



HAL
open science

Réalisation, caractérisation et simulation de composants organiques : transistors à effet de champ et mémoires

Bilel Hafsi

► To cite this version:

Bilel Hafsi. Réalisation, caractérisation et simulation de composants organiques : transistors à effet de champ et mémoires. Physique [physics]. Université de Lille, 2016. Français. NNT : 2016LIL10055 . tel-04423117

HAL Id: tel-04423117

<https://hal.science/tel-04423117>

Submitted on 29 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



N° d'ordre : 42065

THESE EN COTUTELLE INTERNATIONALE

ENTRE

L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur

Et l'UNIVERSITE DE MONASTIR

Ecole Doctorale Sciences de l'Ingénieur et Technologiques

Pour l'obtention de grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Discipline :

MICRO ET NANOTECHNOLOGIES, ACOUSTIQUE ET TELECOMMUNICATIONS ET SYSTEMES

Présentée par :

Bilel HAFSI

**REALISATION, CARACTERISATION ET
SIMULATION DE COMPOSANTS ORGANIQUES :
TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP ET
MEMOIRES**

Présentée et soutenue publiquement le 11 juillet 2016

Compositions du JURY :

M. Larbi SFAXI	Professeur à l'Université de Sousse, Rapporteur
M. Lionel HIRSCH	Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux, Rapporteur
M. Kamel BESBES	Professeur à l'Université de Monastir, Examineur
M. Thomas HEISER	Professeur à l'Université de Strasbourg, Président
M. Kamal LMIMOUNI	Professeur à l'Université de Lille 1, Directeur de thèse
M. Adel KALBOUSSI	Professeur à l'Université de Monastir, Directeur de thèse

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	7
<i>Chapitre I: Généralités sur les matériaux organiques et quelques applications</i>	
I.1. <i>Introduction</i>	13
I.2 <i>Les semiconducteurs organiques</i>	13
I.2.1 <i>Matériaux et Propriétés physiques</i>	15
I.2.1.1 <i>Le Pentacène</i>	15
I.2.1.2 <i>Le P (NDI2OD-T2) « Polyera™ N2200 »</i>	16
I.2.1.3 <i>Le Graphène</i>	18
I.2.2 <i>Propriétés électroniques des matériaux organiques</i>	21
I.2.2.1 <i>Structure de bande des matériaux organiques</i>	21
I.2.2.2 <i>Affinité électronique</i>	26
I.2.2.3 <i>Permittivité</i>	27
I.2.2.5 <i>La distribution en énergie des défauts</i>	28
I.3. <i>Application au transistor organique à effet de champ</i>	29
I.3.1 <i>Les différentes géométries des OFETs</i>	29
I.3.2 <i>Principe de fonctionnement</i>	30
I.3.3 <i>Extraction des paramètres des caractéristiques électriques</i>	31
I.3.3.1 <i>Mobilité</i>	31
I.3.3.2 <i>Tension seuil V_{th}</i>	32
I.3.3.3 <i>Rapport I_{ON}/I_{OFF}</i>	33
I.3.3.4 <i>Pente sous le seuil S</i>	33
I.4. <i>Applications Neuromorphiques</i>	34
I.4.1 <i>Les différentes architectures de calcul</i>	34
I.4.2 <i>Les réseaux de neurones artificiels (RNA)</i>	36
I.4.3 <i>Les réseaux de neurones impulsionnels</i>	38
I.4.3.1 <i>Structure du neurone biologique</i>	38
I.4.3.2 <i>Synapse biologique</i>	39
I.4.3.3 <i>Plasticité Synaptique à Court Terme "STP"</i>	40
I.4.3.4 <i>Plasticité Synaptique à Modulation Temporelle Relative</i>	41
I.5. <i>Application en mémoires électroniques</i>	43
I.5.1 <i>Classification des mémoires électroniques</i>	43
I.5.1.1 <i>Mémoires volatiles</i>	44
I.5.1.2 <i>Mémoires Non-Volatiles</i>	45
I.5.2 <i>Les mémoires organiques non-volatiles</i>	47

1.5.2.1	Les Mémoires à base de Transistors Organiques à Effet de Champ	48
1.5.2.3	Matériaux et structures des dispositifs.....	48
1.5.2.3	Principe de fonctionnement	49
1.6.	Conclusion.....	59
Chapitre II: Réalisation et caractérisation de transistors organiques à effet de champ de type N		
II.1	Introduction	69
II.2	Réalisation des transistors à effet de champ	69
II.2.1	Fabrication des transistors en configuration (BG/BC).....	69
II.2.2	Dépôt de la couche semiconductrice (dépôt à la tournette)	72
II.2.3	Fonctionnalisation du diélectrique de grille par monocouches auto-assemblées	73
II.2.3.1	Méthode de préparation des monocouches autoassemblées.....	74
II.2.3.2	Réaction de silanisation sous atmosphère inerte.....	75
II.2.4	Quelques outils de caractérisations de surfaces utilisés.....	76
II.2.4.1	Principe d'ellipsométrie	76
II.2.4.2	Mesure d'angle de contact.....	77
II.2.4.3	Profilomètre	78
II.2.4.4	Microscopie à champ proche (Atome Force Microscopy « AFM »).....	78
II.2.5	Caractérisations électriques des dispositifs.....	81
II.3	Résultats de caractérisations électriques et de surfaces	82
II.3.1	Effet de la fonctionnalisation de surface.....	85
II.3.1.1	Etudes des caractéristiques électriques	87
II.3.2	Influence de la couche active « étude en épaisseur ».....	92
II.3.2.1	Effet de l'épaisseur du film organique sur les caractéristiques I-V	94
II.3.3	Étude de l'effet du solvant.....	96
II.3.3.1	Effet du solvant sur les caractéristiques électriques I-V.....	97
II.4	Conclusion.....	99
Chapitre III: Simulation de transistors à effet de champ à base de semiconducteurs organiques		
III.1	Introduction.....	105
III.2	Présentation du logiciel ISE-TCAD	105
III.2.1	Équations physiques (modèle Dérive-Diffusion).....	107
III.2.1.1	Équation de Poisson.....	107
III.2.1.2	Équation de continuité des charges	108
III.2.1.3	Les équations de transport des porteurs de charge.....	108
III.2.2	Paramètres des matériaux (pentacène – Polyera TM N2200).....	109
III.2.3	Modules dédiés à l'électronique organique.....	110

III.2.3.1	Modèle de mobilité Poole Frenkel.....	110
III.2.3.2	Distribution en énergie des défauts.....	111
III.2.3.3	Densité de pièges aux interfaces des grains.....	113
III.2.3.4	Charges d'interfaces (semiconducteur/ oxyde).....	114
III.3.	Procédure de simulation.....	115
III.3.1	Structure des dispositifs et maillage.....	115
III.4.	Résultats de simulations.....	117
III.4.1	Simulation du transistor type P.....	117
III.4.1.1	Simulation avec les paramètres prédéfinis.....	117
III.4.1.2	Effets des charges d'interfaces.....	118
III.4.1.3	Effets des densités de pièges.....	119
III.4.1.4	Effets des pièges et charges d'interfaces.....	121
III.4.2	Simulation du transistor type N.....	123
III.4.2.1	Effet des charges d'interfaces.....	123
III.4.2.2	Effets des densités des pièges.....	123
III.4.2.3	Caractéristiques de transfert en fonction de la largeur du canal.....	126
III.5.	Modélisation TCAD d'un transistor GFET.....	127
III.5.1	Modèle compact du transistor GFET.....	128
III.5.1.1	Introduction de la capacité quantique.....	129
III.5.1.2	Calcul du courant du Drain.....	131
III.5.2	Simulation TCAD du transistor GFET.....	132
III.5.2.1	Vitesse de saturation.....	132
III.5.2.2	Capacité Quantique.....	133
III.5.2.3	Résultats de simulation.....	134
III.6	Conclusion.....	139

Chapitre IV: Réalisation et caractérisation de dispositifs mémoires organiques

IV.1	Introduction.....	145
IV.2	Dispositifs NOMFET : Processus de fabrication.....	145
IV.2.2	Fonctionnalisation de surface et dépôt de Nanoparticules d'or.....	146
IV.2.2.1	Synthèse de Nanoparticules d'or de 10 nm par la méthode de Turkevich.....	146
IV.2.2.2	Fonctionnalisation de la surface « couche d'accrochage ».....	147
IV.2.2.2	Dépôt des nanoparticules d'or.....	147
IV.2.3	Dépôt de la couche active « Polyera TM N2200 ».....	148
IV.3	Caractérisations électriques des dispositifs NOMFET.....	149
IV.3.1	Aspect transistor des dispositifs NOMFETs.....	149

IV.3.1.1	Protocole expérimental.....	149
IV.3.1.2	Résultats et discussions.....	149
IV.3.2	Effet mémoire des dispositifs NOMFET	152
IV.3.2.1	Protocole expérimental.....	152
IV.3.2.2	Résultats et discussions.....	152
IV.3.3	Comportement synaptique.....	156
IV.3.3.1	Plasticité à court terme (STP).....	156
IV.3.3.3	Plasticité synaptique à modulation temporelle relative	163
IV.4.	Application mémoire non-volatile.....	170
IV.4.1	Processus de fabrication.....	170
IV.4.1.1	Réalisation des grilles flottantes.....	171
IV.4.1.2	Dépôt de la couche diélectrique tunnel	173
IV.4.1.3	Dépôt des contacts et de la couche active.....	173
IV.4.2	Caractérisations électriques des dispositifs mémoires	173
IV.4.2.1	Protocole expérimental.....	173
IV.4.2.2	Caractéristiques mémoires.....	174
IV.5.	Conclusion.....	179
	Conclusion générale.....	183

Introduction générale

De nos jours, les technologies de l'information et de la communication connaissent un développement considérable. Cela nécessite la réalisation de composants de traitement et de stockage de l'information de plus en plus élaborés. Jusqu'à maintenant, ces dispositifs ont été réalisés à base du silicium qui occupe une position prédominante de part ses propriétés électriques excellentes.

Toutefois, certaines applications récentes dans le domaine de l'électronique flexible, de l'affichage et des grandes surfaces, ne peuvent plus être couvertes par le silicium et les autres semiconducteurs classiques. À titre d'exemple, les matériaux et composés organiques (polymères et molécules organiques à faible poids moléculaire) ont connu ces dernières années une recherche intensive et un développement considérable pour des applications en diodes électroluminescentes, étiquettes d'identification radiofréquence (RFID), cellules photovoltaïques, transistors à effet de champ et circuits électroniques de faible complexité.

Cette thèse, relève de cette thématique de recherche « électronique organique ». Elle est effectuée en collaboration entre le laboratoire microélectronique et Instrumentations (μ Ei) de l'université de Monastir en Tunisie et l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de l'université de Lille en France.

Le Laboratoire IEMN dispose des outils nécessaires à la fabrication des composants organiques : Lithographie optique et électronique, dépôt sous vide en phase vapeur sous atmosphère contrôlée, etc.... le laboratoire dispose également des moyens de caractérisation de surfaces, nécessaires au suivi de la fabrication (microscopie en champ proche, UPS et XPS, MEB,..). L'équipe NCM « Nanostructures et Composants Moléculaire » que j'ai intégrée, possède en plus, une plateforme d'électronique organique dédiée à la manipulation et la caractérisation électrique statique et dynamique de ces composants sous atmosphère contrôlée.

D'un autre côté, le laboratoire de microélectronique et instrumentations de l'université de Monastir et principalement l'équipe MDS « Matériaux, Dispositifs et Systèmes » dans laquelle j'ai évolué possède une expertise dans la simulation et la modélisation de composants et de nanocomposants électroniques.

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, on présentera quelques généralités sur les matériaux organiques. En particulier, on s'est intéressé aux propriétés de transport de charges dans le pentacène (un semiconducteur organique de type P largement utilisé dans la communauté scientifique de l'électronique organique), Le N2200, un semiconducteur de type N et qui possède de très bonnes propriétés de conduction intrinsèque et enfin le Graphène, qui connaît ces dernières années un

fort intérêt lié à ses propriétés de conduction qui dépassent celles de certains semiconducteurs classiques. On s'est intéressé plus précisément à l'application de ces matériaux dans les transistors à effet de champs, les mémoires volatiles et non volatiles et leur potentiel apport dans les applications neuromorphiques et architectures de calcul bio inspiré.

Le deuxième chapitre concerne le travail expérimental de réalisation technologique en salle blanche de l'élément de base de ces composants : le transistor à effet de champ. Les différentes étapes technologiques seront présentées et les transistors seront ensuite optimisés notamment au niveau des interfaces diélectrique/semiconducteur par l'introduction de monocouches autoassemblées ou/et en changeant certains paramètres technologiques (dépôt, recuit, solution ...).

Le troisième chapitre sera dédié à la simulation des transistors organiques à effet de champ à l'aide du logiciel ISE TCAD®. Cette simulation est basée sur un modèle 2D à effet de champ et de dérive-diffusion décrivant le transport des porteurs de charge dans ces matériaux. Les propriétés électriques de ces dispositifs organiques ont été étudiées en fonction de l'influence de la mobilité des porteurs, des densités des pièges, et de leur énergie. Les effets des pièges d'interface ont également été pris en considération dans la simulation.

Ces transistors ont été ensuite utilisés comme brique de base pour la réalisation de nos dispositifs mémoires volatiles et non volatiles dans le quatrième chapitre. En effet, on y incorporant une couche de nanoparticules d'or (NP's Au), on a réussi à développer des composants mémristifs couplant à la fois l'effet transistor et l'effet mémoire. Ces composants appelés « NOMFETs » miment le comportement d'une synapse biologique tout en reproduisant les effets dépresseurs et facilitateurs (phénomène connu dans les synapses biologiques). En étudiant la dynamique de chargement et de déchargement des NP's d'or par l'application de trains d'impulsions (pré- et post-synaptiques) séparées par des intervalles de temps Δt , on a mis en évidence une fonction d'apprentissage anti-Hebbienne, un des mécanismes fondamentaux de l'apprentissage non supervisé d'une synapse inhibitrice dans un réseau de neurones biologiques. Enfin, des mémoires FLASH non volatiles, ont été également réalisées en combinant des nanoparticules d'or avec des monofeuillets d'oxyde de graphène réduit (rGO). Ces mémoires, appelées mémoires à double grille flottante, montrent une large fenêtre de mémorisation, des temps de rétention élevés et d'excellentes propriétés d'endurance.

*Généralités sur les matériaux organiques et
quelques applications*



1.1. Introduction

Ce chapitre sera divisé en trois grandes parties, on présentera dans un premier temps les semiconducteurs organiques, dont on s'intéressera en particulier à leurs caractéristiques ainsi que leurs propriétés de transport de charge. Cette étude va nous permettre d'évaluer leurs potentialités relatives en tant que couches actives dans la réalisation d'une large gamme d'applications. En effet, les transistors sont les éléments de base de tous les circuits électroniques, ils présentent deux principales fonctions : l'amplification du signal et la commutation dans un circuit. On s'intéressera donc aux principes de base de fonctionnement des transistors à effet de champ organiques OFETs, les différentes géométries ainsi que les modes de fabrication seront aussi détaillés.

