3	jaune / gris
D	Ar	0.1	10	-55	5	bleu / violet
E*	O ₂	0.1	10	-70	2	jaune / gris
F*	Ar	0.1	10	-55	2	bleu / violet
G*	N ₂ H ₂	0.1	10	-64	2	orange / rouge

* Conditions de plasma utilisées avant la modification du diélectrique de la grille par une couche mono-moléculaire.

A.1 Échantillon «a»

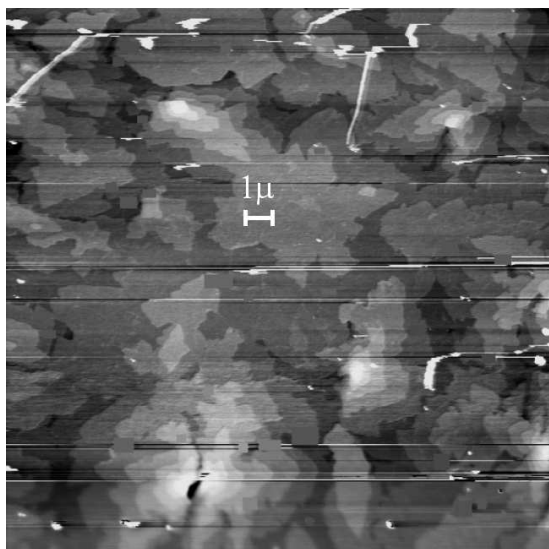


Figure A.1: Topographie, enregistrée pour une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

Échantillon	031128c
Substrat	SiO_2
Traitement	pas de traitement
Épaisseur du film (nm)	10
κ (nm/min)	0.13
T_s ($^\circ\text{C}$)	65
μ_{app} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.004
V_T (V)	-11.8
$\mu_{\text{app,sat}}$ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.005
σ_{2D} ($\text{S}\square$)	$1.39 \times 10^{-9*}$
p_{res} (cm^{-2})	2.11×10^{12}
R_{film} (Ω)	7.42×10^9
R_{cont} (Ω)	
ε_a (meV)	
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	
α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.2: Spécifications

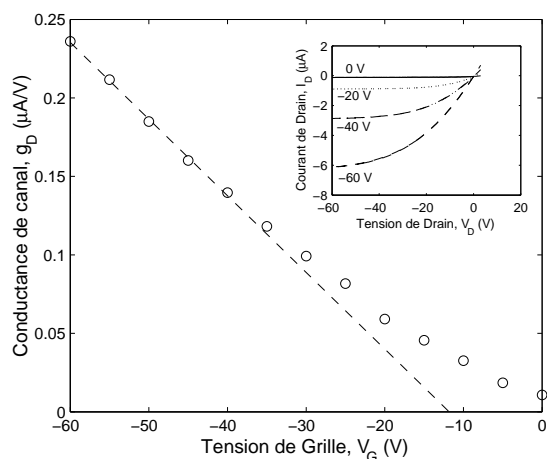


Figure A.2: Caractéristiques courant-tension et transconductance

* Estimée à partir de la conductance du canal. Il n'y pas eu une mesure à quatre points

A.2 Échantillon «b»

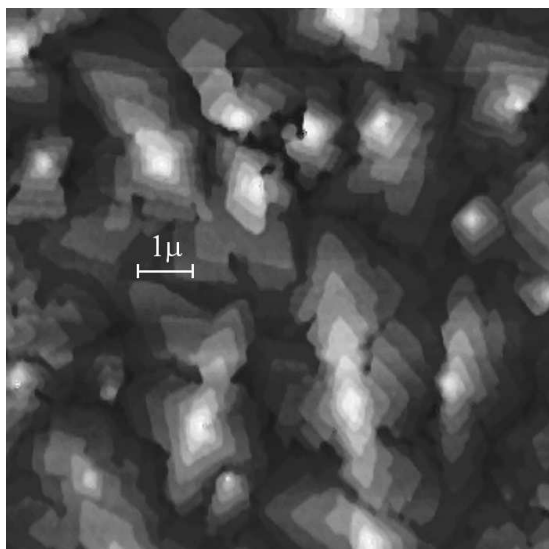


Figure A.3: Topographie, enregistrée pour une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

Échantillon	031031a
Substrat	SiO ₂
Traitement	A
Épaisseur du film (nm)	10
T_s (°C)	65
μ_{app} (cm ² /V.s)	0.08
V_T (V)	-11.0
$\mu_{\text{app,sat}}$ (cm ² /V.s)	0.08
σ_{2D} (S□)	4.55×10^{-8}
p_{res} (cm ⁻²)	3.55×10^{12}
R_{film} (Ω)	2.20×10^6
R_{cont} (Ω)	2.14×10^6
ε_a (meV)	67
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	
α (μV/K)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.3:

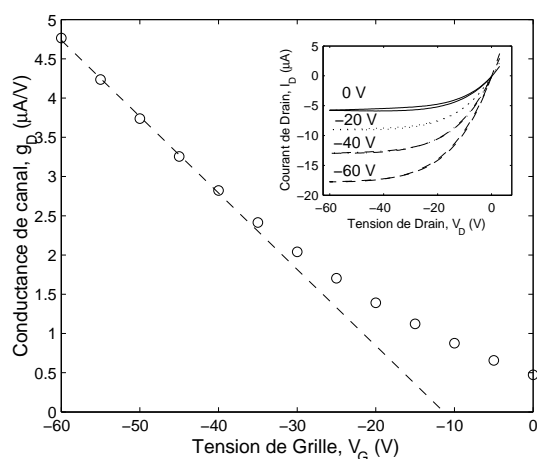


Figure A.4: Caractéristiques courant-tension et transconductance

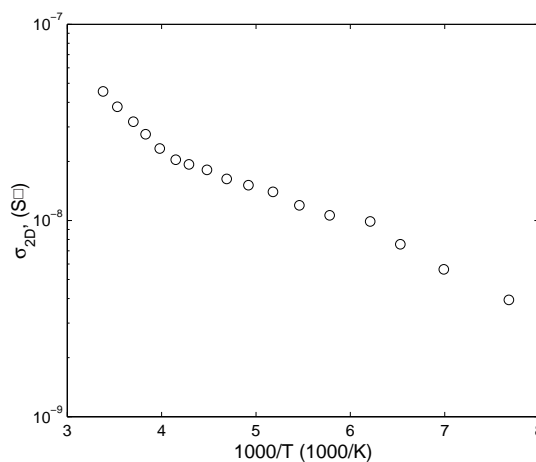


Figure A.5: Mesure à quatre contacts

A.3 Échantillon «c»

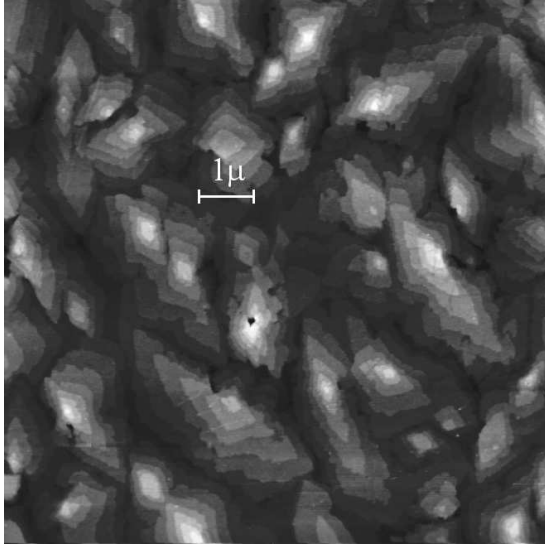


Figure A.6: Topographie, enregistrée pour une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

Échantillon	050714
Substrat	SiO ₂
Traitement	C
Épaisseur du film (nm)	10
T_s (°C)	55
μ_{app} (cm ² /V.s)	0.22
V_T (V)	+49.7
$\mu_{\text{app,sat}}$ (cm ² /V.s)	0.10
σ_{2D} (S□)	4.18×10^{-7}
p_{res} (cm ⁻²)	1.19×10^{13}
R_{film} (Ω)	2.39×10^5
R_{cont} (Ω)	1.52×10^5
ε_a (meV)	104
ε_μ (meV)	94.5
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	112
α (µV/K)	280 ± 30
$\Delta\varepsilon$ (meV)	5

Tableau A.4:

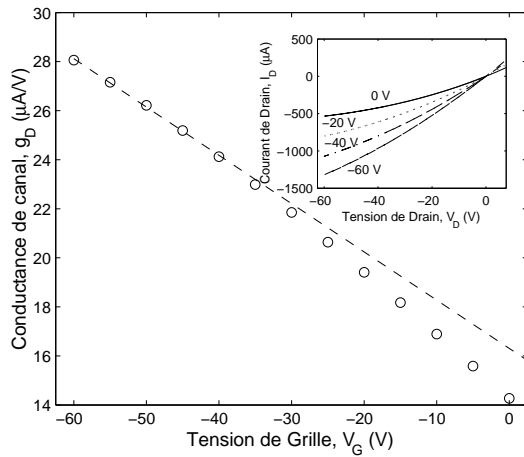


Figure A.7: Caractéristiques courant-tension et transconductance

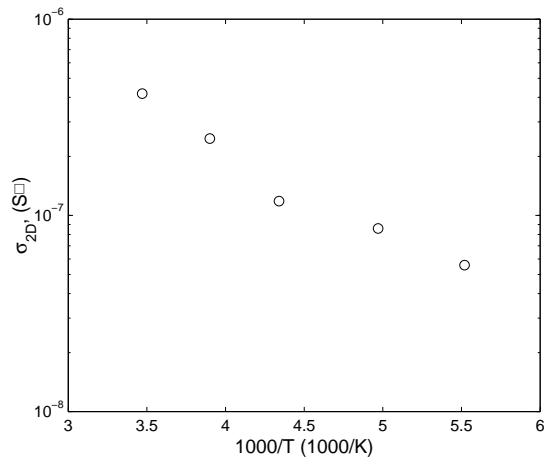


Figure A.8: Mesure à quatre contacts

A.4 Échantillon «d»

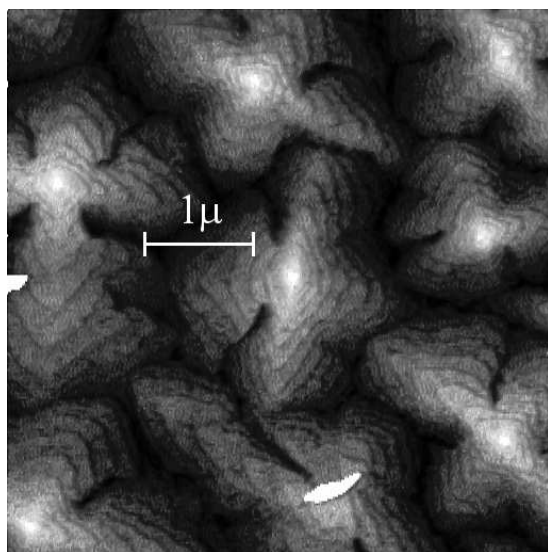


Figure A.9: Topographie, enregistrée pour une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

Échantillon	040119
Substrat	SiO ₂
Traitement	A
Épaisseur du film (nm)	10
κ (nm/min)	2.27
T_s (°C)	65
μ_{app} (cm ² /V.s)	0.15
V_T (V)	-15.9
$\mu_{\text{app,sat}}$ (cm ² /V.s)	0.12
σ_{2D} (S□)	1.92×10^{-7}
p_{res} (cm ⁻²)	8.00×10^{12}
R_{film} (Ω)	5.21×10^5
R_{cont} (Ω)	82
ε_a (meV)	
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	
α (μV/K)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.5: Caractéristiques courant-tension et transconductance

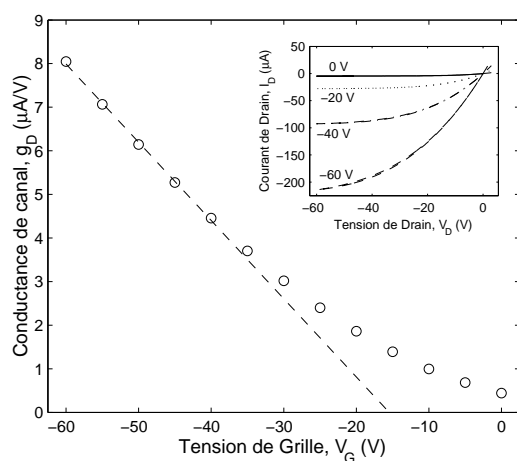


Figure A.10: Mesure à quatre contacts

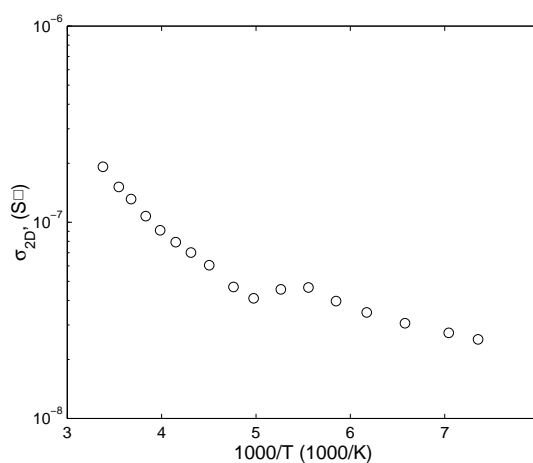


Figure A.11:

A.5 Échantillon «e»

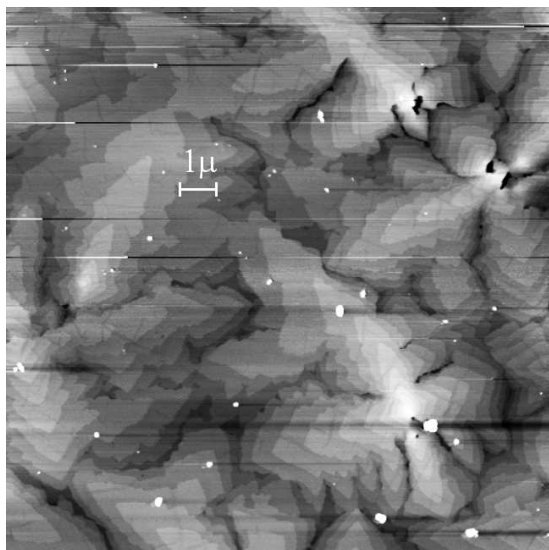


Figure A.12: Topographie, enregistrée pour une surface de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

Échantillon	050412
Substrat	SiO ₂
Traitement	B
Épaisseur du film (nm)	10
κ (nm/min)	0.13
T_s (°C)	65
μ_{app} (cm ² /V.s)	0.19
V_T (V)	+29.3
$\mu_{\text{app,sat}}$ (cm ² /V.s)	0.14
σ_{2D} (S□)	3.05×10^{-7}
p_{res} (cm ⁻²)	1.00×10^{13}
R_{film} (Ω)	3.28×10^5
R_{cont} (Ω)	2.11×10^5
ε_a (meV)	97
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	97
α (μV/K)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.6:

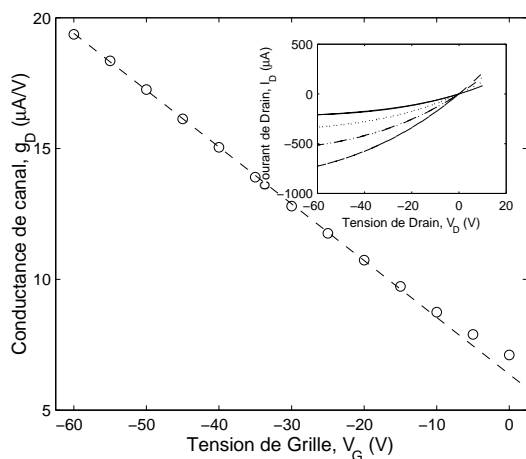


Figure A.13: Caractéristiques courant-tension et transconductance

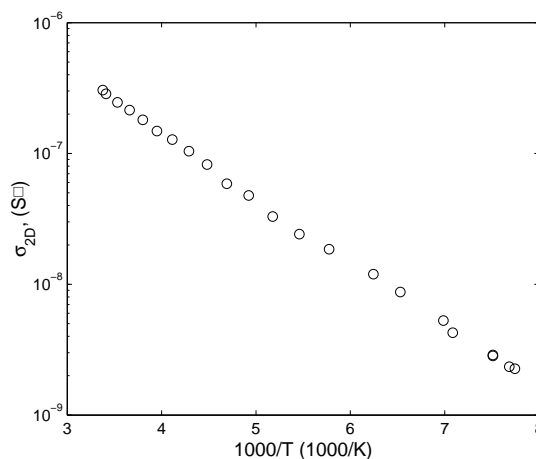


Figure A.14: Mesure à quatre contacts

A.6 Échantillon «f»

