Intitulé sujet thèse

Etude des mécanismes d'injection aux contacts électrode/canal des transistors organiques par des techniques couplées en champ-proche électrique et optique

Mots clés

« Electronique organique », « injection de charges », « semi-conducteur organique », « KPFM », « spectroscopie Raman/TERS »

Discipline (spécialité)

Physique appliquée

Laboratoire d'accueil

Laboratoire de Recherche en Nanosciences (LRN)

Université de Reims Champagne Ardenne

51100 Reims – France

Dates

Début prévu de cette thèse : septembre 2023 – Durée financement : 3 ans.

Encadrants / Contact

- Olivier Simonetti – Laboratoire de Recherche en Nanosciences – olivier.simonetti@univ-reims.fr
- Nicolas Bercu – Laboratoire de Recherche en Nanosciences – nicolas.bercu@univ-reims.fr

Documents et démarches pour candidater

- Inscription en tant que candidat sur le site ADUM ()
- Un Curriculum Vitae détaillé
- Une copie de vos diplômes universitaires officiels (Master 1 et Master 2) et les relevés de notes correspondants
- Une ou deux lettres de recommandation
- Une lettre de motivation

Résumé du sujet de thèse

Le présent sujet de thèse adresse les problèmes des dérives et d'instabilités dans les transistors organiques (OTFT) et a comme objectif principal la compréhension des mécanismes de dégradation qui induisent ces problèmes. Le sujet envisage de mener l'étude en utilisant différentes techniques de caractérisation physiques avancées, notamment des techniques en champ-proches. Hormis les techniques usuelles de caractérisation électrique I-V et C-V, seront utilisée la technique KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) et la technique NanoRaman/TERS (Tip Enhanced Raman Spectrometry).

La première, KPFM, est un mode électrique de la microscopie à force atomique (AFM) qui permet la mesure locale du potentiel électrique à partir de laquelle on obtient des informations sur les mécanismes d'injection, de piégeage et de transport des charges. Cette mesure sera effectuée au niveau des contacts source et drain du transistor.

La deuxième technique, nano-Raman/TERS, est une technique optique de spectroscopie Raman utilisant une pointe d'AFM métallique qui exalte les spectres Raman. Cette technique renseigne sur la structure physico-chimique de l'échantillon caractérisé (structure chimique, désordre moléculaire, orientation des dipôles et propriétés opto-électroniques). Elle aussi sera effectuée aux contacts. L'originalité de cette étude et d'utiliser ces techniques sur des OTFT en fonctionnement, et donc sous stress électrique. Cela permet de suivre les mécanismes de dégradation induit par les champs électriques imposés par les tensions appliquées. Le ou la doctorante utilisera ces diverses techniques sur des OTFT qui seront réalisés au laboratoire ou fournis par nos partenaires et collaborateurs.

Outre l'étude décrite ci-dessus, le ou la doctorante participera aussi aux développements instrumentaux envisagés pour cette étude. Il ou elle participera notamment à permettre de polariser le transistor durant la mesure TERS. A l'heure actuelle seul le spectromètre micro-Raman est équipé pour permettre ce genre de mesure. Cette démarche permettra une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation dans les OTFT qui sont, à l'heure actuelle, un des verrous technologiques qui freinent le développement de nombreuses applications visées par l'électronique organique.

Description détaillée du sujet

Etat de l'art

L'électronique organique utilise des matériaux organiques ayant des caractéristiques électriques et optiques propices aux développements de très nombreuses applications : écrans souples, photovoltaïque, capteurs, biocapteurs, étiquettes RFID [1] [2] [3] [4] [5]… Ces applications utilisent entre autres des OLED (écrans commerciaux), des cellules solaires (OPV) et des transistors organiques (OTFT). L'intérêt économique est évident mais des limites subsistent aux développements de certaines applications, notamment concernant les OTFT que ce projet se propose d'étudier.

Les facteurs limitants les performances des OTFTs sont liés aux faibles conductivités des semi-conducteurs organiques (SCO), à la présence de résistance de contact au niveau des électrodes, et à des problèmes de dérive et de stabilité. Même si la mobilité des charges dans ces matériaux n'a pas cessé d'augmenter [2] et les résistances de contact de diminuer [7] (Figure 1:) force est de constater qu'aucun produit commercial utilisant des OTFT n'a vu le jour. Nous attribuons ce fait au manque de fiabilité des OTFT. En condition de fonctionnement, les OTFT présentent des décalages de tension de seuil, des diminutions de la mobilité, des augmentations de la pente sous-seuil, de l'hystérésis et aussi des évolutions des résistances de contact. Des revues ont discuté ces problèmes [6] [8] [9].