Malgré leurs performances inférieures à celle des transistors classiques, les transistors organiques font leur apparition comme brique de base de plusieurs autres applications commerciales telles que les capteurs, les circuits de commandes pour les écrans à base de diodes électroluminescentes, les mémoires, les étiquettes intelligentes (RFID identification par radio fréquence)... . D'autres applications comme le neuromorphique sont en cours de développement. On s'intéressera, dans un second temps, aux différentes architectures de calcul et en particulier les réseaux de neurones artificiels. On évoquera par la suite, les réseaux de neurones impulsionnels, et comment à partir des dispositifs nanométriques, on peut réaliser une fonction particulière du réseau de neurones : la synapse. On mettra le point sur la plasticité des poids synaptiques, une des propriétés les plus marquantes qui joue un rôle fondamental dans la transmission de l'information entre les neurones. La dernière partie sera réservée à la présentation des mémoires organiques, en particulier les mémoires non-volatiles. On présentera les limites de ces dispositifs et les solutions envisagées pour les dépasser. On verra par la suite dans quel contexte s'inscrivent les mémoires à grille flottante "Flash" et quel est l'avantage de l'utilisation des mémoires à sites de piégeage discrets.

1.2 Les semiconducteurs organiques

Les semiconducteurs organiques peuvent être présentés sous deux formes ou catégories : les molécules organiques à faible poids moléculaire et les polymères. La différence entre ces matériaux se situe au niveau des tailles de leurs molécules. Un polymère est une substance composée de macromolécules dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes, constituées d'unités fondamentales appelées monomères. Les petites molécules, regroupent les oligomères qui ne sont constitués que de quelques monomères. Ces deux types de matériaux sont caractérisés par un système d'électrons π délocalisés qui leur confère des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. Cette propriété provient de l'alternance entre les simples et les

doubles liaisons carbone-carbone. La **figure I.1** représente ces deux catégories de matériaux organiques :

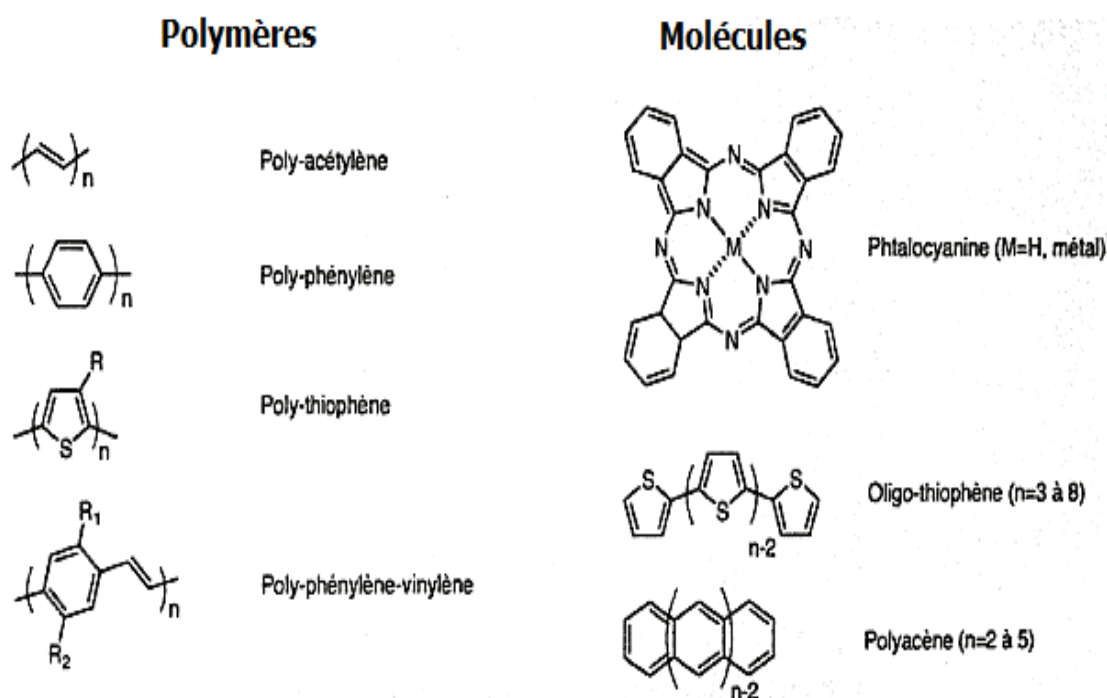


Figure I. 1 Exemple de polymères semiconducteurs et de petites molécules organiques

Le choix des techniques de dépôt des couches organiques dans la réalisation des composants électroniques dépend principalement de la nature de ces matériaux. Parmi les plus répandues, on trouve l'évaporation sous vide pour les petites molécules [1] et le dépôt par voie humide (tournette « spin coating », jet encre « Ink jet printing », impression de motifs « screen printing » [2] et par tamponnage « stamping » [2]) pour les polymères. Néanmoins, certaines petites molécules peuvent être rendues solubles par l'adjonction de chaînes (alkyl par exemple) et donc être déposées en solution [3].

L'évaporation sous vide permet la réalisation de couches semiconductrices de bonne qualité, avec des mobilités qui peuvent atteindre des dizaines de $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [4][5]. Par contre, la simplicité des techniques de dépôt en solution accorde aux polymères un intérêt croissant pour la réalisation de dispositifs sur de grandes surfaces et à bas coût.

Bien que les dispositifs à base de semiconducteurs organiques n'ont pas encore atteint des vitesses de commutation comparables aux transistors traditionnels à base de semiconducteurs classiques, ces nouveaux matériaux attirent de plus en plus l'attention de nombreux chercheurs, en raison de leur faible coût, la possibilité de les traiter sur de grandes surfaces et leurs propriétés exploitables pour la fabrication de dispositifs souples tels que les capteurs [6], les transistors

organiques à effet de champ (OFETs) [7], les dispositifs mémoires [8], les cellules solaires [9], les diodes organiques électroluminescentes (OLED) [10], les dispositifs neuromorphiques [11]....

1.2.1 Matériaux et Propriétés physiques

Dans cette section, on abordera les propriétés de certains matériaux organiques qui vont être utilisés dans la simulation de nos composants par la suite. La notion des semiconducteurs dans ces matériaux ainsi que l'origine des porteurs de charge seront traitées.

1.2.1.1 Le Pentacène

Le Pentacène est l'un des matériaux semiconducteurs qui a reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de sa stabilité à l'air et sa mobilité à effet de champ. Le pentacène est un dérivé d'un groupe de matériaux appelés polyacènes. Il est devenu au cours du temps le semiconducteur organique le plus étudié dans beaucoup d'applications. Étant un matériau de référence, il sert notamment de base de comparaison pour d'autres semiconducteurs organiques. Il est aussi le principal semiconducteur utilisé pour étudier les mécanismes de transport de charges dans les dispositifs organiques.

Faisant partie de la famille des hydrocarbures cycliques aromatiques, il est composé de 5 cycles benzéniques formés de six atomes de carbones attachés à des atomes d'hydrogène et liés entre eux de façon covalente, comme le montre la **figure 1.2**.

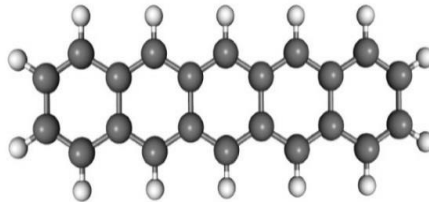


Figure I. 2 Structure chimique du pentacène $C_{22}H_{14}$

Les liaisons entre les molécules de pentacène sont le produit de forces de Van der Waals. Ces forces sont liées aux moments dipolaires qui existent entre des molécules adjacentes [12], elles sont plus faibles que les liaisons covalentes qui définissent les liaisons de l'ensemble des atomes dans les semi-conducteurs inorganiques tels que GaAs. L'énergie de liaison des ces forces de Van der Waals est d'environ 10^{-2} eV [13].

La morphologie d'une couche de pentacène dépend essentiellement de l'état de la surface sur laquelle il est déposé et des conditions de son dépôt [14] (**figure I.3**), il peut se présenter sous deux phases cristallines fortement orientées: la phase film mince et la phase volumique.

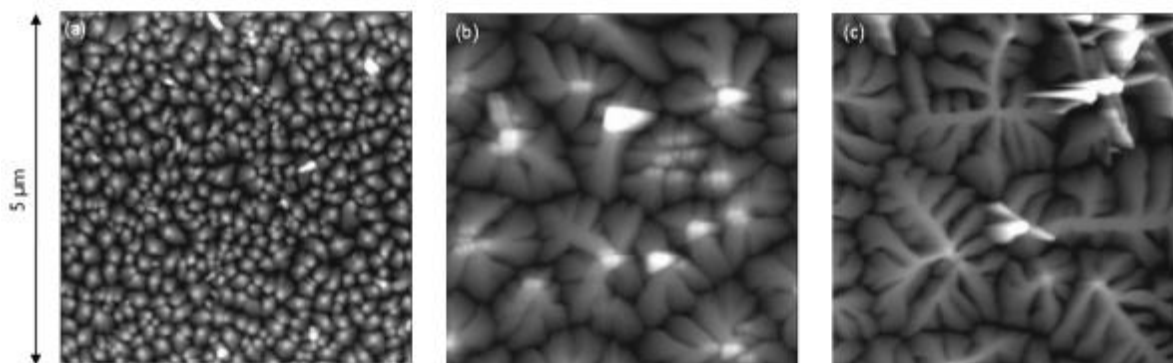


Figure I. 3 Images AFM de films de pentacène obtenus avec des vitesses de dépôt différentes : (a) 6 nm/min, (b) 1,1 nm/min, (c) 0,4 nm/min [14].

La phase film mince est caractérisée par la présence de grains dendritiques et en terrasses, tandis que la phase volumique est caractérisée par une forme sphérique des grains [14] ou par des structures lamellaires [15]. Les deux phases peuvent coexister dans le même film, ce qui peut rendre le transport plus hétérogène [16].

I.2.1.2 Le P (NDI2OD-T2) « Polyera™ N2200 »

Récemment, un polymère conjugué de type N, stable à l'air avec une forte mobilité d'électrons, a été synthétisé: le poly{[N,N-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5-(2,2-bithiophene)} P (NDI2OD-T2)_n, connu sous le nom commercial (Polyera™ ActivInk N2200) (figure I.4.a). Une mobilité électronique à effet de champ de 0,85 cm²/Vs a été rapportée pour ce matériau [17].

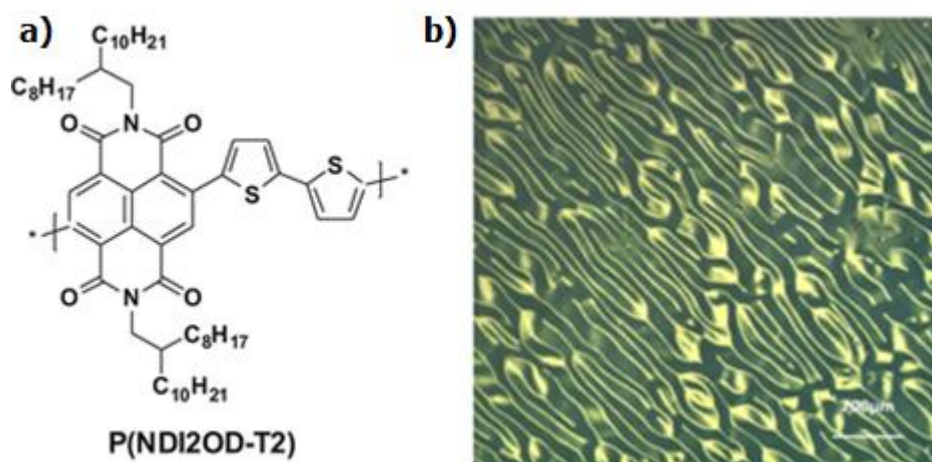


Figure I. 4 a) Structure chimique de la molécule de P (NDI2OD-T2)_n b) Image microscopie optique en lumière polarisée d'un film de P (NDI2OD-T2)_n déposé à partir d'une solution de toluène [18].

L'amélioration des performances électriques d'un tel matériau s'avère possible grâce à une meilleure compréhension et une bonne maîtrise des relations liant sa morphologie et le transport des charges [19].

Plusieurs études sur la morphologie des films de N2200 par microscopie à force atomique ont montré la présence de domaines fibrillaires à la surface du film [19][20] et dont l'orientation dépend principalement de la technique de dépôt ainsi que le type de solvant dans lequel il est dissous [18] (**figure I.4.b**). Les études de diffraction par rayons X ont montré que ces films sont principalement structurés sous la configuration face-On¹ [20][21]. Cela fait du N2200 un matériau unique parmi les polymères à haute mobilité où il est plus courant d'avoir une structure plutôt Edge-On² comme dans le cas du poly (3-hexyl thiophène) (P3HT) ou le poly (2,5-bis (3-alkylthiophène-2-yl) thiéno [3,2- b] thiophènes) (PBTTT) [20]. La **figure I.5** illustre ces deux configurations.

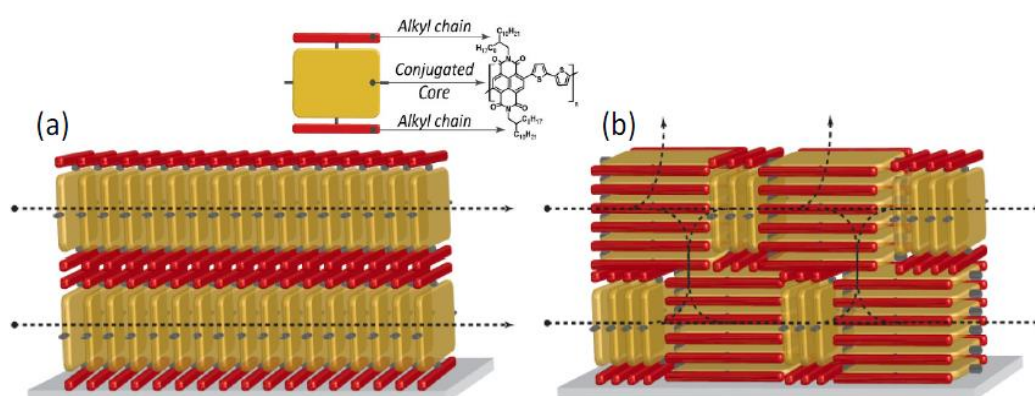


Figure I. 5 Représentation graphique montrant les chemins de porteurs de charge (a) configuration Edge-ON et (b) configuration mixte Edge-ON Face-ON, d'un film mince de P (NDI2OD-T2)_n [21].