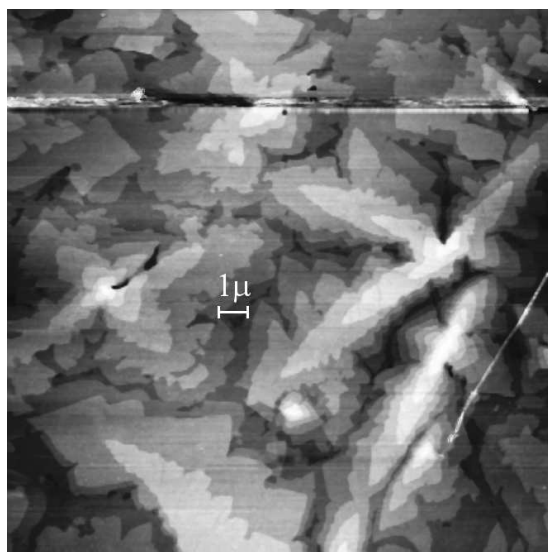


Figure A.15: Topographie, enregistrée pour une surface de $19 \times 19 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

Échantillon	050715
Substrat	SiO ₂
Traitement	D
Épaisseur du film (nm)	10
κ (nm/min)	0.13
T_s (°C)	55
μ_{app} (cm ² /V.s)	0.32
V_T (V)	+47.2
$\mu_{\text{app,sat}}$ (cm ² /V.s)	0.26
σ_{2D} (S□)	5.18×10^{-7}
p_{res} (cm ⁻²)	1.01×10^{13}
R_{film} (Ω)	1.93×10^5
R_{cont} (Ω)	9.48×10^4
ε_a (meV)	75
ε_μ (meV)	31
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	101
α (μV/K)	427 ± 33
$\Delta\varepsilon$ (meV)	49

Tableau A.7: Caractéristiques courant-tension et transconductance

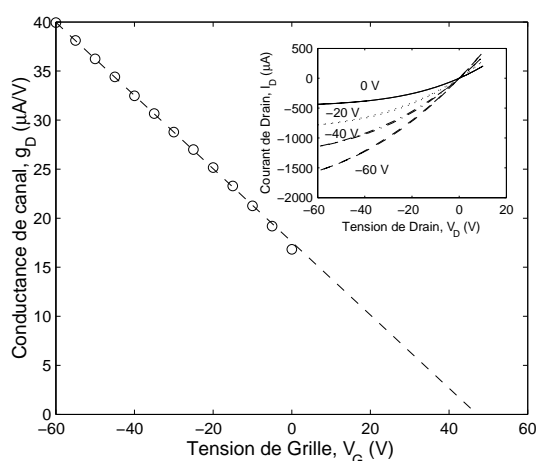


Figure A.16:

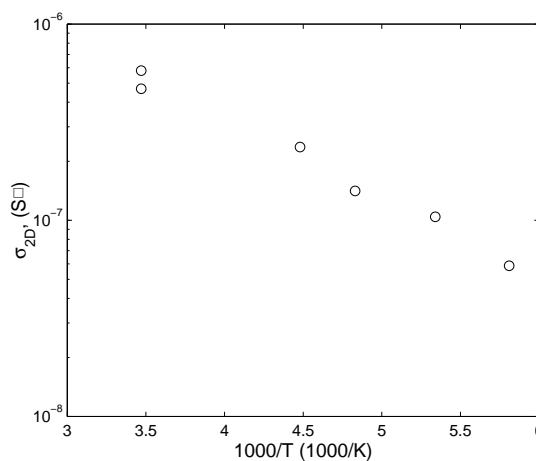


Figure A.17: Mesure à quatre contacts

A.7 Échantillon «g»

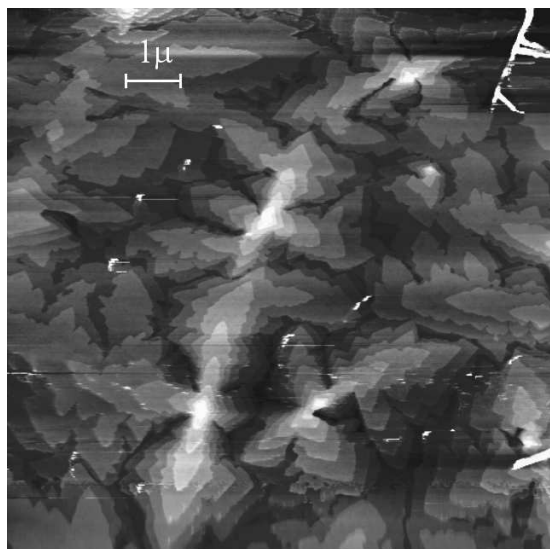


Figure A.18: Topographie, enregistrée pour une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

Échantillon	060201
Substrat	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Traitement	E
Couche moléculaire	COOH-anthracène
Épaisseur du film (nm)	10
κ (nm/min)	0.13
T_s ($^\circ\text{C}$)	55
μ_{app} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.17
V_T (V)	-17.7
$\mu_{\text{app,sat}}$ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.12
σ_{2D} ($\text{S}\square$)	3.57×10^{-8}
p_{res} (cm^{-2})	1.31×10^{12}
R_{film} (Ω)	2.80×10^6
R_{cont} (Ω)	2.44×10^6
ε_a (meV)	161
ε_μ (meV)	107
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	121
α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	454 ± 54
$\Delta\varepsilon$ (meV)	57

Tableau A.8: Caractéristiques courant-tension et transconductance

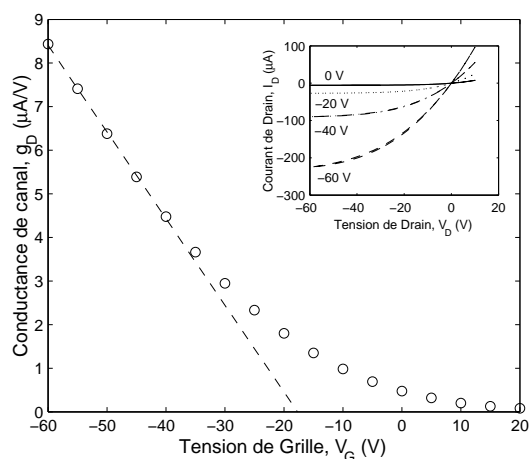


Figure A.19:

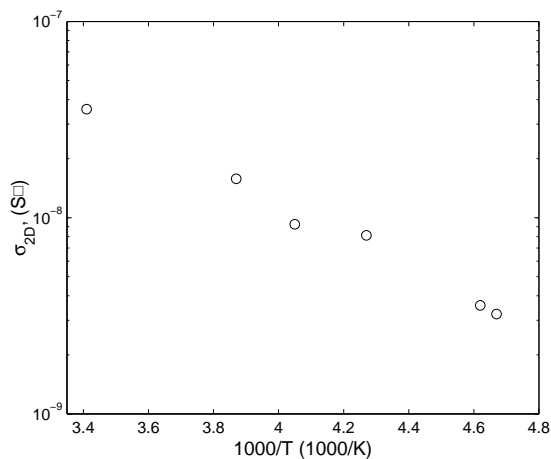


Figure A.20: Mesure à quatre contacts

A.8 Échantillon «h»

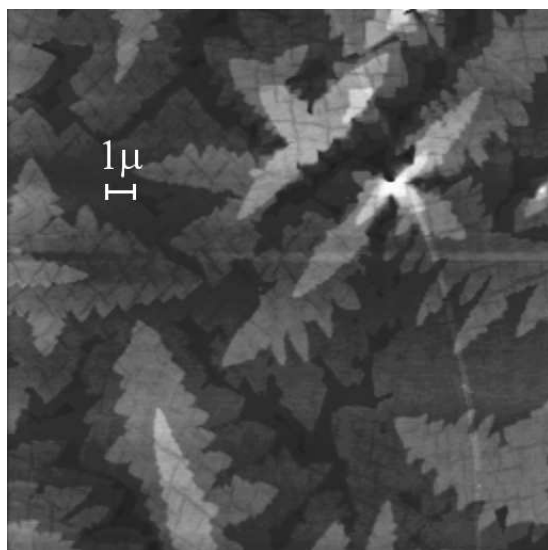


Figure A.21: Topographie, enregistrée pour une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

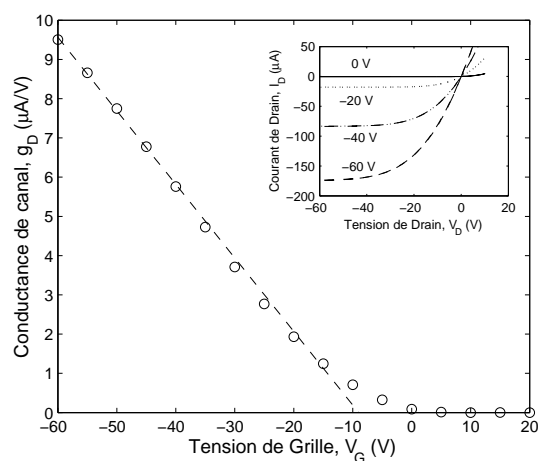


Figure A.22:

Échantillon	060315
Substrat	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Traitement	F
Couche moléculaire	COOH-anthracène
Épaisseur du film (nm)	10
κ (nm/min)	0.13
T_s ($^\circ\text{C}$)	55
μ_{app} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.11
V_T (V)	-15
$\mu_{\text{app,sat}}$ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.12
σ_{2D} ($\text{S}\square$)	1.63×10^{-8}
p_{res} (cm^{-2})	9.26×10^{11}
R_{film} (Ω)	6.14×10^6
R_{cont} (Ω)	4.95×10^6
ε_a (meV)	263
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	242
α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	801 ± 90
$\Delta\varepsilon$ (meV)	161

Tableau A.9: Caractéristiques courant-tension et transconductance

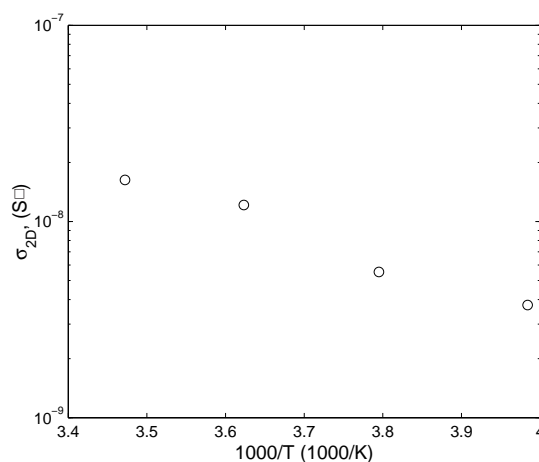


Figure A.23: Mesure à quatre contacts

A.9 Échantillon «i»

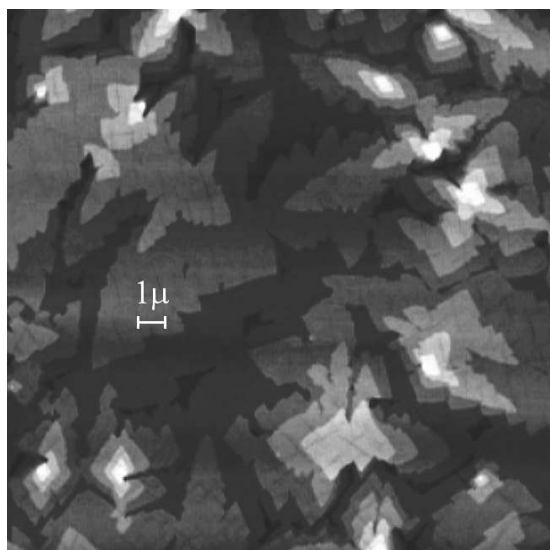


Figure A.24: Topographie, enregistrée pour une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

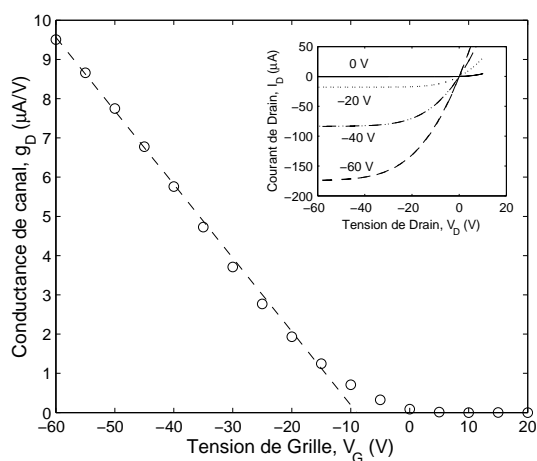


Figure A.25:

Échantillon	060327a
Substrat	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Traitement	G
Couche moléculaire	COOH-anthracène
Épaisseur du film (nm)	10
κ (nm/min)	0.13
T_s ($^\circ\text{C}$)	55
μ_{app} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.16
V_T (V)	-9
$\mu_{\text{app,sat}}$ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.22
σ_{2D} ($\text{S}\square$)	1.33×10^{-9}
p_{res} (cm^{-2})	7.15×10^{10}
R_{film} (Ω)	5.46×10^7
R_{cont} (Ω)	1.17×10^7
ε_a (meV)	283
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	
α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.10: Caractéristiques courant-tension et transconductance

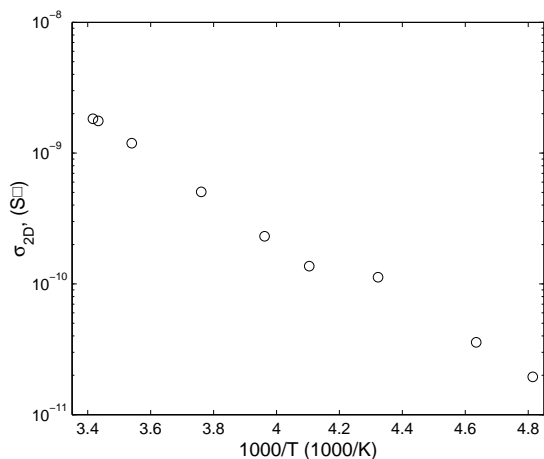


Figure A.26: Mesure à quatre contacts

A.10 Échantillon «j»

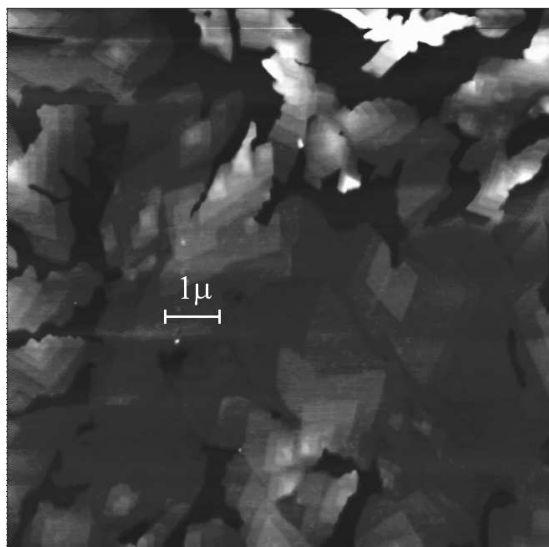


Figure A.27: Topographie, enregistrée pour une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

Échantillon	041103
Substrat	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Traitement	E
Couche moléculaire	Ba-C10
Épaisseur du film (nm)	10
κ (nm/min)	0.13
T_s ($^\circ\text{C}$)	65
μ_{app} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.35
V_T (V)	-9
$\mu_{\text{app,sat}}$ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.43
σ_{2D} ($\text{S}\square$)	7.87×10^{-9}
p_{res} (cm^{-2})	1.14×10^{11}
R_{film} (Ω)	1.27×10^7
R_{cont} (Ω)	1.68×10^7
ε_a (meV)	306
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	
α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.11: Caractéristiques courant-tension et transconductance

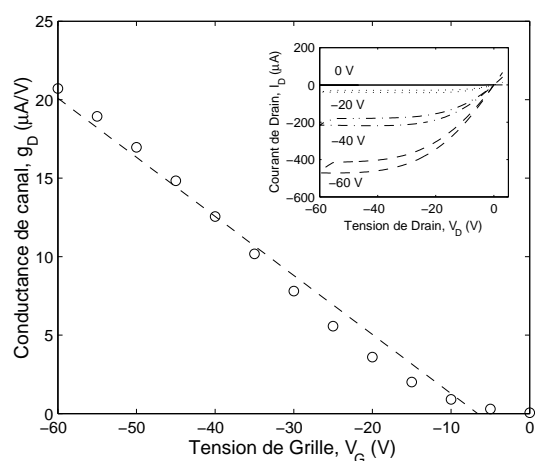


Figure A.28:

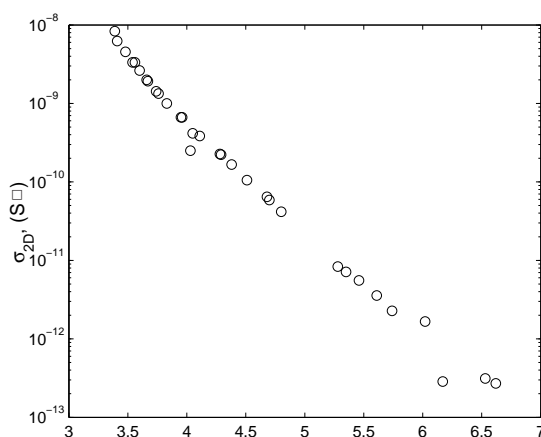


Figure A.29: Mesure à quatre contacts

A.11 Échantillon «k»