Nous avons pu tester des transistors de différents laboratoires, dont ceux du groupe d'H.Klauk du l'Institut Max Planck- Stuttgart, sans doute parmi les réalisations les plus avancées. Tous les composants mesurés présentent des évolutions de leurs caractéristiques, et de leurs contacts, lorsqu'ils sont soumis à des cycles de polarisation [10]. Nous pensons que ces problèmes sont accentués par les forts champs électriques présents dans les transistors à effet de champ, notamment au voisinage des contacts et en régime saturé. Le projet adresse les différentes dimensions de ce problème par une meilleure connaissance de l'interface métal/OSC, obtenue par différentes

techniques de mesure électriques et optiques locales, notamment KPFM et TERS. La technique TERS reste encore très peu utilisées en électronique organique et seul quelques travaux l'utilisent pour l'étude des transistors [20] [11].

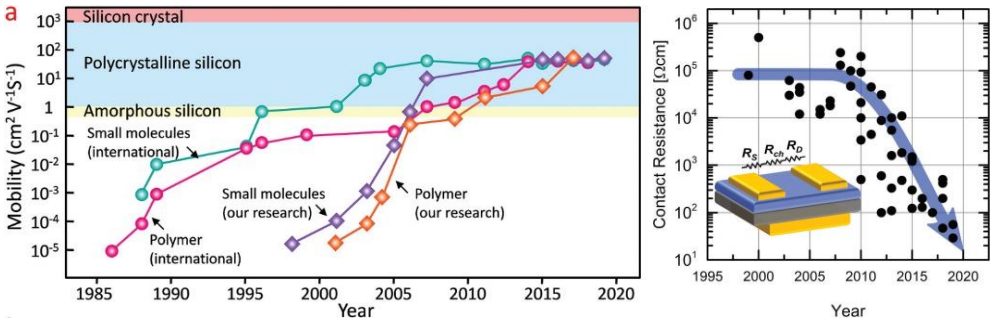

Figure 1: Augmentation de la mobilité [2] et diminution des résistances de contact [7].

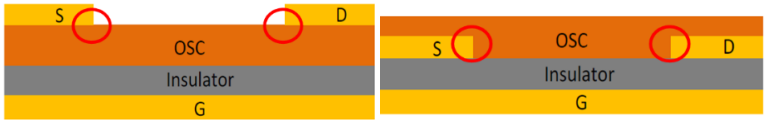

Figure 2: Architectures des transistors organiques : a) Structure empilée (gauche) et structure planaire (droite). Les cercles rouges localisent les contacts entre les électrodes et la canal SCO du transistor, où le champ électrique est susceptible d'être très fort.

Les techniques de caractérisation mises en œuvre pour l'étude de la fiabilité sont principalement des mesures I-V. Le projet proposé souhaite mettre à profit les outils champ-proche du laboratoire, KPFM et Raman/TERS pour une analyse fine de phénomènes physico-chimiques à l'origine des dérives mesurées.

Pertinence/originalité/objectifs

Le laboratoire très est bien équipé pour les caractérisations électriques des OTFT, à température ambiante et à plus basse température (cryostat sous pointes 77-450K), C-V (2Hz-2MHz), I-V (plusieurs Keysight E5270), AFM/KPFM (Bruker Icon customisé et technique brevetée).

D'autre part nous développons une expérience µRaman (LabRAM Horiba) sur composants polarisés (Fig.5), et disposons d'un nanoRaman/TERS (sur le même équipement). La pertinence et l'originalité du projet réside dans la mise en œuvre conjointe de ces différentes techniques pour obtenir une vision enrichie du fonctionnement de l'interface, de l'injection des charges depuis les contact, de la dérive observée en temps réel. Nous souhaitons en particulier corréler l'évolution des caractéristiques électriques des contacts aux changements de la nature physico-chique de l'interface. Ce point constitue le principal objectif de la thèse.

Méthodologie et techniques mises en œuvre

Les composants étudiés seront soit fabriqués au laboratoire (Fig.3), soit obtenus dans le cadre de notre collaboration avec le groupe H.Klauk. Ce seront des transistors à base de petites molécule évaporées sous vide secondaire comme le DNTT ou un dérivé, ou du pentacène. Le pentacène est plus instable à l'air mais sa technologie est simple, peu couteuse, et il permet de mettre au point les différentes expérimentations à cout maitrisé. Les mobilités (consistantes) des composants réalisés au laboratoire sont 0.2-1 cm2/V/s (Fig 3) et 1-3 cm2/V/s pour le groupe H.Klauk.