L'arrangement sous la configuration Edge-ON est donc bénéfique pour plusieurs structures OFETs à base de polymères, en raison du transport rapide des charges à deux dimensions tout au long des chaînes de polymères et dans la direction d'empilement π - π . En revanche, l'arrangement Face-ON conduit à un transport en trois dimensions à travers les couches adjacentes qui sont couplées par des empilements π - π en dehors du plan. Ceci entraîne directement une mobilité de porteurs de charge dans toutes les directions. Ainsi, la mobilité des électrons dépendra du transport

¹ Face-ON : l'organisation des chaînes polymériques se fait de façon à ce que l'empilement de ces dernières soit assuré par des liaisons π perpendiculaires au plan du substrat.

² Edge-ON : l'arrangement des chaînes polymères dans cette configuration est marqué par des liaisons π - π parallèles au plan du substrat.

vertical qui réduit le nombre efficace des chemins de percolation. **Fabiano et al.** [20] ont montré qu'un tel arrangement peut être plus efficace pour le transport dans des multicouches de P (NDI2OD-T2).

1.2.1.3 Le Graphène

Depuis sa découverte en 2004, le graphène a été revendiqué comme le sauveur de la loi de Moore, cette loi qui indique que le nombre de transistors dans les circuits intégrés se dédouble tous les deux ans [22]. En effet, ses propriétés électriques, optiques et mécaniques exceptionnelles en font un matériau idéal pour la réalisation de diverses applications à des dimensions très réduites sans augmenter le coût de fabrication [23]. Il existe plusieurs méthodes de production de monocouches de graphène. Ces méthodes peuvent être divisées en différentes catégories selon les procédés chimiques ou physiques employés.

Généralement le graphène est décrit comme une forme allotropique cristalline du carbone, il s'agit d'un matériau à deux dimensions qui peut être obtenu à partir de la séparation des feuilles de graphite. Unique en sa structure, il constitue l'élément structural de base d'autres formes allotropiques, comme les nanotubes de carbone (forme cylindrique) et les fullerènes (forme sphérique) [24].

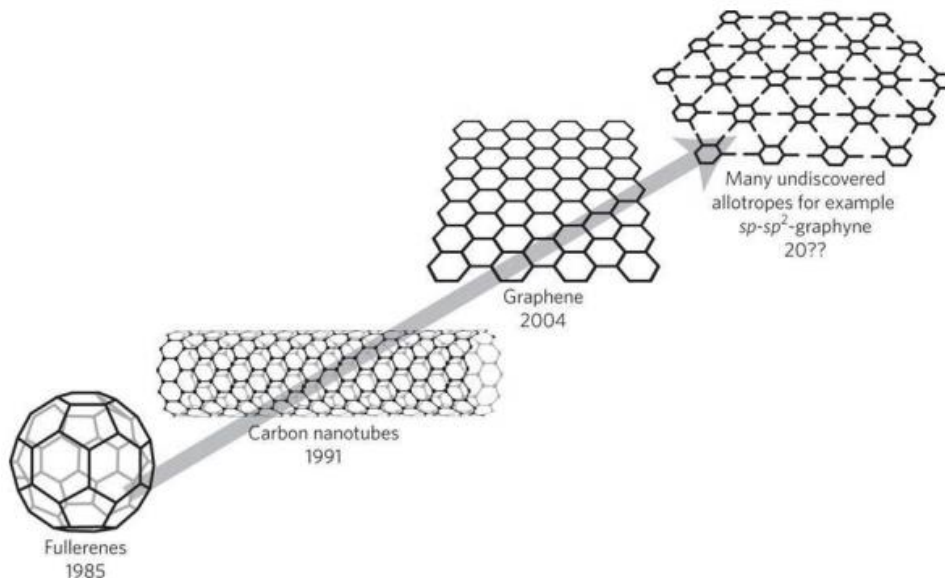


Figure I. 6 Quelques allotropes de carbone [24].

Le graphène étant un système électronique composé d'une seule couche atomique, il possède une structure cristallographique élémentaire triangulaire, constituée de deux atomes par maille (**Figure I.7.a**) où les porteurs de charge sont confinés dans un système bidimensionnel. Les

liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons covalentes, avec une distance interatomique $a = 1.42\text{\AA}$. Dans l'espace réel, chaque maille est définie par les vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)$$

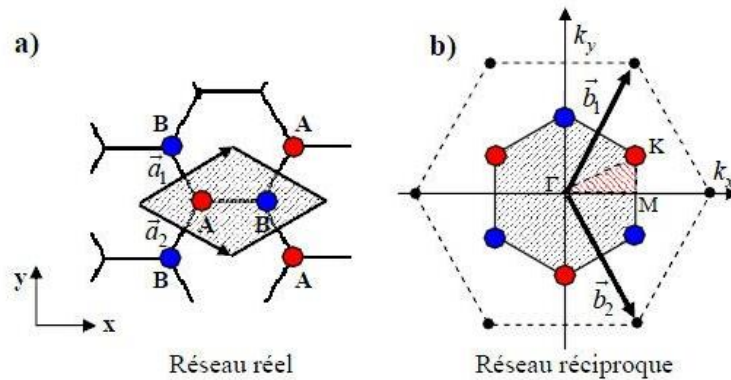


Figure I. 7 Position des atomes dans un plan de Graphène a) la maille unité grisée, contient deux atomes de carbone. b) Réseau réciproque du Graphène.

La présence de deux atomes par maille élémentaire, entraîne l'existence de deux points non équivalents K et K' appelés points de Dirac. Ces points sont situés aux extrémités de la zone de Brillouin qui est définie par la relation : $\vec{a}_1 \vec{b}_1 = \vec{a}_2 \vec{b}_2 = 2\pi$. Ainsi, les vecteurs élémentaires du réseau réciproque (**figure I.7.b**) s'écrivent :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$$

Ces points sont d'une importance particulière, ils définissent les propriétés électroniques du graphène, et confèrent aux électrons de conduction un mouvement ultra-relativiste (vitesse comparable à la vitesse de la lumière). Les coordonnées des points de Dirac sont données par :

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$$

Plusieurs méthodes de préparation de monocouches de graphène existent, on trouve par exemple le graphène obtenu à partir d'un recuit thermique du carbure de silicium [25] ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [26][27]. D'autres méthodes s'avèrent être intéressantes, par exemple la préparation des nano-rubans de graphène avec des tailles bien déterminées à partir des nanotubes de carbone à parois multiples [28]. Plus précisément, cette méthode consiste à venir couper les nanotubes de carbone le long de leur axe par gravure plasma ou par forte oxydation. La

figure I.8 présente une image de microscopie à force atomique (AFM) de ces structures de graphène.

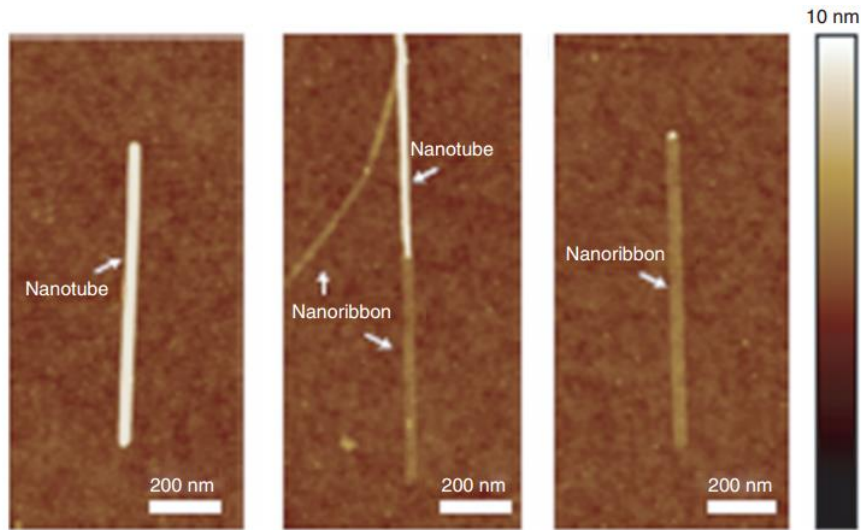


Figure I. 8 Image AFM d'un nano-ruban de graphène obtenu par l'ouverture d'un nanotube de carbone.

Les propriétés électroniques de ces nano-rubans sont déterminées par la structure de leurs bords (armchair ou zigzag) et leur largeur, en effet la valeur du gap énergétique augmente avec la diminution de la largeur du nano-ruban.

Depuis longtemps, les scientifiques considèrent l'oxyde de graphite comme étant un matériau à base de multicouches de graphite. Ce n'est qu'après l'isolement du graphène par clivage micromécanique que cette constatation a été réexaminée et qu'ils ont constaté que la méthode développée par **Hummers et al** [29], produit des monocouches de graphène oxydé en dispersant de l'oxyde de graphite dans l'eau. Ces monocouches de GO chimiquement préparées peuvent être considérées comme une étape qui précède la production du graphène pure par l'élimination des groupes d'oxygène.

La première dispersion de monocouches de graphène a été présentée en 2006 par **Ruoff et al** (figure I.9). Ils ont utilisé l'hydrazine pour réduire les monofeuillets de GO préparés par la méthode Hummers [29]. Bien que plusieurs méthodes réductrices aient été appliquées par plusieurs groupes de recherche dans les années suivantes, aucune méthode n'a pu atteindre une réduction totale des monocouches de GO. Ceci est en accord avec la théorie qui prédit qu'une réduction de GO de 75% à 6,25% (rapport C: O 1 :16) est le maximum qu'on peut atteindre [30]. Pour cette raison, les monocouches de graphène isolées obtenues à partir de la réduction de GO sont généralement appelés "oxyde de graphène partiellement réduit (RGO)" ou graphène converti

chimiquement (GCC). Un des plus grands inconvénients des GO est leur très faible conductivité électrique.

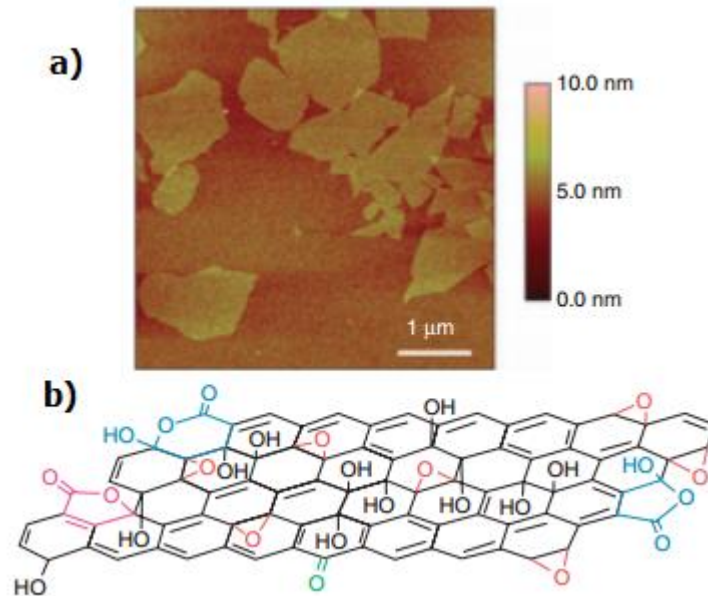


Figure I. 9 a) Image AFM des monofeuillets d'oxyde de graphène (GO) sur un substrat de silicium b) structure chimique du GO proposée par Ajayan et al [31].

Théoriquement, les monofeuillets de GO deviennent conducteurs lorsque les groupes fonctionnels atteignent 25% [30]. Après l'élimination des groupes d'oxygène, les rGO peuvent être suivis par un recuit à des températures élevées. Dans ce processus, les défauts qui restent après la réduction sont réarrangés et le caractère aromatique des monocouches augmente. Cependant, la présence de groupes d'oxygène sur la surface de graphène n'est pas toujours non souhaitable. En effet, ces groupes fonctionnels peuvent être utilisés pour la fonctionnalisation supplémentaire des monocouches pour d'autres applications comme les capteurs de gaz ou le stockage de l'énergie.

1.2.2 Propriétés électroniques des matériaux organiques

1.2.2.1 Structure de bande des matériaux organiques

La structure de bande d'énergie des semiconducteurs organiques est différente de celle des matériaux monocristallins tels que le silicium et le GaAs. En effet, les semiconducteurs classiques sont caractérisés par des atomes fortement liés et ordonnés sur des grandes distances. Ainsi, leurs électrons qui sont nombreux et délocalisés sur un continuum de niveaux énergétiques se déplacent librement sous l'influence d'un champ électrique appliqué pour former un courant de charge. L'injection de ces charges dans de tels matériaux rigides ne conduit pas à des déformations

structurelles qui peuvent jouer le rôle de pièges. Cependant, dans les systèmes organiques, les molécules sont maintenues entre elles, entre autres, par des faibles liaisons de Van der Waals. L'injection des charges dans le SCO perturbe les liaisons intramoléculaires et se traduit par une déformation de la molécule. Ceci conduit à une forte localisation des charges avec un libre parcours moyen de l'ordre de la distance intermoléculaire. Les bandes d'énergies sont remplacées par un nombre fini d'états excités, plus discrets. Elles sont généralement assez larges (1-4 eV) [32].

Le SCO devient conducteur soit par injection via un champ électrique et dans ce cas le choix du métal est très important (niveau de Fermi du métal doit être proche du niveau LUMO pour l'injection des électrons et de l'HOMO pour l'injection des trous), soit par dopage chimique par l'introduction d'impuretés dopantes à proximité de la chaîne par des réactions d'oxydation (type P) ou de réduction (type N) ou alors par absorption de photons.

L'élément clé de la structuration d'un matériau organique conjugué est le carbone. Il s'agit d'un élément du tableau périodique qui appartient à la classe des semiconducteurs. Possédant 4 électrons de valence, la configuration électronique de l'atome de carbone est de cette forme ($1s^2 2s^2 2p^2$) avec une orbitale 2p non occupée (**figure I.10**). Cette configuration est instable, ce qui fait qu'un électron de la couche externe passe de l'orbitale 2s à l'orbitale 2p, formant ainsi l'état excité de l'atome de carbone.

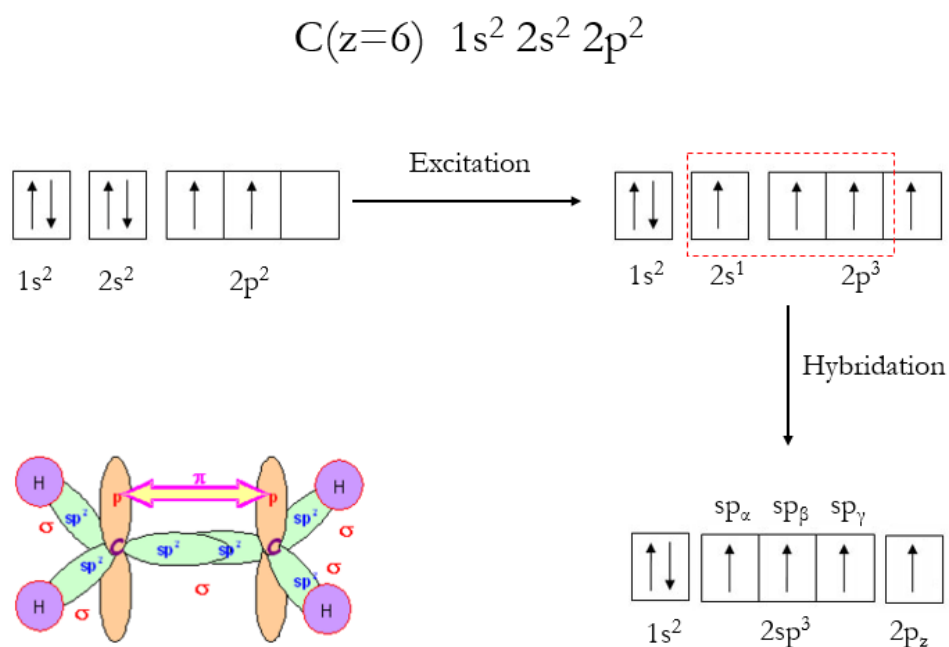


Figure I. 10 Configuration électronique de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité puis vers une hybridation sp^2 , en bas à gauche un exemple d'une molécule d'éthylène où figurent les orbitales (π) et (σ) de la molécule C_2H_4 .