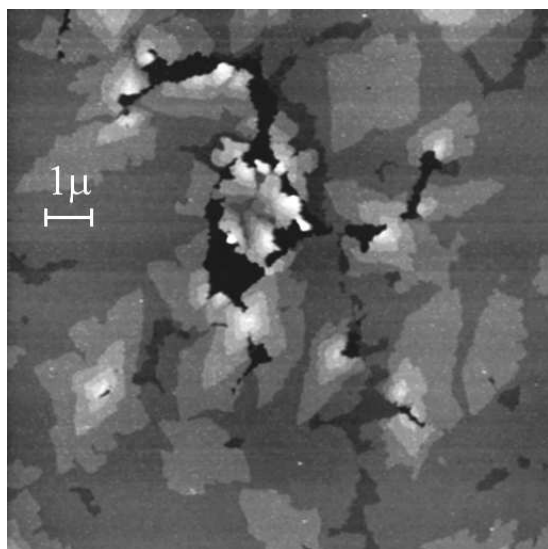


Figure A.30: Topographie, enregistrée pour une surface de $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

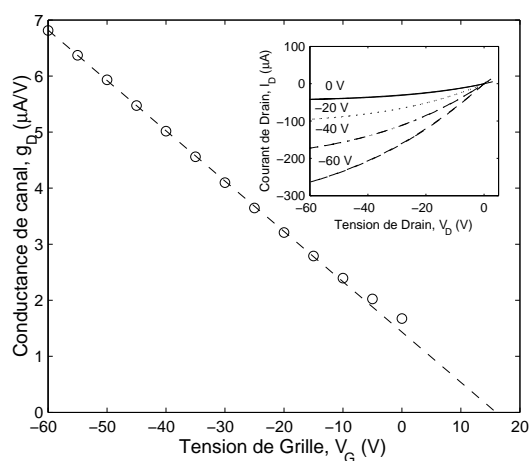


Figure A.31:

Échantillon	031030b
Substrat	SiO ₂
Traitement	A
Épaisseur du film (nm)	5
κ (nm/min)	0.13
T_s (°C)	65
μ_{app} (cm ² /V.s)	0.08
V_T (V)	+16
$\mu_{\text{app,sat}}$ (cm ² /V.s)	0.06
σ_{2D} (S□)	2.86×10^{-8}
p_{res} (cm ⁻²)	2.32×10^{12}
R_{film} (Ω)	3.50×10^6
R_{cont} (Ω)	5.97×10^5
ε_a (meV)	59
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	
α (μV/K)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.12: Caractéristiques courant-tension et transconductance

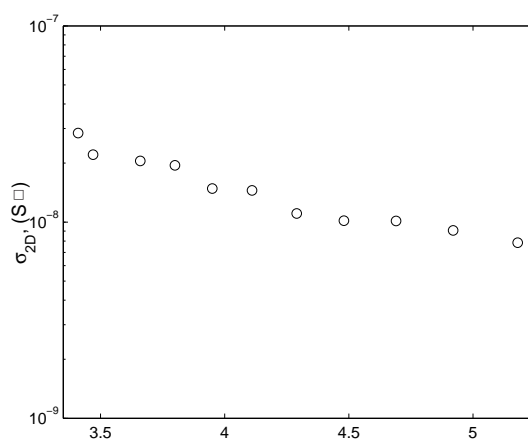


Figure A.32: Mesure à quatre contacts

A.12 Échantillon «I»

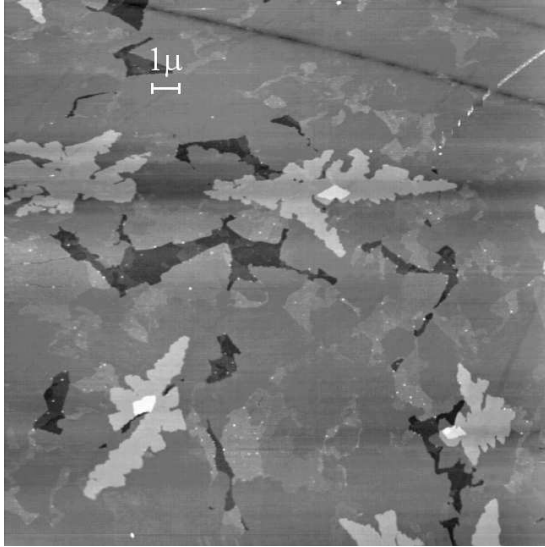


Figure A.33: Topographie, enregistrée pour une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

Échantillon	051026c
Substrat	SiO ₂
Traitement	C
Épaisseur du film (nm)	5
κ (nm/min)	0.13
T_s (°C)	55
μ_{app} (cm ² /V.s)	0.16
V_T (V)	+187
$\mu_{\text{app,sat}}$ (cm ² /V.s)	0.01
σ_{2D} (S□)	1.89×10^{-7}
p_{res} (cm ⁻²)	3.58×10^{12}
R_{film} (Ω)	5.29×10^5
R_{cont} (Ω)	2.23×10^5
ε_a (meV)	129
ε_μ (meV)	58
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	179
α (μV/K)	245
$\Delta\varepsilon$ (meV)	6

Tableau A.13: Caractéristiques courant-tension et transconductance

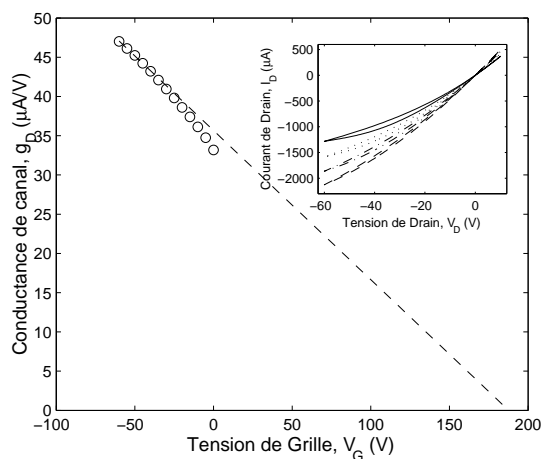


Figure A.34:

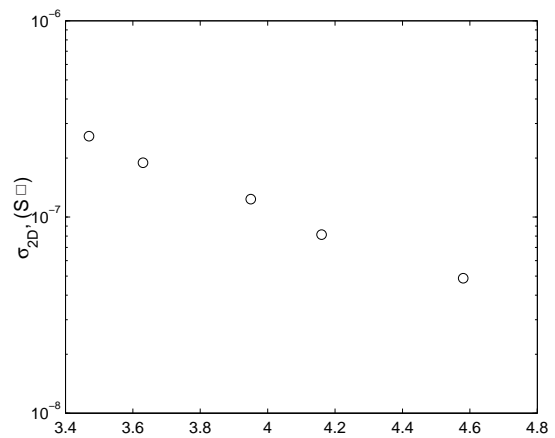


Figure A.35: Mesure à quatre contacts

A.13 Échantillon «m»

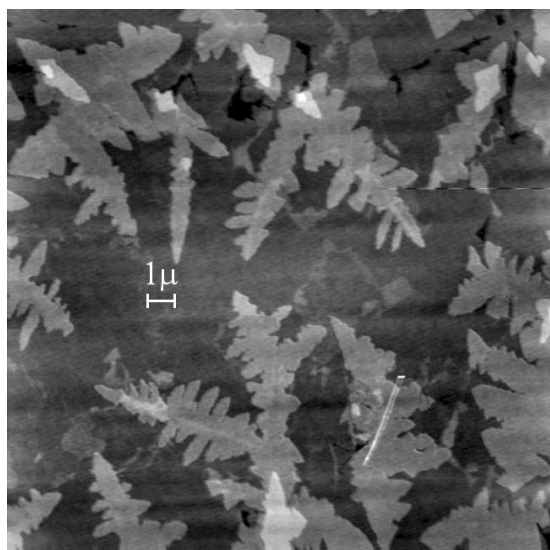


Figure A.36: Topographie, enregistrée pour une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

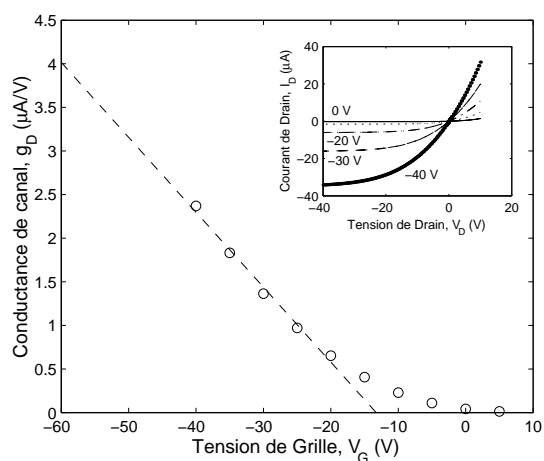


Figure A.37:

Échantillon	060215
Substrat	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Traitement	F
Couche moléculaire	COOH-anthracène
Épaisseur du film (nm)	5
κ (nm/min)	0.13
T_s ($^\circ\text{C}$)	55
μ_{app} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.07
V_T (V)	-13.3
$\mu_{\text{app,sat}}$ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	
σ_{2D} ($\text{S}\square$)	6.10×10^{-9}
p_{res} (cm^{-2})	5.45×10^{11}
R_{film} (Ω)	1.64×10^7
R_{cont} (Ω)	1.84×10^6
ε_a (meV)	202
ε_μ (meV)	87
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	192
α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	716
$\Delta\varepsilon$ (meV)	135

Tableau A.14: Caractéristiques courant-tension et transconductance

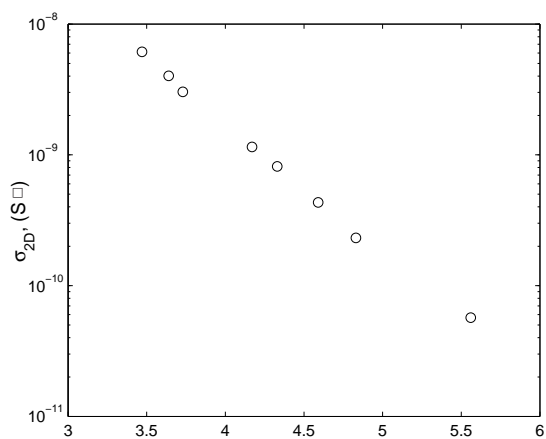


Figure A.38: Mesure à quatre contacts

A.14 Échantillon «n»

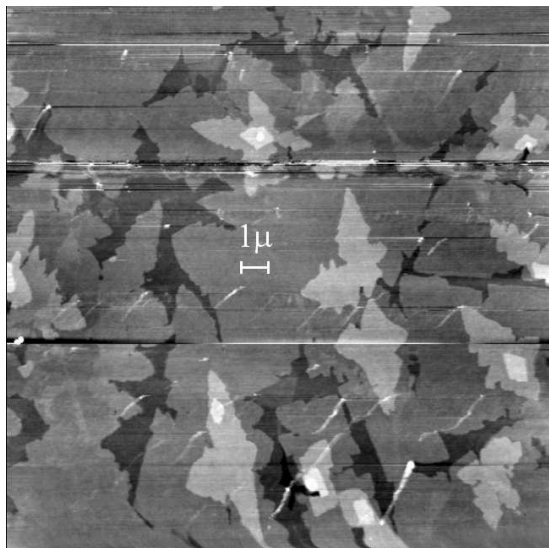


Figure A.39: Topographie, enregistrée pour une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

Échantillon	060217a
Substrat	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Traitement	G
Couche moléculaire	COOH-anthracène
Épaisseur du film (nm)	5
κ (nm/min)	0.13
T_s ($^\circ\text{C}$)	55
μ_{app} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.17
V_T (V)	-21
$\mu_{\text{app,sat}}$ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.13
σ_{2D} ($\text{S}\square$)	$3.57 \times 10^{-10}\dagger$
p_{res} (cm^{-2})	1.31×10^{10}
R_{film} (Ω)	2.8×10^8
R_{cont} (Ω)	
ε_a (meV)	
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	
α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.15: Caractéristiques courant-tension et transconductance

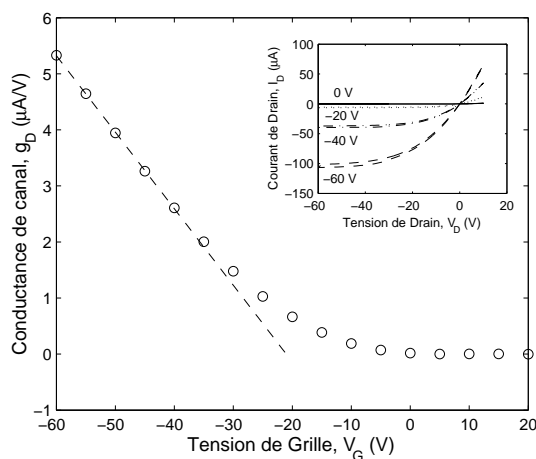


Figure A.40:

[†] Estimée à partir de la conductance du canal. Il n'y pas eu une mesure à quatre points

A.15 Échantillon «o»

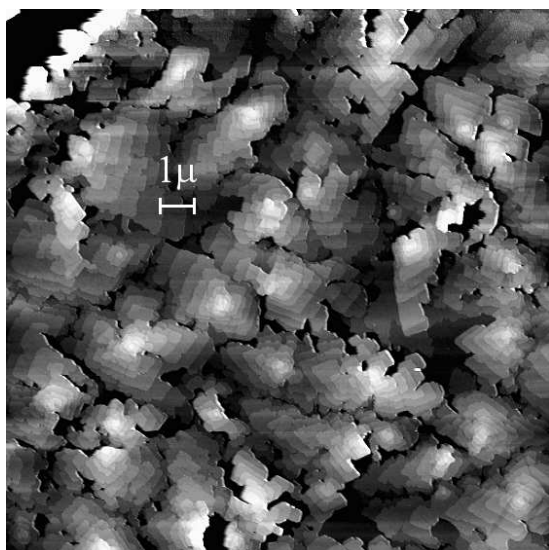


Figure A.41: Topographie, enregistrée pour une surface de $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

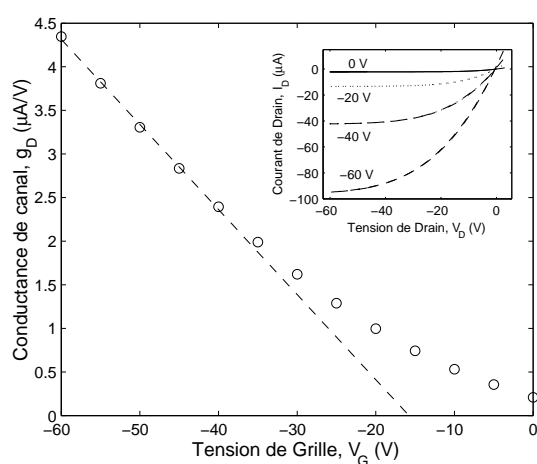


Figure A.42:

Échantillon	030926b
Substrat	SiO ₂
Traitement	A
Couche moléculaire	
Épaisseur du film (nm)	20
κ (nm/min)	0.13
T_s (°C)	65
μ_{app} (cm ² /V.s)	0.08
V_T (V)	-15.2
$\mu_{\text{app,sat}}$ (cm ² /V.s)	0.07
σ_{2D} (S□)	8.29×10^{-8}
p_{res} (cm ⁻²)	6.48×10^{12}
R_{film} (Ω)	1.21×10^6
R_{cont} (Ω)	2.87×10^6
ε_a (meV)	67
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	
α (μV/K)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.16: Caractéristiques courant-tension et transconductance

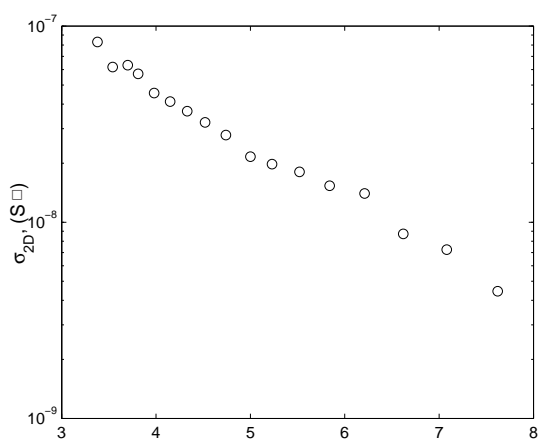


Figure A.43: Mesure à quatre contacts

A.16 Échantillon «p»

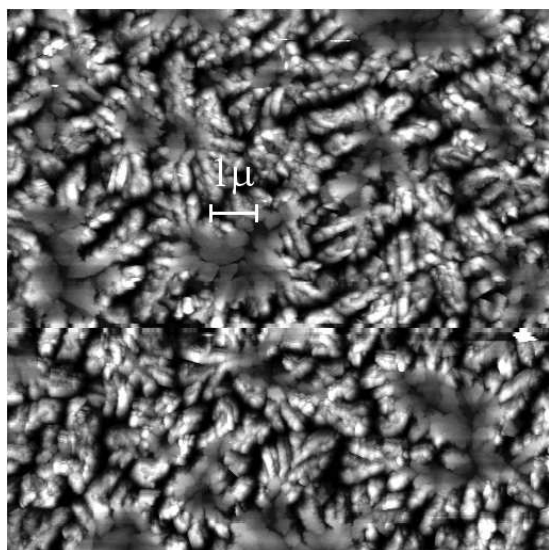


Figure A.44: Topographie, enregistrée pour une surface de $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ (le trait indique $1 \mu\text{m}$).