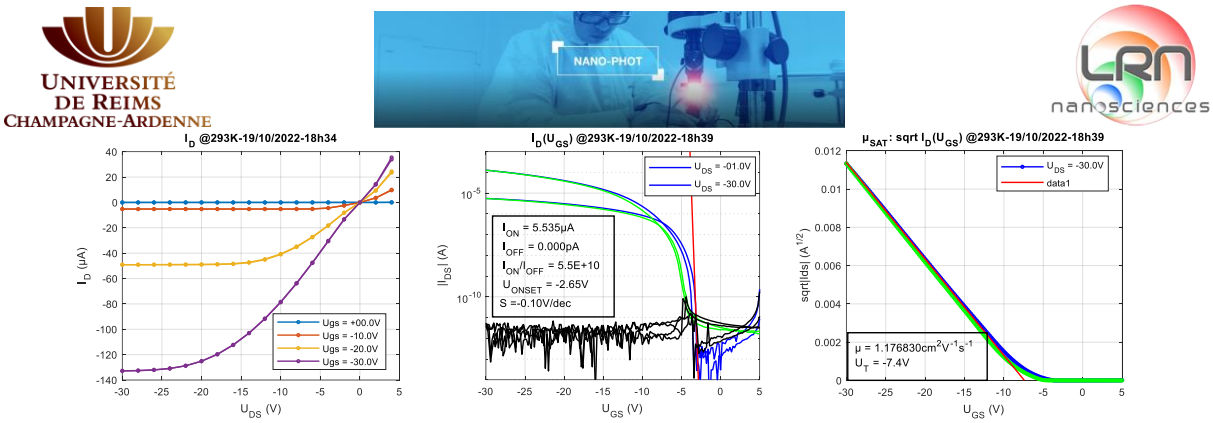

Figure 3: Exemple de caractéristique électrique d'un transistor S-DNTT-10 réalisé au laboratoire (structure empilée). Les mobilités avoisinent 1 $cm^2/V/s$

La technique KPFM développée au laboratoire est basée sur une technique brevetée double passage. Elle permet la mesure localisée du potentiel électrique de surface sur des transistors en fonctionnement, jusqu'à des tensions supérieures à 30V (Fig.4) [12] [13] [15] [17] [17]. Ces mesures permettent d'extraire de nombreux paramètres intrinsèques du transistor : I-V et résistances de contact, mobilité et tension de seuil locales, et estimation du champ électrique d'injection aux interfaces [17].

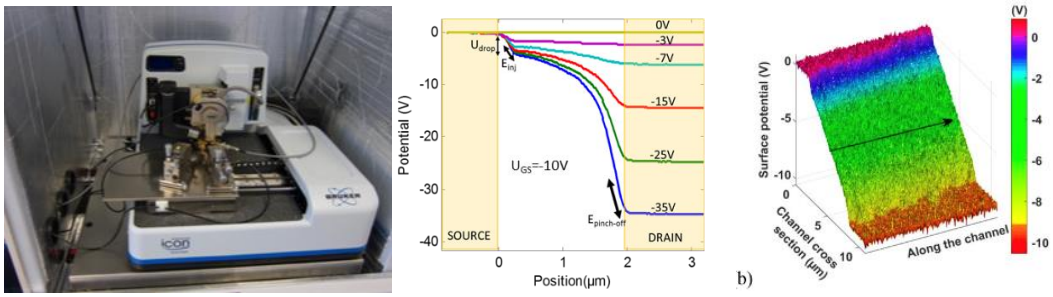

Figure 4: Photographie de l'AFM/KPFM Bruker Icon customisé, exemple de profils de potentiel et de cartographie de potentiel mesuré avec cette technique sur des transistors en fonctionnement.

Le spectromètre µRaman/nanoRaman (TERS) a été récemment acquis par la plateforme NanoMat à Reims. Cette technique renseigne sur la structure chimique de l'échantillon caractérisé (structure chimique, désordre, orientation des dipôles et propriétés opto-électroniques [20]). Un projet collaboratif avec l'Université Technologique de Troyes (UTT) est en cours pour appliquer cette technique à la caractérisation des transistors organiques (1 thèse et 1 post-doc en cours). L'expérience µRaman a déjà été modifiée pour permettre de polariser un transistor en cours d'analyse µRaman (Fig.5 (a)). La thèse envisagée ici poursuivra ces développements vers l'implémentation d'un système de polarisation sur la partie TERS de l'expérience, de manière à obtenir une meilleure résolution latérale des spectres Raman.