La création de liaisons covalentes avec d'autres atomes, entraîne la fusion des orbitales atomiques 2s avec les orbitales atomiques 2p. Ainsi se forment de nouvelles orbitales dites hybrides. Parmi les différents types d'hybridation, celle qui nous intéresse est l'hybridation de type sp^2 , c'est l'état rencontré dans les molécules conjuguées, dans laquelle l'atome de carbone apparaît trivalent.

L'exemple le plus simple est la liaison moléculaire formée entre deux atomes de carbone dans une chaîne alcane tel que le Polyéthylène $(CH_2)_n$. Les deux Orbitales atomiques hybrides (sp^2) des atomes de carbones forment deux nouvelles orbitales moléculaires, appelées σ et σ^* .

L'interaction entre les orbitales atomiques conduit à un dédoublement de l'énergie, de sorte que l'énergie de l'orbitale σ sera inférieure aux orbitales atomiques, tandis que l'énergie orbitale σ^* aura une énergie plus élevée. L'occupation de l'orbitale σ est énergétiquement favorable, elle se remplit par des électrons (avec des spins opposés) à partir de la première orbitale atomique, résultant en une liaison simple. L'occupation des orbitales σ^* , appelées aussi les états d'anti-liaison, nécessite une énergie supérieure. Le chevauchement significatif des orbitales atomiques d'origine conduit à une différence d'énergie $E_{\sigma^*} - E_{\sigma}$ relativement grande entre les orbitales moléculaires [33].

D'un autre côté, une double liaison entre les atomes de carbone est formée à partir des orbitales atomiques pz. Ce mixage contribue à la formation d'orbitales moléculaires π et π^* . Le chevauchement spatial entre les orbitales pz (qui sont perpendiculaires à l'axe de liaison) se traduit par une petite séparation énergétique ($E_{\pi} - E_{\pi^*}$) entre les orbitales π et π^* . Contrairement aux orbitales σ , qui sont localisées entre les noyaux atomiques, les orbitales π sont souvent délocalisées sur de nombreux atomes. Cela se produit le plus souvent dans les chaînes de carbone avec une alternance de liaisons simples et doubles (appelées liaisons conjuguées).

Ces propriétés sont d'une importance particulière pour déterminer les états d'énergie de bande. Dans l'exemple de la **figure I.11**, la liaison π est celle qui nécessite la plus forte énergie d'extraction et correspond ainsi à l'orbitale la plus haute occupée ou niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) alors que la liaison antiliante π^* nécessite la plus basse énergie d'extraction et correspond à la plus basse orbitale atomique inoccupée ou niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

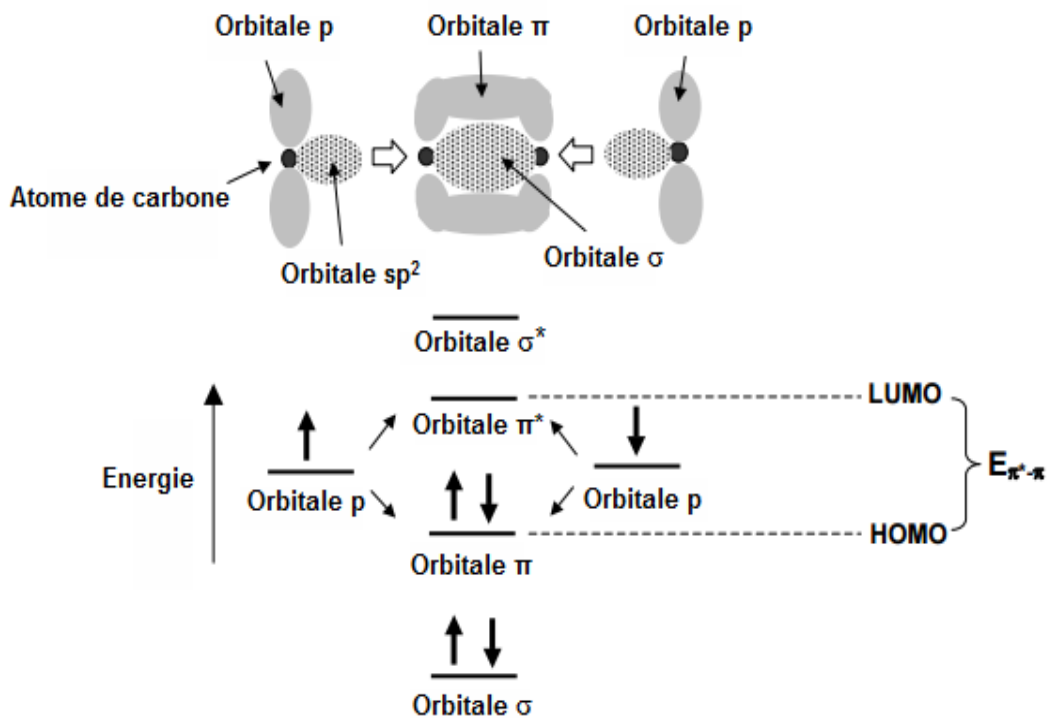


Figure I. 11 Représentation schématique de la double liaison entre deux atomes de carbone, les orbitales π et π^* représentent respectivement l'HOMO et la LUMO de la molécule organique.

Ainsi, l'écart d'énergie entre les états HOMO et LUMO est analogue au gap d'énergie entre les niveaux de bande de valence et de conduction dans le cas d'un semiconducteur classique. Il faut bien noter que l'écart énergétique entre les deux niveaux d'énergies des liaisons liantes (σ) et antiliantes (σ^*) est très important, par conséquent il ne correspond pas à des niveaux d'énergie permettant la conduction.

L'association de plusieurs liaisons au sein d'une molécule va former un système d'orbitale π délocalisé qui provient du recouvrement tout au long des orbitales p_z des atomes de carbones, ainsi dans le cas d'une macromolécule composée de N atomes on aura N niveaux liants et N niveaux antiliants, ce qui fait que les niveaux d'énergie au sein de la bande HOMO ou LUMO sont discrets, mais se chevauchent entre eux sur l'ensemble du squelette de la molécule pour former ce qu'on appelle la notion de bande. Une représentation simplifiée du schéma de bandes en fonction des longueurs de chaînes moléculaires est donnée par la **figure I.12**. On peut constater que l'augmentation du nombre de niveaux d'énergie contribue à la diminution de la valeur du « gap » entre les niveaux LUMO et HOMO de la macromolécule en diminuant l'écart énergétique entre les liaisons π liantes ou π antiliantes de chaque molécule.

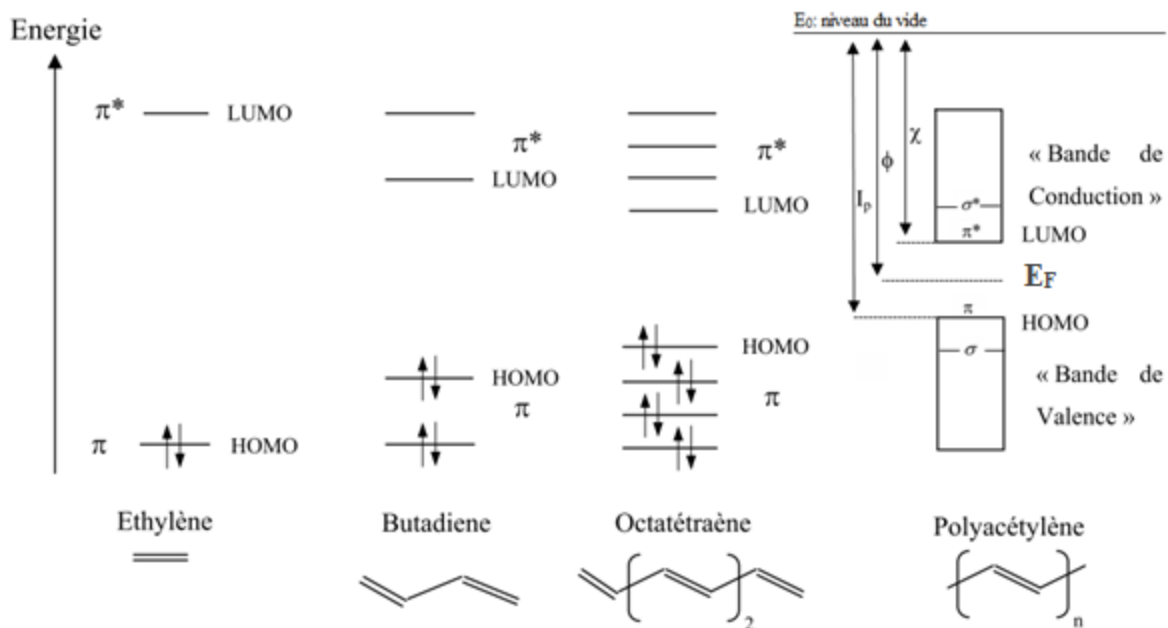


Figure I. 12 Diagramme de bande des orbitales moléculaires. Évolution du diagramme des bandes en fonction du nombre de molécules qui constituent la chaîne [34].

Les semiconducteurs organiques sont caractérisés par une affinité électronique χ qui correspond à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron, un potentiel d'ionisation I_p correspondant à la différence entre le niveau du vide et le niveau de l'HOMO et un travail de sortie qui est défini par la différence entre l'énergie de Fermi et le niveau du vide (Figure I.12).

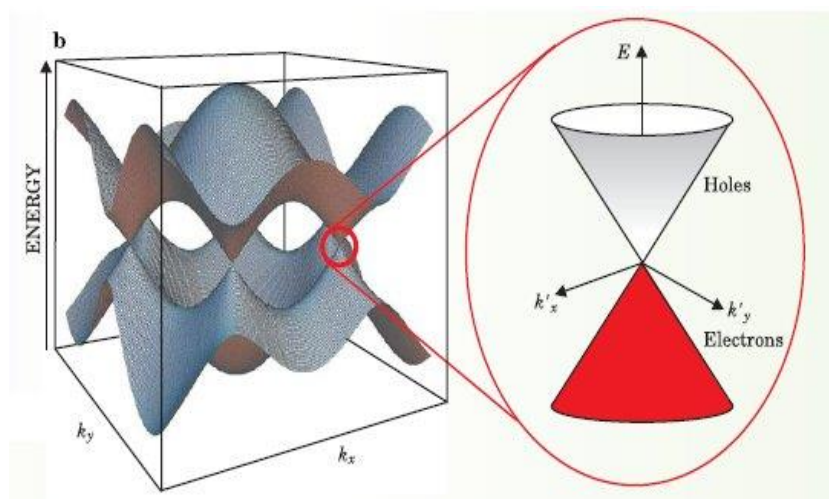


Figure I. 13 Structure des bandes d'énergie du graphène.

Dans le cas du graphène, les atomes de carbone présentent trois liaisons de valence σ hybridées sp^2 . Par conséquent, des liaisons π liantes et π^* antiliantes sont formées par l'hybridation des orbitales libres p_z , qui contiennent le dernier électron de valence avec les plus proches voisins.

Ainsi les propriétés électroniques du graphène, découlent de ces liaisons. La structure de bande électronique du graphène, obtenue par la méthode des liaisons fortes, est présentée dans la **figure I.13**.

Dans la **figure I.13**, on peut bien observer les bandes de valence et de conduction qui se touchent au point K et K', ce qui explique bien le caractère semi-métallique du graphène. Afin d'exploiter le caractère semiconducteur du graphène, de nombreuses études se sont lancées pour proposer des solutions ayant pour objectif l'ouverture du gap du graphène. Parmi ces études, on trouve le dopage électrostatique [35], la déformation uniaxiale [36] et la fabrication de nano-rubans de graphène [37].

Le **tableau I.1** illustre les énergies de gap rapportées dans la littérature pour les trois matériaux étudiés dans cette thèse obtenue par différentes méthodes de mesures. Ces valeurs varient en fonction des conditions de fabrication et de mesure.

Tableau I.1 Energies de gap des différents matériaux organiques

pentacène	2.83 eV [38]	2.27 eV [39]	2.46 eV [39]
Polyera™ N2200	1.45 eV [40]	1.85 eV [41]	
Graphène	0.02 eV [42]	0.2 eV [35]	1.4 eV [43]
	Monocouche de graphène	Dopage électrostatique	Nano-ruban de graphène

La détermination de l'écart d'énergie de gap de tels matériaux est appropriée pour la simulation, les valeurs de 2,27 eV et de 1.45 eV ont été fixées respectivement pour le pentacène et le polymère N2200. Pour la simulation d'une seule couche de graphène, on a choisi la plus petite valeur possible (0.026 eV [44]) que le simulateur peut accepter.

I.2.2.2 Affinité électronique

Un autre paramètre important qui peut être déduit du diagramme de bande d'énergie, l'affinité électronique. L'affinité des électrons est l'énergie nécessaire pour qu'un électron puisse passer de la bande de conduction vers le niveau du vide. Habituellement, cette valeur n'est pas d'une importance primordiale lors de la modélisation des transistors OFET, car on n'a pas besoin de prendre en compte l'alignement du niveau d'énergie entre les matériaux, ce qui est le cas lors de la modélisation des transistors bipolaires à hétérojonction. Cependant, des études ont montré que lorsqu'un métal est déposé au-dessus de la matière organique, une barrière d'énergie est formée à l'interface [45]. Par conséquent, lors de la modélisation d'un transistor sous configuration (Back

gate/Bottom contact). Pour la modélisation de transistors OFET à base de pentacène, Polyera™ N2200 et du Graphène, des valeurs respectives de 2.49 eV [39], 4 eV [46] et 4.24 eV [47] seront utilisées.

1.2.2.3 Permittivité diélectrique

La permittivité est une grandeur physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{I.1})$$

Où \vec{D} est le vecteur de déplacement, ϵ est la permittivité et \vec{E} est le vecteur champ électrique.