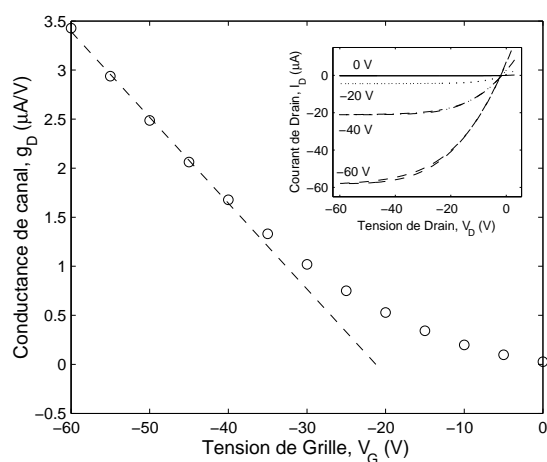


Figure A.45:

Échantillon	030916b
Substrat	SiO ₂
Traitement	A
Épaisseur du film (nm)	100
κ (nm/min)	0.13
T_s (°C)	65
μ_{app} (cm ² /V.s)	0.07
V_T (V)	-23.4
$\mu_{\text{app,sat}}$ (cm ² /V.s)	0.05
σ_{2D} (S□)	8.26×10^{-8}
p_{res} (cm ⁻²)	7.38×10^{12}
R_{film} (Ω)	1.21×10^6
R_{cont} (Ω)	5.05×10^6
ε_a (meV)	65
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	
α (µV/K)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.17: Caractéristiques courant-tension et transconductance

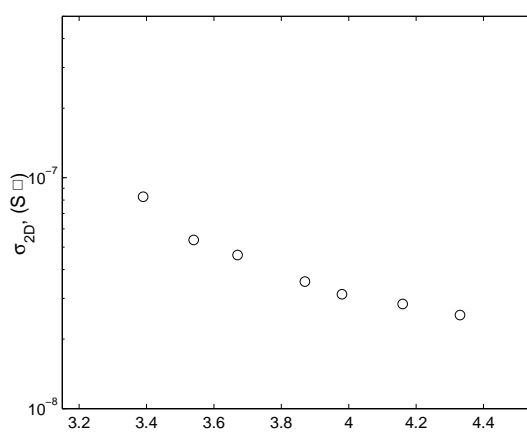


Figure A.46: Mesure à quatre contacts

A.17 Échantillon «q»

Échantillon	040113c
Substrat	SiO ₂
Traitement	A
Épaisseur du film (nm)	10
κ (nm/min)	5.23
T_s (°C)	65
μ_{app} (cm ² /V.s)	0.09
V_T (V)	-3.9
$\mu_{\text{app,sat}}$ (cm ² /V.s)	0.08
σ_{2D} (S□)	$1.29 \times 10^{-7\dagger}$
p_{res} (cm ⁻²)	8.99×10^{12}
R_{film} (Ω)	$7.73 \times 10^7§$
R_{cont} (Ω)	
ε_a (meV)	
ε_μ (meV)	
$\varepsilon_{\text{cont}}$ (meV)	
α ($\mu\text{V/K}$)	
$\Delta\varepsilon$ (meV)	

Tableau A.18: Caractéristiques courant-tension et transconductance

§ Estimée à partir de la conductance du canal. Il n'y pas eu une mesure à quatre contacts

Bibliographie

- [1] Schwoerer, M. and Wolf, H. C. *Organische Molekulare Festkörper. Einführung in die Physik von π -Systemen*. Wiley-VCH Wannheim, (2005).
- [2] Forrest, S. R. *Nature* **428**, 911 (2004).
- [3] Pochettino, A. *Acad. Lincei Rendic.* **15**, 355 (1906).
- [4] Carlson, C. F. *U.S. Patent* , 2,297,691 (1942).
- [5] Le Blanc, O. H. J. *J. Chem. Phys.* **30**, 1443 (1959).
- [6] Kepler, R. G. *Phys. Rev.* **119**, 1226 (1960).
- [7] Mark, P. and Helfrich, W. *J. Appl. Phys.* **33**, 205 (1962).
- [8] Tang, C. W. and VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [9] Karl, N. *Festkörper Probleme* **14**, 261 (1974).
- [10] Jurgis, A. and Silinsh, E. A. *Phys. Stat. Sol. B* **53**, 735 (1972).
- [11] Čápek, V. *Czech. J. Phys. B* **28**, 567 (1978).
- [12] Kepler, R. G., Bierstedt, P. E., and Merrifield, R. E. *Phys. Rev. Lett.* **5**, 503 (1960).
- [13] Wudl, J., M., S. G., and Hufnagel, E. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1453 (1972).
- [14] Jérôme, D., Mazaud, A., Ribault, M., and Bechgaard, K. *J. Phys. Lett.* **41**, L95 (1980).
- [15] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., and Heeger, A. J. *J. Chem Soc. Chem. Comm.* , 578 (1977).
- [16] Ebisawa, F., Kurokawa, T., and Nara, S. *J. Appl. Phys.* **54**, 3255 (1983).
- [17] Madru, M., Guillaud, G., Al Sadoun, M., Maitrot, M., Clarisse, C., Le Contellec, M., André, J.-J., and Simon, J. *Chem. Phys. Lett.* **142**, 103 (1987).
- [18] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., and Holmes, A. B. *Nature* **347**, 539 (1990).
- [19] Schön, J. H., Meng, H., and Bao, Z. *Nature* **413**, 713 (2001).
- [20] Schön, J. H., Kloc, C., and Batlogg, B. *Nature* **408**, 549 (2000).

- [21] Schön, J. H., Kloc, C., Dodabalapur, A., and Batlogg, B. *Science* **289**, 599 (2000).
- [22] Beasley, M. R., Datta, S., Kogelnik, H., Kroemer, H., and Monroe, D. , doi :10.1103/APS.Reports.Lucent (2002).
- [23] Mcculloch, I., Heeney, M., Bailey, Claire nd Genevicius, K., Macdonald, I., Shkunov, M., Sparrowe, D., Tierney, S., Wagner, R., Zhang, W., Chabiny, M. L., Kline, R. J., McGehee, M. D., and Toney, M. F. *Nature Mater.* **5**, 328 (2006).
- [24] Pratontep, S., Brinkmann, M., Nüesch, F., and Zuppiroli, L. *Phys. Rev. B* **69**, 165201 (2004).
- [25] Kelley, T. W., Boardman, L. D., Dunbar, T. D., Muyres, D. V., Pellerite, M. J., and Smith, T. Y. P. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5877 (2003).
- [26] Campell, R., Robertson, J. M., and Trotter, J. *Acta. Cryst.* **14**, 705 (1961).
- [27] Dimitrakopoulos, C. D., Brown, A. R., and Pomp, A. *J. Appl. Phys.* **80**, 2501 (1996).
- [28] Warta, W. and Karl, N. *Phys. Rev. B* **32**, 1172 (1985).
- [29] Katz, J. I., Jortner, J., Choi, S., and Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **39**, 1683 (1963).
- [30] Silinsh, E. and Jurgis, A. *J. Chem. Phys.* **94**, 77 (1985).
- [31] de Wijs, G. A., Mattheus, C. C., de Groot, R. A., and Palstra, T. T. M. *Synth. Met.* **139**, 109 (2003).
- [32] Cheng, Y. C., Silbey, R. J., da Silva, D. A., Calbert, J. P., Cornil, J., and Bredas, J. L. *J. Chem. Phys.* **118**, 3764 (2003).
- [33] Tiago, M. L., Northrup, J. E., and Louie, S. G. *Phys. Rev. B* **67**, 115212 (2003).
- [34] Hannewald, K., Stojanovic, V. M., Schellekens, J. M. T., Bobbert, P. A., Kresse, G., and Hafner, J. *Phys. Rev. B* **69**, 075211 (2004).
- [35] Endres, R. G., Fong, C. Y., Yang, L. H., Witte, G., and Woll, C. *Comput. Mater. Sci.* **29**, 362 (2004).
- [36] Hummer, K. and Ambrosch-Draxl, C. *Phys. Rev. B* **72**, 205205 (2005).
- [37] Troisi, A. and Orlandi, G. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1849 (2005).
- [38] Shur, M., Hack, M., and Shaw, J. G. *J. Appl. Phys.* **66**, 3371 (1989).
- [39] Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, New York, 2nd edition, (1981).
- [40] Enim, D. *Adv. Phys.* **24**, 305 (1975).
- [41] Pope, M. and Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, New York, 2nd edition, (1999).
- [42] Bussac, M.-N., Picon, J.-D., and Zuppiroli, L. *Europhys. Lett.* **66**, 392 (2004).