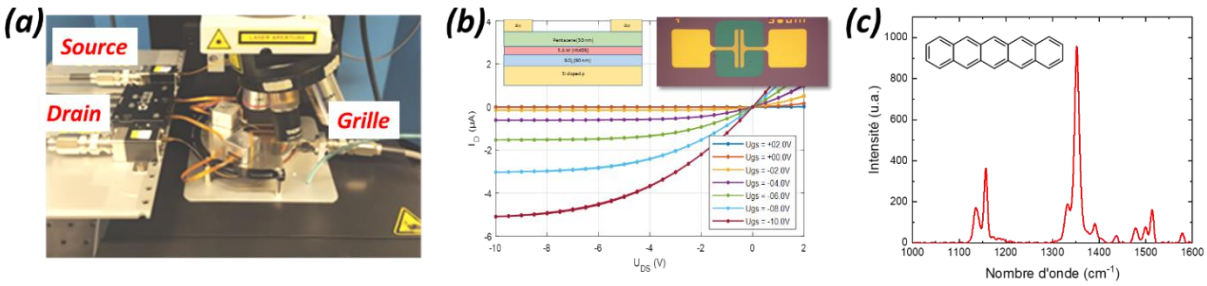

Figure 5: (a) Image du système µRaman, (b) mesures I(V) et (c) spectre Raman mesuré sur un TFT à base de pentacène.

L'étudiant-e en thèse mettra en œuvre ces différentes techniques, appuyé par les permanents du laboratoire et le plateforme (IE, IR et MCF). L'objectif du travail étant de corréler les différentes techniques de mesures pour l'analyse des dérives des composants testés. Il devra partager son activité entre des développements méthodologiques ou instrumentaux, et la conduite des mesures et de leur interprétation.

Plan de réalisation (étapes clé et calendrier prévisionnel)

Comme exposé dans le résumé du projet, l'étudiant sera formé aux techniques IV-CV, KPFM et TERS les 6 premiers mois, ainsi que sur la physique des transistors organiques. Il apprendra à réaliser des transistors organiques, accompagné en cela par les permanents. Il focalisera ensuite ses recherches sur les développements méthodologiques nécessaires à l'étude des interfaces des contacts des transistors sous stress. Il contribuera aux développements des expériences, notamment TERS. On établit planning prévisionnel suivant.

Ressources humaines

L'étudiant-e sera encadré-e par Olivier Simonetti (MCF HDR), et co-encadré par Nicolas Bercu (IGR). Il pourra bénéficier des conseils et sera formé à la réalisation des composants et à leur caractérisation électrique par les membres de l'équipe électronique organique du laboratoire (L.Giraudet, S.Potiron, F.Etienne). Les interactions fortes LRN/L2n de l'UTT lui permettront également de bénéficier des compétences avérées du L2n, notamment sur la spectroscopie Raman.

References

[1] H. Klauk, Adv. Electron. Mater. 2018, 4, 1700474.

[2] Yoon Ho Lee et al., Chem 3, 724, 2017

[3] Gerwin H. Gelinck et al., Nature Materials 3, 106, 2004

[4] Takao Someya et al., Nature 540, 379, 2016

[5] Cong Wang et al., Adv. Energy Mater. 2020, 2000955 / DOI: 10.1002/aenm.202000955

[6] James W. Borchert at al., Adv. Funct. Mater. 2022, 2104075

[7] Matthew Waldrip et al., Adv. Funct. Mater. 2019, 1904576

[8] Henning Sirringhaus, Advanced Materials 21, 3859, 2009

[9] Chang-Hyun Kim, Appl. Phys. Rev. 7, 031306 (2020); doi: 10.1063/5.0005441

[10] Mélanie Broulliard, Thèse de doctorat de l'URCA soutenue le 30 septembre 2021

[11] Hao Li et al., ACS Appl. Electron. Mater. 2021, 3, 1920−1930

[12] G. de Tournadre et al., The International Symposium Organic Electronics: Recent Developments and Challenges, Stuttgart, Allemagne, juin 2016

[13] Grégoire de Tournadre, Thèse de doctorat de l'URCA soutenue le 28 juin 2016

[14] O. Simonetti et al., Organic Electronics, 11, 1381-1393, 2010

[15] G. de Tournadre et al., J. Appl. Phys., 119, 125501, 2016

[16] N.B. Bercu et al., J. Microsc., vol. 267, no 3, p. 272-279, 2017

[17] M. Brouillard et al., Nanoscale Adv., 2018-2028, 4, 2022

[18] J. Smith et al., Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 2330

[19] O. Simonetti et al., Polym. Int. 2019; 68: 620–636

[20] Sebastian Wood et al., Journal of Physics D: Applied Physics 50, 2017

Profil et compétences requises :

Diplôme permettant l'inscription en doctorat (type Master 2 de Recherche ou équivalent) en physique, science des matériaux, nanosciences ou sciences apparentées.

Le candidat devrait avoir des affinités avec le coté expérimental de ce sujet de thèse.

Au cours de la thèse, le candidat sera impliqué dans la fabrication des dispositifs à base de polymères et l'exploitation des montages expérimentaux pour caractériser les propriétés structurales et les propriétés électriques des films polymères.

L'anglais parlé et écrit sera un plus.