Fréquemment, la permittivité d'un matériau est donnée en comparaison avec celle de la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm) [48], considérée comme permittivité de référence. Le dioxyde de silicium, qui est typiquement un isolant, possède une permittivité relative de 3,9 tandis que le silicium et le graphène ont respectivement des permittivités de 11,8 et de 25 [49]. Le pentacène montre une permittivité de 4 [38], et une valeur de 3.5 [50] est attribuée pour le N2200 et les polymères en général. Ces valeurs seront utilisées par la suite lors de nos simulations

1.2.2.4 Densité effective des états de bande de conduction et de valence

Les densités effectives des états de bande sont des paramètres importants pour la modélisation des dispositifs organiques. Ils sont donnés par les équations suivantes :

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_{dh} kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{I.3})$$

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_{de} kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{I.4})$$

Où m_{dh} est la masse effective de trous, m_{de} la masse effective des électrons. Les densités effectives d'état pour la bande de valence (N_v) et la bande de conduction (N_c) calculées à la température ambiante sont:

$N_v = N_c = 3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [51] pour le pentacène et $N_v = N_c = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [52] pour le N2200.

Ces valeurs dépendent de beaucoup d'autres paramètres à savoir : la structure du film, la méthode de dépôt de la couche active, voir aussi le diélectrique de grille.

Ces valeurs sont beaucoup plus élevées par rapport à celles des semiconducteurs classiques ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) et à celles du graphène ($3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [44]) en raison des grandes masses effectives associées. Lorsque les valeurs de N_V et N_C devient excessivement grandes, l'abondance des états de bandes peut créer des collisions supplémentaires et cela peut réduire ou limiter le flux de charge dans le semiconducteur et ainsi, diminuer le libre parcours moyen des porteurs de charge ce qui abaisse la mobilité.

1.2.2.5 La distribution en énergie des défauts

Plusieurs études ont rapporté que les semiconducteurs organiques contiennent de nombreux défauts qui conduisent à des états électroniques supplémentaires au niveau de la bande interdite. Pour les matériaux amorphes, ces défauts sont plus marqués [53], ils sont dus aux impuretés provenant lors de la synthèse, ou / et les contaminations de l'environnement extérieur. La détermination du niveau d'énergie et de la densité de ces impuretés est très importante en raison de ses effets sur la largeur de bande et du transport de charge. Ces défauts peuvent être modélisés en utilisant une distribution gaussienne qui est centrée sur un niveau d'énergie discret dans la bande interdite.

Typiquement, les défauts sont situés à proximité de la bande de valence et de conduction et peuvent également se manifester au milieu de la bande interdite. Plusieurs méthodes sont appliquées pour déterminer la concentration des défauts ainsi que leurs profondeurs énergétiques, parmi lesquelles on cite la méthode de modulation thermique du courant limité par charge d'espace (TM SCLC) utilisée par **Silinish et al** [39] [54] sur un film de pentacène. D'autres études ont été réalisées par **Yang et al.** [55], en utilisant des méthodes capacitives avec spectroscopie transitoire de centres profonds (DLTS).

On trouve aussi les travaux de **A.Skaiky** [56] qui ont montré une densité de piège accepteur de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} et de profondeur de 0.19 eV pour le pentacène. Ces valeurs ont été utilisées aussi pour simuler le comportement des transistors OFETs et les résultats de simulation ont montré des OFETs en configuration « back gate- Bottom contacts », fonctionnant à une tension seuil de -17V et montrant des rapports ON/OFF de l'ordre de 10^3 .

Dans le cas des polymères, des études d'états de pièges ont été menées à partir des analyses des caractéristiques I(V) par **Nicolai et al** [53]. Ils avaient extrait les valeurs de densité de défauts d'une série de polymères avec des valeurs d'énergie de LUMO allant de -2.7eV à -3.6 eV, en modélisant les courants dans des dispositifs diodes. Ils ont trouvé des densités de pièges d'environ $3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, avec une énergie de $\sim 0,1$ eV par rapport à la bande LUMO. Récemment **Blakesley**

et al. [57] ont présenté un modèle de simulation dérive diffusion qui décrit le transport dans un composant à base du polymère P (NDI2OD-T2) et suggèrent une densité de piège de $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ avec une énergie d'environ 0.04 eV.

La densité de pièges ainsi que leur niveau énergétique seront étudiés dans la simulation de nos dispositifs transistors organiques à effet de champ, un des composants de base dans les applications de l'électronique.

I.3. Application au transistor organique à effet de champ

I.3.1 Les différentes géométries des OFETs

Un transistor à effet de champ est un dispositif composé d'une couche semiconductrice (active), d'un diélectrique de grille et de trois bornes de connexion, et dont on peut distinguer quatre architectures possibles et ceci selon l'ordre dans lequel les différentes couches sont déposées.

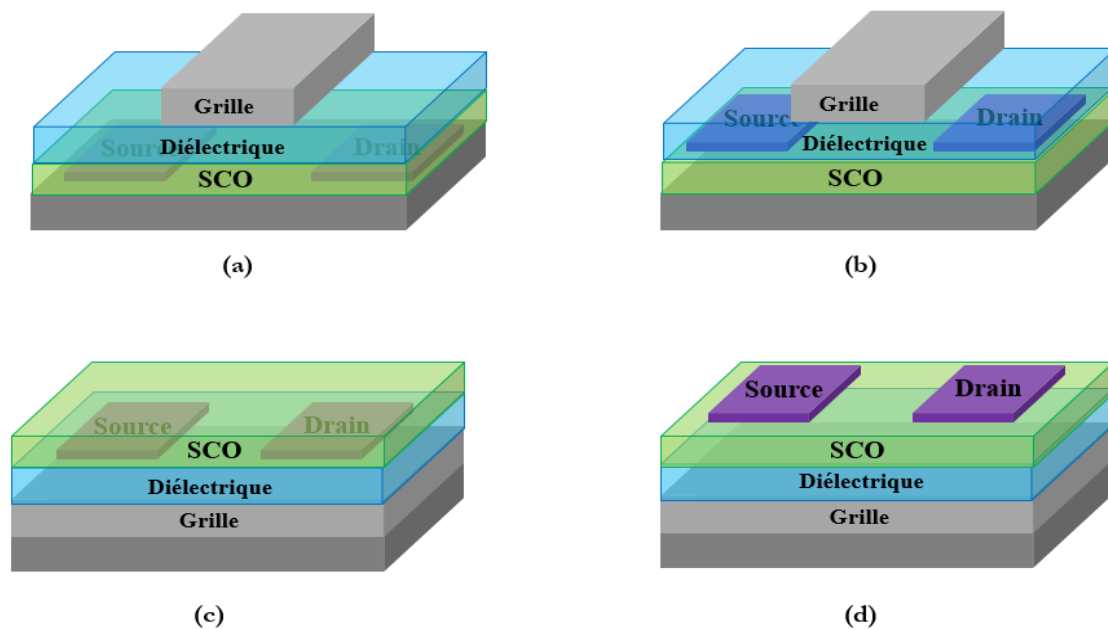


Figure I. 14 Architectures d'un OFET : a) grille haute/contacts bas b) grille haute/contacts hauts c) grille arrière/contacts bas d) grille arrière/contacts hauts.

La **figure. I.14** illustre ces différentes architectures : grille haute/contacts bas (**Figure 14.a**) grille haute/contacts hauts (**Figure 14.b**) ; grille basse/contacts bas (**Figure 14.c**) et grille basse/contacts hauts (**Figure 14.d**). Chaque architecture présente des avantages et des inconvénients et le choix d'une configuration par rapport à une autre se fait principalement en fonction des choix technologiques associés à la réalisation du transistor. Dans la plupart des dispositifs réalisés dans ce manuscrit, l'architecture la plus facile à mettre en place est la configuration grille arrière/contacts bas. Étant déposés avant le semi-conducteur, les contacts vont

nous permettre d'éviter tout risque d'endommagement de la couche active. Ces électrodes de source et de drain sont en contact direct avec le semiconducteur, tandis que l'électrode de grille est électriquement isolée du semiconducteur par le diélectrique de grille. Le courant entre les électrodes source et drain (I_{DS}) dépend à la fois de la polarisation de grille et celle de l'électrode drain. Le principe de fonctionnement d'un transistor OFET est donc de moduler la conductivité de ce canal par la tension de grille, ainsi, les différents régimes de fonctionnement peuvent être identifiés.

1.3.2 Principe de fonctionnement

La **figure I.15** montre les caractéristiques de sortie typiques, d'un transistor organique à effet de champ de type P.

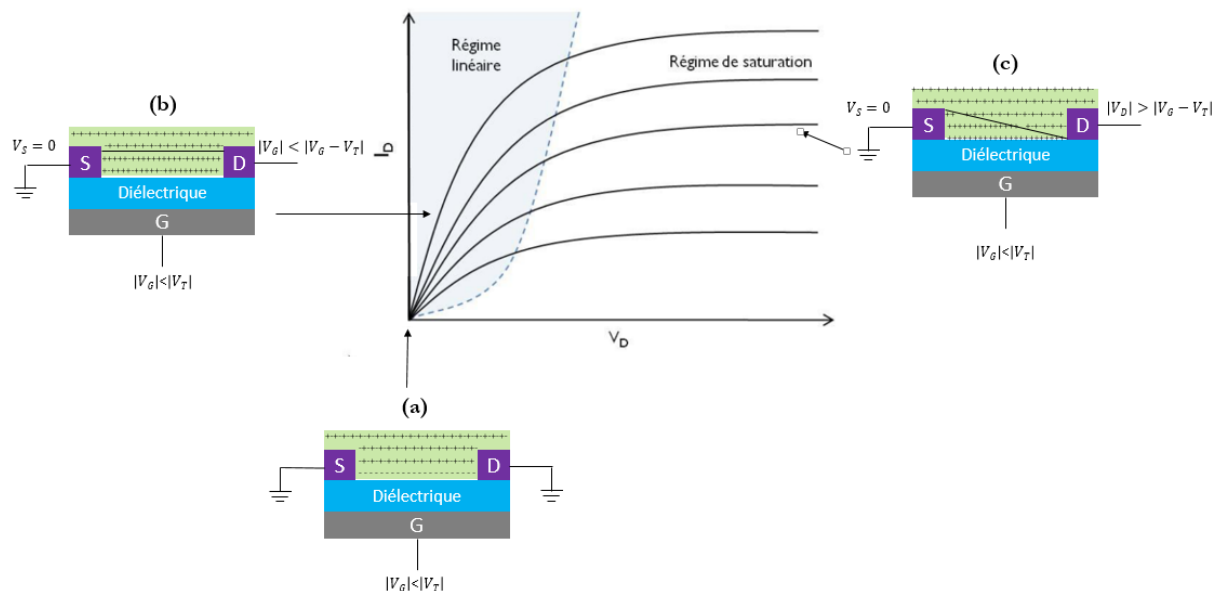


Figure I. 15 Caractéristiques d'un transistor OFET (a) régime de déplétion (b) régime linéaire (c) régime de saturation.

Lorsqu'une polarisation de grille négative est appliquée, le courant entre les électrodes drain et source est très faible voire inexistant, c'est l'état bloqué. Un potentiel supplémentaire est donc nécessaire pour que les trous s'accumulent. En effet, il existe de nombreux pièges dans la couche semi-conductrice qui peuvent être assez profonds piégeant ainsi les charges. De plus des pièges à l'interface semiconducteur/diélectrique peuvent se manifester. Ainsi, le basculement entre l'état bloqué et l'état passant ne se fera pas à $V_G=0$, mais à un certain potentiel appelé tension de seuil, V_{th} . En appliquant simultanément, une polarisation drain-source avec une tension de grille telle que ($V_{GS} > V_{DS} > 0$), les trous sont accumulés de façon non homogène vu que la répartition du potentiel est variable tout au long du canal. Un courant I_{DS} apparaît « c'est le régime linéaire ». Au fur et à

mesure que la tension de grille augmente et lorsqu'on atteint la condition ($V_{DS} > V_{GS} > 0$), une zone de saturation apparait au niveau de l'électrode source « c'est le régime de saturation ».

I.3.3 Extraction des paramètres des caractéristiques électriques

I.3.3.1 Mobilité

Le courant dans les deux régimes linéaires et de saturation est souvent analysé à l'aide des équations analytiques du modèle de **Sze** [58], qui suppose que le champ électrique perpendiculaire au courant induit par la polarisation de grille, est beaucoup plus grand que le champ électrique entre les électrodes source et drain. La mobilité est supposée indépendante de la densité des porteurs. En outre, les résistances des contacts, la densité de dopage et les effets du canal court sont négligés. L'expression du courant en mode d'accumulation est donnée par :

$$I_D = \frac{WC_i}{L} \mu \left[(V_G - V_{TH}) V_D - \frac{1}{2} V_D^2 \right] \quad (I.5)$$

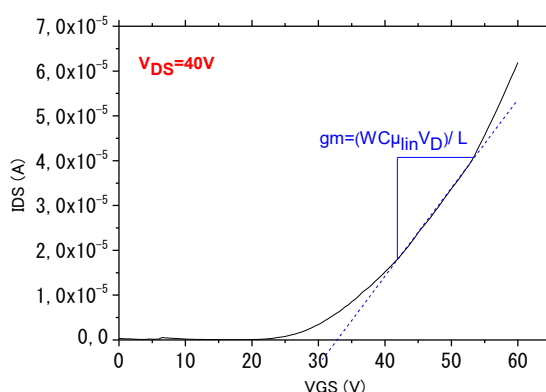


Figure I. 16 Courbe de transfert d'un transistor organique à canal N (transistor à base de Polyera™ N2200).

Où W et L sont respectivement, la largeur et la longueur du canal du transistor, C_i est la capacité de la grille par unité de surface, et μ est la mobilité des porteurs. En l'absence d'une polarisation drain-source, la concentration de porteurs de charge dans le canal du transistor est uniforme. En régime linéaire, $|V_D| \ll |V_G - V_{TH}|$ l'équation (I.6) peut être simplifiée:

$$I_D^{lin} = \frac{WC_i}{L} \mu_{lin} (V_G - V_{TH}) V_D \quad (I.6)$$

Ainsi la mobilité en régime linéaire peut être extraite à partir de la courbe de transfert en utilisant l'équation (I.7) :

$$\mu_{lin} = \frac{L}{WC_i V_D} \frac{\partial I_D^{lin}}{\partial V_G} \quad (I.7)$$

Lorsque la tension de drain augmente et atteint la condition $|V_D| \gg |V_G - V_{TH}|$. La différence entre la polarisation de grille et le potentiel de canal local près du drain est au-dessous de la tension de seuil. Par conséquent, une région d'appauvrissement se forme du côté de l'électrode drain, et le canal est donc dit «pincé». Le courant dans le régime de saturation, peut être déduit à partir de l'équation (I.8) en substituant V_D par $V_G - V_{TH}$:

$$I_D^{sat} = \frac{WC_i}{2L} \mu_{sat} (V_G - V_{TH})^2 \quad (I.8)$$

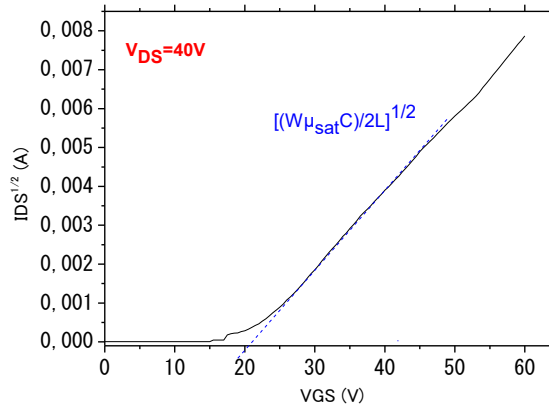


Figure I. 17 Courbe $\sqrt{I_{DS}} = f(V_{GS})$ d'un transistor organique à canal N (transistor à base de Polyera™ N2200).