-
- [43] Troisi, A. and Orlandi, G. *J. Phys. Chem. A* **110**, 4065 (2006).
- [44] Picon, J.-D., Bussac, M.-N., and Zuppiroli, L. *Phys. Rev. B* **75**, 235106 (2007).
- [45] Kirova, N. and Bussac, M.-N. *Phys. Rev. B* **68**, 235312 (2003).
- [46] Houili, H., Picon, J.-D., Zuppiroli, L., and Bussac, M.-N. *J. Appl. Phys.* **100**, 023702 (2006).
- [47] Hulea, I. N., Fratini, S., Xie, H., Mulder, C. L., Iossad, N. N., Rastelli, G., Ciuchi, S., and Morpurgo, A. F. *Nature Mat.* **5**, 982 (2006).
- [48] Kao, K. C. and Hwang, W. *Electrical Transport in Solids*. Pergamon Press, Oxford, (1981).
- [49] Brinkmann, M., Videva, V. S., Bieber, A., Andre, J. J., Turek, P. Zuppiroli, L., Bugnon, P., Schaer, M., Nuesch, F., and Humphry-Baker, R. *J. Phys. Chem. A*. **108**, 8170 (2004).
- [50] Horowitz, G. and Hajlaoui, M. E. *Synth. Met.* **122**, 185 (2001).
- [51] Schön, J. H. and Batlogg, B. *J. Appl. Phys.* **89**, 336 (2001).
- [52] Podzorov, V., Menard, E., Borissov, A., Kiryukhin, V., Rogers, J. A., and Gershenson, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086601 (2004).
- [53] Podzorov, V., Menard, E., Rogers, J. A., and Gershenson, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226601 (2005).
- [54] Calhoun, M. F., Hsieh, C., and Podzorov, V. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 096402 (2007).
- [55] Scher, H. and Montroll, E. W. *Phys. Rev. B* **12**, 2455 (1975).
- [56] Chua, L.-L., H., F. R., and Ho, P. K. H. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253512 (2005).
- [57] Morana, M., Bret, G., and Brabec, C. *Appl. Phys. Lett* **87**, 153511 (2005).
- [58] Stutzmann, N., Friend, R. H., and Sirringhaus, H. *Science* **299**, 1881 (2003).
- [59] Dimitrakopoulos, C. D. and Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater* **14**, 99 (2002).
- [60] Puntambekar, K. P., Pesavento, P. V., and Frisbie, C. D. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5539 (2003).
- [61] Carrara, M. *Thèse N° 2564*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (2002).
- [62] Nüesch, F., Carrara, M., and Zuppiroli, L. *Langmuir* **19**(12), 4871 (2003).
- [63] Allara, D. L. and Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1**, 42 (1985).
- [64] Schreiber, F. *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151 (2000).
- [65] Voigt, M. and Sokolowski, M. *Mater. Sci. Eng., B* **109**, 99 (2004).
- [66] Pratontep, S., Nüesch, F., Zuppiroli, L., and Brinkmann, M. *Phys. Rev. B* **72**, 085211 (2005).
- [67] Pesavento, P. V., Chesterfield, Reid J. and Newman, C. R., and Frisbie, C. D. *J. Appl. Phys.* **96**, 7312 (2004).
-

- [68] Gundlach, D. J., Lin, Y.-Y., Jackson, T. N., Nelson, S. F., and Schlom, D. G. *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 87–89 (1997).
- [69] Knipp, D., Street, R. A., Völkel, A., and Ho, J. *J. Appl. Phys.* **93**, 347 (2003).
- [70] Kobayashi, S., Nishikawa, T., Takenobu, T., Mori, S., Shimoda, T., Mitani, T., Shimotani, H., Yoshimoto, N., Ogawa, S., and Iwasa, Y. *Nat. Mater.* **3**, 317 (2004).
- [71] Fritz, S. E., Kelley, T. W., and Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **109**, 10574–10577 (2005).
- [72] Yoon, M. H., Kim, C., Facchetti, A., and Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12851 (2006).
- [73] Uchino, T., Takahashi, M., and Yoko, T. *Phys. Rev. B* **86**, 4560 (2001).
- [74] Paskaleva, A. and Atanassova, E. *Microelectron. Reliab.* **40**, 2033 (2000).
- [75] Sousa, C., de Graaf, C., and Pacchioni, G. *J. Chem. Phys.* **114**, 6259 (2001).
- [76] Rhoderick, E. H. and Williams, R. H. *Metal-Semiconductor Contacts, Second Edition*. Oxford Science Publications, (1988).
- [77] Fritzsche, H. *Solid State Commun* **9**, 1813 (1971).
- [78] Muller, E. M. and Marohn, J. A. *Adv. Mater.* **17**, 1410 (2005).
- [79] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley-Interscience, (1979).
- [80] Kassabov, J., Atanassova, E., and Goranova, E. *Solid-State Electron.* **27**, 13 (1984).
- [81] Daraktchiev, M., von Mühlennen, A., Nüesch, F., Schaer, M., Brinkmann, M., Bussac, M.-N., and Zuppiroli, L. *New J. Phys.* **7**, 133 (2005).
- [82] Chua, L. L., Zaumseil, J., Chang, J. F., Ou, E. C. W., Ho, P. K. H., Siringhaus, H., and Friend, R. H. *Nature* **434**, 194 (2005).
- [83] Boulas, C., Davidovits, J. V., Rondelez, F., and Vuillaume, D. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4797 (1996).
- [84] Koch, N., Kahn, A., Ghijsen, J., Pireaux, J.-J., Schwartz, J., Johnson, R. L., and Eischner, A. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 70 (2003).
- [85] von Mühlennen, A., Errien, N., Schaer, M., Bussac, M.-N., and Zuppiroli, L. *Phys. Rev. B* **75**(11), 115338 (2007).
- [86] Shtein, M., Mapel, J., Benziger, J. B., and Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 268 (2002).
- [87] Podzorov, V. and Gershenson, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 016602 (2005).
- [88] von Mühlennen, A., Castellani, M., Schaer, M., and Zuppiroli, L. *J. Phys. Chem. C*, submitted (2007).
- [89] Picon, J.-D. *Thèse N° 3661*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (2006).

Curriculum Vitae

Nom : Adrian von Mühlénen

Etat civil : Célibataire

Date de naissance : 9 août 1977

Nationalité : Suisse

Formation

2003 - 2007 : Thèse de doctorat au LOMM, EPFL, Lausanne

1997 - 2003 : Ingénieur en microtechnique, approfondissement optique à l'EPFL, Lausanne

1993 - 1997 : Gymnase de Langenthal, Baccalauréat *Type C*

Publications

Maren Daraktchiev, Adrian v. Mühlénen, Frank Nüesch, Michel Schaer, Martin Brinkmann, Marie-Noëlle Bussac and Libero Zuppiroli, *Ultrathin organic transistors on oxide surfaces*, New J. Phys. **7**, 133 (2005)

Adrian v. Mühlénen, Nicolas Errien, Michel Schaer, Marie-Noëlle Bussac and Libero Zuppiroli, *Thermopower measurements on pentacene transistors*, Phys. Rev. B **75**, 115338 (2007)

Adrian v. Mühlénen, Mauro Castellani, Michel Schaer and Libero Zuppiroli, *Controlling charge-transfer at the gate interface of organic field-effect transistors*, J. Phys. Chem. C, submittend (2007)

Présentations aux conférences

Adrian v. Mühlénen, Maren Daraktchiev, Frank Nüesch, Michel Schaer, Martin Brinkmann, Marie-Noëlle Bussac and Libero Zuppiroli, *Ultra-Thin Pentacene Transistors on Oxide Surfaces*, Winterschool on organic electronics, March 2004, Plannersalm, Austria (poster)

Adrian von Mühlénen, Nicolas Errien, Michel Schaer, Marie-Noëlle Bussac and Libero Zuppiroli, *Thermopower measurements on ultrathin OFETs*,

- International Conference on Organic Electronics, June 2006, Eindhoven, The Netherlands (poster)
- Charge Transport in Organic Materials : From Single Molecules to Devices, September 2007, Bad Honnef, Germany (poster)