La mobilité de la saturation, μ_{sat} peut être extraite à partir de l'équation (I.9):

$$\mu_{sat} = \frac{L}{WC_i} \frac{1}{(V_G - V_{TH})} \frac{\partial I_D^{sat}}{\partial V_G} \quad (I.9)$$

On note que les mobilités extraites en régime linéaire ou de saturation, ne reflètent pas nécessairement la mobilité intrinsèque du semiconducteur. La valeur extraite dépend de la rugosité du diélectrique, de la présence de dipôle en surface du diélectrique et de la résistance des contacts à l'interface semiconducteur/électrode.

1.3.3.2 Tension seuil V_{th}

La tension de seuil V_{th} , est la tension à partir de laquelle les charges commencent à s'accumuler dans le canal. Cette tension devrait être nulle puisque le transistor ne bascule à l'état

ON qu'en régime d'accumulation, mais beaucoup de paramètres peuvent influencer cette tension, comme par exemple, les impuretés, qui présentent un dopage intrinsèque dans le semiconducteur organique, et aussi la présence de pièges à l'interface semiconducteur/isolant de grille. La tension seuil peut être extraite à partir des caractéristiques de transfert $\sqrt{I_{DS}} = f(V_{GS})$ (**figure I.17**), en déterminant la valeur de l'intersection de la droite issue de la partie linéaire de cette courbe avec l'axe des abscisses.

I.3.3.3 Rapport I_{ON}/I_{OFF}

Le rapport I_{ON}/I_{OFF} des transistors classiques est d'environ 10^6 et pour les transistors OFETs il peut atteindre 10^7 [59], ce qui peut satisfaire l'exigence d'un grand nombre d'applications. Ce paramètre indique la capacité d'un dispositif à passer de l'état bloqué à l'état saturé. Il est particulièrement utile dans des applications de circuits logiques. Son importance réside dans le fait que plus il est important plus l'état bloquant et l'état passant sont distincts, ce qui permet d'identifier les niveaux 0 et 1. Pour augmenter le rapport I_{ON}/I_{OFF} on cherche à avoir un courant I_{ON} élevé et I_{OFF} le plus faible possible. Il est possible d'augmenter le courant I_{ON} en jouant sur la géométrie du transistor. D'un autre côté, la valeur du courant I_{OFF} dépend du taux d'impuretés présentes dans la couche active. Ces impuretés entraînent une diffusion des porteurs de charges. La purification du semiconducteur permet alors de diminuer le courant I_{OFF} . Ce rapport peut être extrait sur une échelle logarithmique des courbes $I_{DS} = f(V_{GS})$, en divisant le courant maximal par le courant minimal (**figure I.18**).

I.3.3.4 Pente sous le seuil S

La pente sous le seuil est la variation de la tension de grille nécessaire pour augmenter le courant de drain d'une décade. Elle peut être extraite en calculant l'inverse de la pente de la partie linéaire de $\log(I_{DS})=f(V_{DS})$ représentée par la **figure I.18**. Ce paramètre est fortement affecté par la présence de piège dans à l'interface entre l'isolant et le semiconducteur :

$$N_{trap}^{max} = \frac{C_{OX}}{q} \left[\frac{qS \log e}{k_B T} - 1 \right] \quad (I.10)$$

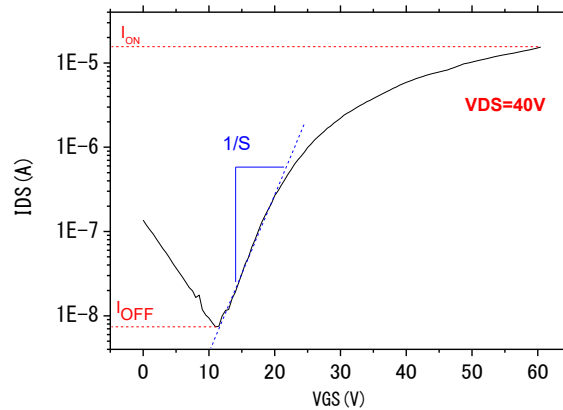


Figure I. 18 Courbe $\log(I_{DS})=f(V_{DS})$ d'un transistor organique à canal N (transistor à base de Polyera™ N2200).

Le développement des circuits à base d'OFETs nécessite des transistors stables, fiables et le plus souvent reproductibles. D'un autre côté, en modifiant leurs architectures, ces dispositifs peuvent être utilisés dans des systèmes informatiques pour simuler les capacités du cerveau pour la sensation, la perception, l'action, l'interaction voire même la cognition. Il est donc nécessaire de mettre un regard sur les principales caractéristiques de tels objets nanométriques et la possibilité de les utiliser dans de nouvelles applications s'inspirant du monde vivant.

1.4. Applications Neuromorphiques

Plusieurs questions tournent au tour de la possibilité d'utiliser les dispositifs nanométriques dans des architectures de calcul. En effet, ces nanocomposants présentent des approches différentes de celles des dispositifs conventionnels. Bien que ces nouvelles architectures sont plus tolérantes aux fautes et peuvent être réalisables à moindre coût, les défauts de fabrication, les problèmes de dérive temporelle ainsi que les bruits qui apparaissent à l'échelle nanométrique, amènent à une forte dispersion dans les caractéristiques électriques de ces dispositifs. Tenant compte de ces propriétés, une question se pose :

Quel est le paradigme de calcul le plus adapté à ces nanotechnologies ?

1.4.1 Les différentes architectures de calcul

Depuis les années 50, la plupart des architectures de calcul sont basées sur le modèle de Von Neumann [60]. Il s'agit d'un modèle qui repose sur une suite d'opérations arithmétiques et

logiques élémentaires (addition, porte inverseuse, porte ET...). Ces opérations sont organisées par un bloc de contrôle (Unité de contrôle) et l'ensemble des programmes et des données traitées sont stockées dans un bloc mémoire. L'acquisition des données et la diffusion des résultats sont assurées par un bloc Entrée-Sortie (**figure I.19**). L'effort majeur des chercheurs est de se focaliser sur la miniaturisation des dispositifs électroniques avec l'obsession d'aller plus loin en fréquence. Dès l'année 2000, l'invention du microprocesseur double cœur par IBM, a révolutionné les architectures des microprocesseurs.

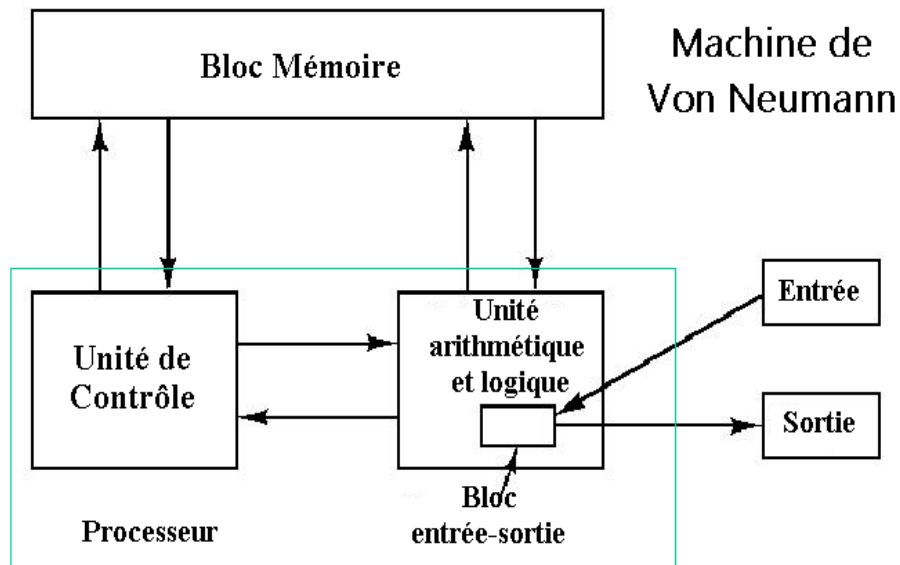


Figure I. 19 Architecture de la machine de Von Neumann.

Depuis, la course aux nombres de cœurs intégrés dans un circuit a pris la place de la course à la fréquence. En revanche, l'augmentation du nombre des cœurs pose des problèmes de parallélisme entre ces derniers et peut mener à des problèmes liés au temps de réponse de l'information et de la consommation d'énergie. D'où l'intérêt d'explorer d'autres paradigmes de calcul qui peuvent répondre à ces exigences.

Parmi les architectures innovantes à base de nanocomposants, on trouve la Nanofabric [61], la Nanocell [62], l'architecture CMOL (CMOS/nanowires/Molecular) [63], les architectures nano-FPGA [64], les architectures crossbar moléculaires [65] et les architectures neuromorphiques [66][67].

Ces différentes architectures ne proposent pas des solutions purement technologiques ou architecturales, mais combinent les deux approches. Généralement, ces deux approches se résument par :

-
- La possibilité d'exploiter les nanocomposants dans des hybridations nano-CMOS, c.-à-d. les associer avec des architectures CMOS conventionnelles, par exemple la fabrication de mémoires contenant des nanotubes de carbone.
 - Le changement radical vers de nouvelles architectures qui s'auto-organisent comme dans le cas des réseaux d'automates, les Nanocells ou bien les systèmes qui s'inspirent des réseaux de neurones.

Chacune des architectures citées présente des avantages et des inconvénients vis-à-vis du paradigme de calcul adapté aux nanostructures. Cependant, les architectures neuronales s'avèrent être des bons candidats qui tirent profit de la densité d'intégration et des nouvelles fonctionnalités apportées par les composants nanotechnologiques. D'un autre côté, les réseaux de neurones assurent une meilleure organisation d'une multitude de nanocomposants dans des architectures complexes avec une tolérance potentielle aux fautes.

Dans la suite de cette thèse, on va se focaliser sur l'une de ces variétés : les nanocomposants memristifs appelés NOMFET "Nanoparticles Organic Memory Field Effect Transistor". On présentera le fonctionnement de base de ce composant, pour montrer ensuite qu'un tel système memristif peut être adapté à une fonction neuronale.

1.4.2 Les réseaux de neurones artificiels (RNA)

Les Réseaux de Neurones Artificiels (RNA) sont un domaine de l'intelligence artificielle où on trouve des structures de données, de la classification de données et des algorithmes d'apprentissage. Beaucoup de tâches que les humains effectuent rapidement et naturellement, telles que la reconnaissance des formes, se révèlent être une tâche très compliquée pour un ordinateur lorsque des méthodes de programmation classiques sont utilisées.

L'étude des réseaux de neurones a pris donc ses origines de l'étude des systèmes nerveux des êtres vivants. L'objectif est donc d'imiter quelques fonctions du cerveau humain telles que l'apprentissage, en reproduisant certaines de ces structures de base. Contrairement au cas de la programmation classique, où le programme réagit séparément à chaque vecteur de données, les RNAs sont capables de trouver des propriétés à partir des données présentées avec une certaine tolérance d'erreur qui implique la capacité du réseau à modéliser les caractéristiques essentielles des données fournies.

Les premiers à proposer un modèle de neurones formels sont *McCulloch* et *Pitts* en 1943 [68]. Plus tard, en 1949, Hebb³ a proposé une formulation du mécanisme d'apprentissage sous

³Hebb : Donald Hebb (1904-1985) est un psychologue canadien.

forme d'une règle de modification des connexions synaptiques, c'est ce qu'on appelle la règle de Hebb. En 1958, Rosenblatt⁴ a conçu le perceptron inspiré du système visuel, il s'agit du premier réseau de neurones artificiels (RNA)[69]. Ce réseau élémentaire parvient à identifier, à apprendre des formes simples et aussi à calculer des fonctions logiques. En 1969, *Minsky et Papert* [70] ont montré l'incapacité du perceptron à résoudre des problèmes qui présentaient une non-linéarité séparable, tels que le problème de la fonction XOR.

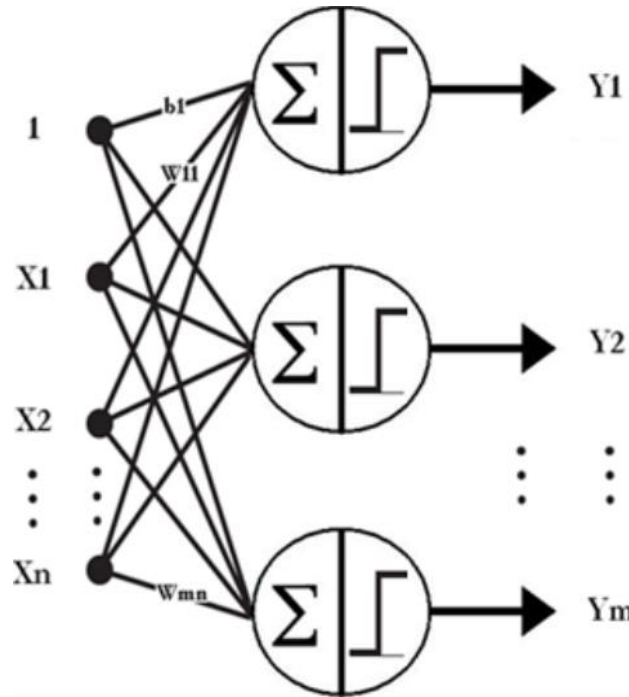


Figure I. 20 Architecture d'un perceptron

En 1982, Hopfield⁵ a publié une série de travaux démontrant l'intérêt d'utiliser les réseaux de neurones récurrents pour la compréhension et la modélisation des processus informatiques [71]. En 1986, un nouveau mécanisme d'apprentissage basé sur la rétropropagation de l'information dans les réseaux de neurones multicouches de type perceptron, a été conçu par *Rumelhart et McClelland* [72].

Plusieurs types de RNA existent et se distinguent par leurs architectures et par leurs algorithmes d'apprentissages. L'architecture d'un RNA est la façon avec laquelle les neurones sont organisés et interconnectés.

On trouve par exemple les réseaux monocouches, composés d'une seule couche de neurones ayant plusieurs entrées et plusieurs sorties. À cette architecture de base appartiennent les perceptrons et les réseaux linéaires qui se distinguent par le choix de la fonction d'activation des

⁴ **Rosenblatt** : Frank Rosenblatt (1928-1971) un psychologue américain

⁵ **Hopfield** : John Joseph Hopfield est un physicien américain né en Juillet 1933.

neurones. Le premier modèle de réseau de neurones opérationnel de type perceptron, a été proposé en 1958 par Rosenblatt mettant en évidence les idées de Hebb, McCulloch et Pitts. Le perceptron est capable d'apprendre à calculer certaines fonctions logiques tout en modifiant ses connexions synaptiques. Ce type de réseau de neurones artificiels comporte une seule couche d'entrée regroupant toutes les entrées élémentaires et une couche de sortie constituée d'un ou plusieurs neurones dont la fonction d'activation est généralement de type tout ou rien (ou de type seuil). La **figure I.20** présente l'architecture d'un perceptron.

Ce réseau comporte $n+1$ entrées et m sorties. W_{ij} le poids reliant la $j^{\text{ème}}$ entrée au $i^{\text{ème}}$ neurone de la couche de sortie. Soit :

$$Z_i = \sum_{j=1}^n w_{ij} \cdot x_j + b_i \quad ; i = 1, 2, \dots, m \quad (\text{I.10})$$

$$Y_i = \begin{cases} 1 & \text{si } Z \geq 0 \\ 0 & \text{si } Z < 0 \end{cases} \quad (\text{I.11})$$

- x_j : Entrées du neurone (j) qui peuvent être binaires ou réelles
- Y_i : Sorties du réseau de neurones
- W_{ij} : Coefficients de pondération appelés poids synaptiques
- b_i : Seuil

Le seuil b_i appelé aussi biais, peut être considéré comme une entrée supplémentaire constante. On note $X_0=1$ de poids W_0 tel que : $W_0 = -b_i$.

1.4.3 Les réseaux de neurones impulsifs

1.4.3.1 Structure du neurone biologique

Les cellules nerveuses ou neurones biologiques sont les éléments de base du système nerveux, assurant le traitement de l'information par la transmission de signaux bioélectriques appelés influx nerveux. Le cerveau humain contient entre 10^{10} et 10^{11} neurones biologiques interconnectés. La structure d'un neurone biologique est illustrée par la **figure I.21** [73] :

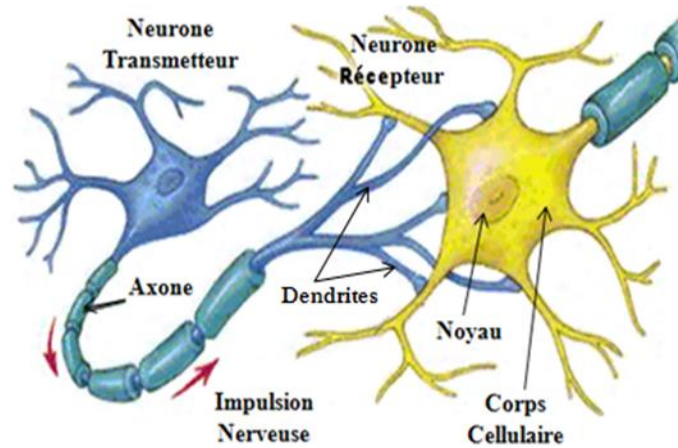


Figure I. 21 Structure du neurone biologique [73].

Le neurone est composé principalement de quatre éléments :

- **Le corps cellulaire** : Il comporte le noyau du neurone appelé aussi la machine biochimique assurant la synthèse de certaines molécules et enzymes responsables à la vie du neurone.
- **Les dendrites** : Ce sont des récepteurs qui reçoivent les signaux qui leur parviennent puis les envoient au corps du neurone.
- **L'axone** : Il assure la transmission des signaux provenant du corps cellulaire aux autres neurones par l'intermédiaire des dendrites avec lesquels il fait une jonction.
- **Les synapses** : Ils jouent le rôle final de transfert des signaux en assurant la communication entre les différents neurones. Il s'agit de multiples liaisons entre l'axone d'un neurone et les dendrites d'autres neurones.

Une des propriétés fascinantes du cerveau humain est la capacité d'évoluer en permanence et de s'adapter à un changement de l'environnement extérieur. Cette capacité à évoluer dans le temps, appelée plasticité, est principalement assurée au niveau des connexions entre les neurones (les synapses). Donc, si on veut comprendre la capacité du cerveau à se développer et les mécanismes intervenant dans la modification de la transmission synaptique au cours du temps, il est nécessaire d'étudier les règles qui régissent la plasticité synaptique.

I.4.3.2 *Synapse biologique*

Le rôle de la synapse est de pondérer la force de connexion de l'entrée d'un neurone. L'ajustement des poids synaptiques alerte le comportement du réseau [74]. Les informations sont transmises par voie chimique par l'intermédiaire de molécules appelées neurotransmetteurs.

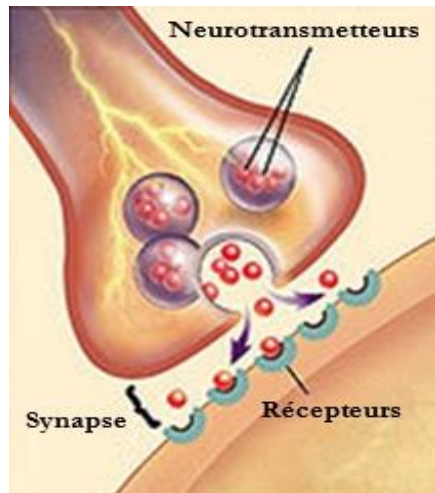


Figure I. 22 Structure de la synapse biologique [73]

La transmission synaptique est un processus complexe qui commence par la libération de neurotransmetteurs de la terminaison présynaptique. En effet, l'influx nerveux qui se propage sous forme électrique par un potentiel d'action se transforme en un signal chimique au niveau de la synapse (figure I.16). Des ions Ca^{2+} se propagent à l'intérieur de la synapse et provoquent la libération de neurotransmetteurs à travers des fentes. Ces derniers diffusent donc à travers ces ouvertures et se lient à des sites récepteurs ioniques bien spécifiques au niveau neurone post-synaptique, ce qui les amène à s'ouvrir et permettent aux ions Na^{+} de diffuser à l'intérieur de la cellule. Ceci provoque une série de réactions chimiques et conduit à un potentiel d'action post-synaptique inhibiteur ou excitateur [75]. Cette activité générée par les neurones et transmise à travers les synapses est responsable des flux d'informations et des traitements derrière les calculs complexes effectués par le cerveau.

I.4.3.3 Plasticité Synaptique à Court Terme "STP"

La caractéristique la plus importante d'une synapse, est sa capacité à transmettre un potentiel d'action (PA) d'un neurone présynaptique N1 vers un neurone post-synaptique N2. Le comportement synaptique détermine la façon dont les informations sont traitées. La synapse transforme une impulsion qui arrive à un neurone présynaptique en un déchargement chimique de neurotransmetteurs détectés par le neurone post-synaptique et qui sera transformée en une nouvelle impulsion [76].

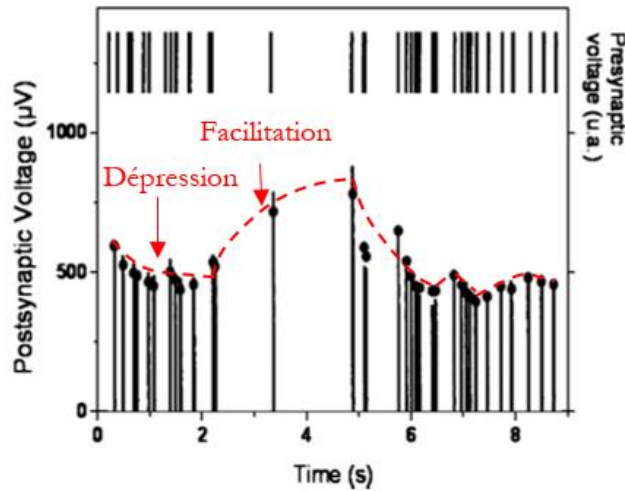


Figure I. 23 Mesure STP d'une synapse biologique [77].

La réponse d'une synapse à un train d'impulsions dépend de l'intervalle de temps entre les impulsions successives qui déterminent la quantité de neurotransmetteurs (NTs) disponibles. Selon la nature de la synapse, la réponse à un train d'impulsions de fréquence constante peut-être soit dépressive ou facilitatrice.

En revanche, la synapse biologique peut traiter les informations dynamiques lorsque la fréquence du train d'impulsions change (**figure I.23**). Dans le cas d'une synapse dépressive, un comportement de dépression est obtenu pour un train d'impulsions à fréquence élevée ce qui se traduit par une diminution des NTs en raison des faibles recouvrements entre chaque impulsion. Par contre, la réponse de la synapse augmente (comportement facilitateur), dans le cas d'une faible fréquence, car les NTs disposent d'un temps suffisant pour se rétablir).

Cette propriété a été largement étudiée dans les synapses biologiques et elle est appelée plasticité à court terme (STP) [76]. Ce comportement simple donne à la synapse des propriétés principales qui sont nécessaires pour le traitement dynamique de l'information. La plasticité synaptique à court terme sera utilisée dans la caractérisation de nos échantillons.

I.4.3.4 Plasticité Synaptique à Modulation Temporelle Relative

La dépendance des activités des neurones et des forces synaptiques sont très importantes pour le traitement et le stockage d'informations dans le cerveau [78]. L'étude des règles régissant l'efficacité des interactions synaptiques est donc le centre d'intérêt des sciences neuronales.

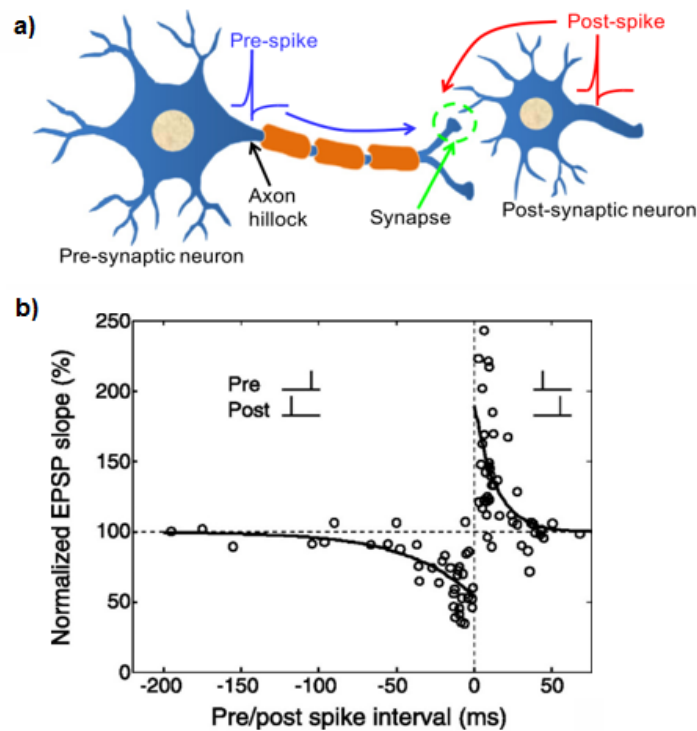


Figure I. 24 a) Impulsion neuronale (neurone présynaptique et du neurone postsynaptique) [75] b) Modification synaptique induite par des impulsions répétitives pré et post-synaptiques appariés dans les couches 2/3 du cortex visuel d'un rat [80].

Récemment des expériences ont montré que la direction et l'amplitude des forces synaptiques sont fortement liées à la synchronisation du temps relatif aux impulsions pré et post-synaptiques [79]. Dans la plupart des systèmes étudiés à ce jour, quand les impulsions présynaptiques arrivent avant les impulsions post-synaptiques, ceci conduit à un renforcement synaptique. Ce phénomène appelé plasticité synaptique à modulation temporelle relative (STDP) « Spike Timing Dependent Plasticity », est une forme temporelle asymétrique de l'apprentissage Hebbien. Tandis que lorsque les impulsions présynaptiques arrivent après les impulsions post-synaptiques, on parle dans ce cas d'un affaiblissement des poids. Ce phénomène, appelé (anti STDP), a été également observé [81].

Un composant synaptique devrait donc être un simple dispositif nanométrique à deux ou trois bornes afin d'atteindre les échelles de densité biologique. De plus, ces principales caractéristiques doivent être directement liées au parallélisme et à la tolérance aux erreurs. Le dispositif devrait imiter la plasticité en mettant en œuvre une transition analogique entre les différents états de conductance avec une faible consommation d'énergie.

Dans ce contexte on propose d'étudier, dans ce manuscrit, la fabrication et la caractérisation d'un composant hybride simple, constitué de l'assemblage des nanoparticules d'or et d'un film mince de semiconducteur organique de type N. Au-delà de la plasticité synaptique on va également

démontrer comment on peut adapter la fonction d'apprentissage synaptique à la modulation temporelle (voir chapitre IV).

Les mémoires ont beaucoup évolué ces dernières années, néanmoins il est toujours nécessaire de disposer de composants universels pour couvrir les besoins croissants en stockage de données. Les mémoires inorganiques actuelles ne sont pas compatibles avec des substrats souples, il est donc nécessaire de développer de nouvelles approches appropriées à une électronique imprimée, souple et à bas coût. Actuellement, les mémoires organiques peuvent être considérées comme des candidats prometteurs pour ces applications.

I.5. Application en mémoires électroniques

I.5.1 Classification des mémoires électroniques

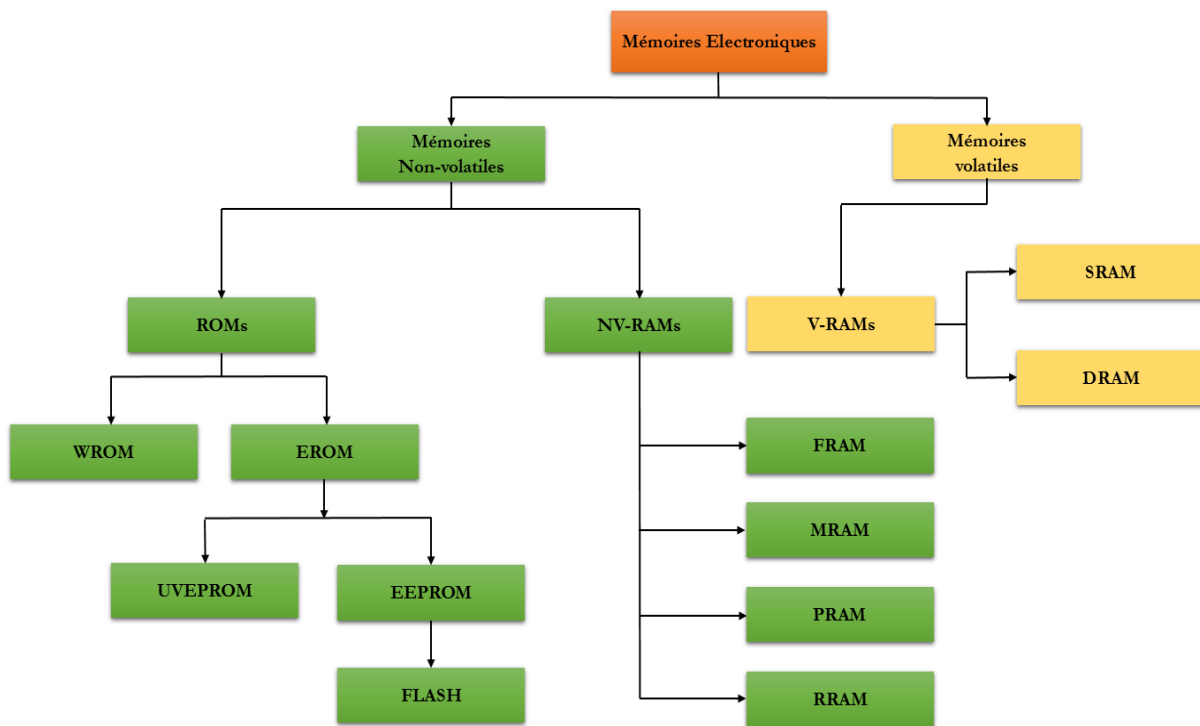


Figure I. 25 Classification des mémoires

Les mémoires électroniques peuvent être divisées en deux catégories principales: Mémoires volatiles et non-volatiles [82][83], voir **Figure I.25**. Une mémoire volatile nécessite une alimentation constante pour conserver les informations stockées: elle perd les données écrites en absence d'alimentation électrique. Une mémoire non volatile peut conserver les informations stockées même lorsque l'alimentation électrique est coupée.

I.5.1.1 Mémoires volatiles

Les mémoires peuvent être aussi classées en deux sous catégories : i) (**RAM**) les mémoires d'accès aléatoires, ii) les mémoires en lecture seule (**ROM**). Dans les RAMs, comme son nom l'indique, l'information peut être écrite ou lue sans limitation de cycles de lecture/écriture [84], alors que dans les ROMs les cycles de lecture/écriture sont limités (typiquement entre 10000 et 100000 cycles).

Les mémoires RAM peuvent encore être classifiées en RAM volatile (**V-RAM**) et RAM non volatile (**NV-RAM**). Les RAM dynamiques (**DRAM**) et les RAM statiques (**SRAM**) sont des exemples de V-RAM. Les DRAMs sont les plus utilisés dans les ordinateurs personnels et dans les postes de travail, elles stockent chaque bit de données dans des condensateurs séparés dans un circuit intégré [85]. Elle doit être régulièrement rafraîchie pour conserver l'information, d'où le nom mémoire dynamique. L'avantage des DRAMs réside dans leur simplicité: un seul condensateur et un transistor sont requis par bit (**Figure I.26.a**). Cela permet aux DRAMs d'atteindre des densités d'intégration élevées (quelques millions sur une puce de mémoire unique).

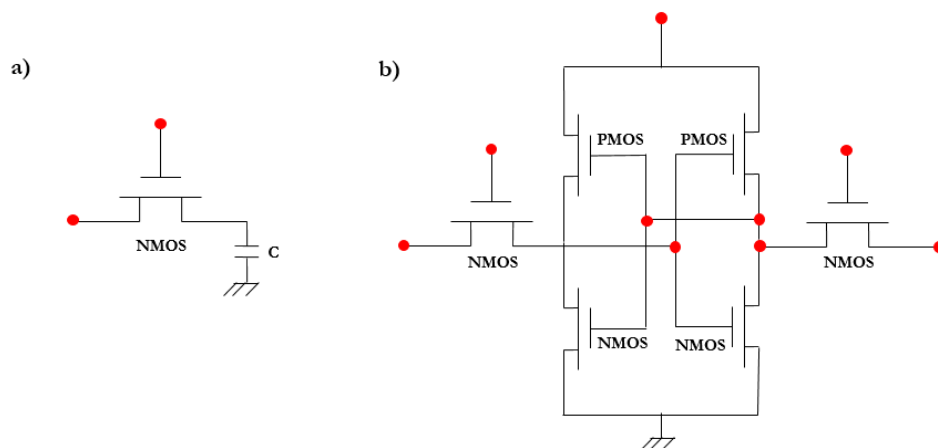


Figure I. 26 a) cellule RAM dynamique b) Cellule RAM statique [86].

Les mémoires SRAMs sont conçues pour remplir deux besoins: fournir une interface directe avec le processeur de calcul (CPU) à vitesses supérieures à celle des DRAMs et de remplacer les DRAMs dans les systèmes qui nécessitent une très faible consommation d'énergie. Contrairement aux mémoires DRAM, elles n'ont pas besoin d'être rafraîchies. Chaque bit est stocké à l'aide de bascules constituées de 6 transistors (**figure I.26.b**) et avec une telle architecture les SRAM peuvent fonctionner à des vitesses plus élevées que les DRAMs. En revanche, elles sont plus coûteuses à fabriquer en raison de leur structure complexe. De plus les six transistors prennent beaucoup plus de place qu'un transistor et un condensateur, ce qui rend ces cellules mémoires plus grandes que celles des DRAM. Les SRAMs ne sont pas donc idéales pour la mémoire principale,

mais elles sont les mieux adaptées pour les opérations secondaires comme les mémoires caches et les registres de stockage.

1.5.1.2 Mémoires Non-Volatiles

Les mémoires non volatiles (**NV-RAM**), permettent de stocker l'information en l'absence d'alimentation électrique. La première NV-RAM a été créée en 1960 [87], il s'agit d'une mémoire connectée à une batterie rechargeable pour maintenir l'alimentation de la RAM statique, lorsque l'alimentation du système est coupée. Cette technologie est encore disponible, mais elle ne fonctionne de manière efficace que pour un temps limité. L'inconvénient est que les batteries occupent la plupart de l'espace utile, et finissent par se décharger. De différents types de NV-RAM sont disponibles, on trouve les RAMs ferroélectriques (**FRAM**) et les RAM magnétiques (**MRAM**). Les RAM à changement de phase (**PRAM**) et les RAM résistives (**RRAM**) sont d'autres types de NV-RAM.

Les **FRAM** exploitent les particularités magnétiques de cristaux ferriques en champ contrôlé. Lorsqu'un champ électrique suffisamment fort est appliqué, la signature d'un matériau ferroélectrique est marquée par un cycle d'hystérésis présentant la polarisation en fonction du champ électrique appliqué [88]. La structure de la mémoire ressemble à une cellule DRAM à l'exception d'un condensateur ferroélectrique, qui reçoit des tensions variables pour réaliser la commutation. Les mémoires FRAM, introduites dans les années 1980, offrent un certain nombre d'avantages, notamment, une faible consommation d'énergie, une vitesse d'écriture rapide et une durée de vie élevée.

Contrairement à d'autres technologies de mémoires vives, les données dans la **MRAM** ne sont pas stockées en tant que charge électrique ou de flux de courant, mais par des éléments de stockage magnétique. Les cellules MRAM sont basées sur ce qu'on appelle une Jonction Magnétique Tunnel (MTJ) [89], qui se compose de deux couches magnétiques prenant en sandwich une couche isolante mince. L'aimantation de l'une des couches, agissant comme une couche de référence, est fixe et elle est maintenue dans une direction donnée. L'autre couche, agissant comme couche de stockage, peut commuter d'un état parallèle à un état antiparallèle sous l'influence d'un champ magnétique appliqué à la couche de référence, ce qui induit un changement dans la résistance de la cellule.

Les PRAMs exploitent la propriété unique des matériaux à changement de phase (PCM) [90]. De tels matériaux montrent une capacité de transition de phase réversible entre la phase amorphe et la phase cristalline à l'aide d'un chauffage par effet Joule. Cette phase de transition

provoque un changement de la résistance ainsi que de la réflectivité. Dans l'état amorphe, le matériau montre un niveau de résistance élevé et une faible réflectivité, tandis que dans la phase cristalline le matériau montre une faible résistance de sorte que les électrons peuvent facilement se déplacer à travers la structure cristalline, et il présente également une haute réflectivité.

Les RRAMs comprennent tous les types de mémoires utilisant deux ou plusieurs états de résistance distinctes [91]. Chaque cellule de mémoire RRAM est constituée d'une électrode supérieure (TE) et d'une électrode inférieure (BE) prenant en sandwich une couche de commutation. Cette cellule de commutation est caractérisée par deux résistances distinctes: un état de haute résistance (High Resistance State HRS) et un état de faible résistance (Low Resistance State LRS) [92]. La cellule conserve le niveau de résistance particulier pendant une longue durée. Comparés aux PRAMs, les RRAMs fonctionnent à une échelle de temps plus rapide, de plus, elles ont une structure plus petite et plus simple que celle des MRAMs. En effet la technologie RRAM n'utilise pas de transistors, mais plutôt des structures crossbar (**Figure I.27.d**). Cet avantage permet aux RRAMs d'être intégrées dans des structures empilées en plusieurs couches formant des mémoires 3D idéales pour des dispositifs de stockage de masse.

D'un autre côté, les mémoires ROMs sont classées soit comme des ROMs programmables une seule fois (**WORM**) soit comme des ROMs programmables et effaçables (**EPROM**). En tant que mémoires non volatiles, les WORMs sont capables de stocker les données de façon permanente et d'être lues à plusieurs reprises. Elles peuvent être écrites une seule fois, comme leur nom l'indique, et il est impossible de modifier ou d'effacer les données stockées. Les mémoires WORM peuvent être utilisées pour stocker des bases de données ou d'autres données massives où l'information doit être maintenue de manière fiable et mise à disposition sur une longue période de temps. Les EPROM peuvent être effacées soit en exposant les cellules mémoires au rayonnement ultraviolet (**UVEPROM**) [93] ou par des moyens électriques (EPROM effaçable électriquement, **EEPROM**) [94]. Une cellule EPROM se compose d'un transistor ayant la même structure de base d'un transistor MOS standard, c'est le premier dispositif à utiliser le principe de stockage de charges dans une grille flottante. Les mémoires EEPROMs sont similaires aux UVEPROMs, mais contrairement à ces dernières, peuvent être effacées électriquement avant la reprogrammation et nécessitent un transistor de sélection pour chaque transistor de stockage, ce qui augmente la surface occupée par ces mémoires.

Enfin, les mémoires **FLASH** qui sont fondamentalement constituées d'une grille flottante d'un seul transistor MOS (**Figure I.27**), à savoir un transistor avec une grille complètement entourée par un isolant. La grille flottante agit comme l'électrode de stockage, les charges sont

injectées et maintenues dans la grille flottante, permettant la modulation de la tension seuil du transistor [82][95]. Évidemment, la qualité des diélectriques garantit la non-volatilité de la mémoire, tandis que l'épaisseur du diélectrique de commande permet la possibilité de programmer ou d'effacer la cellule par de fortes ou faibles impulsions électriques. Habituellement, le diélectrique de grille entre le canal du transistor et la grille flottante est d'une épaisseur entre 5 à 10 nm. On l'appelle "l'oxyde tunnel" [96].

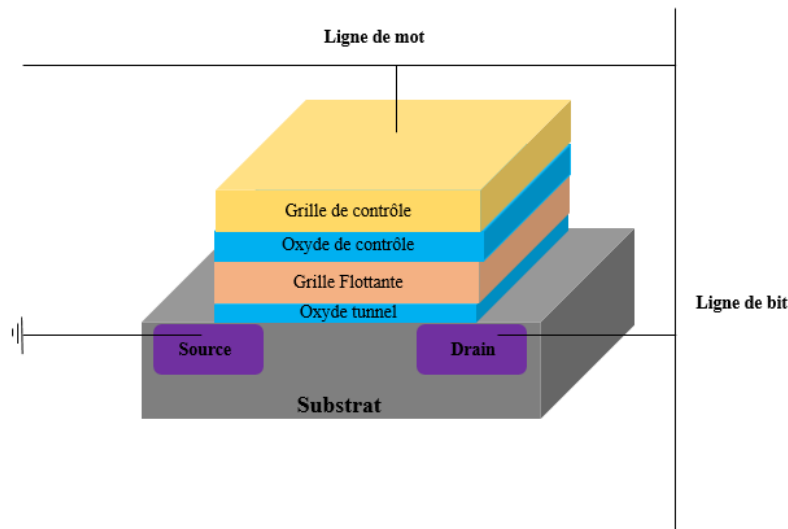


Figure I. 27 Structure de la cellule FLASH

L'opération de lecture est effectuée par l'évaluation de la tension seuil de la grille flottante par l'intermédiaire d'une tension de lecture qui ne perturbe pas l'état d'écriture et d'effacement du dispositif. Les mémoires FLASH offrent le meilleur compromis entre le coût et la reprogrammation. Le nom "FLASH" implique que le processus d'effacement est plus rapide par rapport aux mémoires EEPROM. De plus, les mémoires FLASH sont capables de stocker plus qu'un bit par cellule. En raison de ces avantages, ce type de mémoire ROM est le plus utilisé dans les ordinateurs et dans d'autres systèmes électroniques.

1.5.2 Les mémoires organiques non-volatiles

Dans cette section on s'intéressera aux mémoires organiques non-volatiles. Ces mémoires peuvent être classées en trois sous catégories et ceci selon les types de matériaux utilisés. On trouve les mémoires capacitives constituées de matériaux ferroélectriques qui présentent une hystérésis sous l'application de polarisation électrique, semblable à celle d'un matériau ferromagnétique à l'application d'un champ magnétique. On trouve aussi les mémoires résistives qui offrent la simplicité de la fabrication et la possibilité de permettre une forte densité de stockage de données sous des architectures en deux, ou même en trois dimensions (empilement de crossbars) et ceci

grâce à la commutation résistive de film minces sous champ électrique. Et enfin, les mémoires à base de transistors à effet de champ qu'on développera plus particulièrement ci-dessous..

I.5.2.1 Les Mémoires à base de Transistors Organiques à Effet de Champ

Les mémoires à base de semiconducteurs classiques sont largement répandues sous la forme de transistors à effet de champ. Comme on vient de le signaler dans la section I.5.1, une cellule SRAM est généralement constituée de six transistors à effet de champ, en revanche, une mémoire FLASH est constituée d'un seul transistor à grille flottante. Les transistors organiques à film mince (OTFT) sont particulièrement intéressants et leur processus de fabrication est généralement plus simple que celui utilisé dans les technologies silicium classiques. Comparées aux mémoires capacitives et résistives, les mémoires à transistors sont reproductibles, elles assurent une forte densité d'intégration dans les circuits intégrés et peuvent maintenir l'information pendant une longue durée (dizaine d'années) avec une bonne stabilité de courant suite à l'application de plusieurs cycles d'écriture et d'effacement.

I.5.2.3 Matériaux et structures des dispositifs

Afin d'utiliser un transistor en tant que dispositif mémoire non volatile, il est nécessaire de créer un comportement bistable en provoquant un stockage de charge dans une zone bien déterminée du dispositif. Une tension supplémentaire est ainsi introduite entre la grille et le canal semi-conducteur pour modifier la répartition des charges dans le transistor. Ce phénomène se traduit par un décalage de la tension seuil ou d'une hystérésis dans la courbe de transfert. En se basant sur le stockage de charges et sur les méthodes de polarisation au niveau de la couche diélectrique ou des interfaces, les mémoires OFET peuvent être divisées en trois catégories[86]:

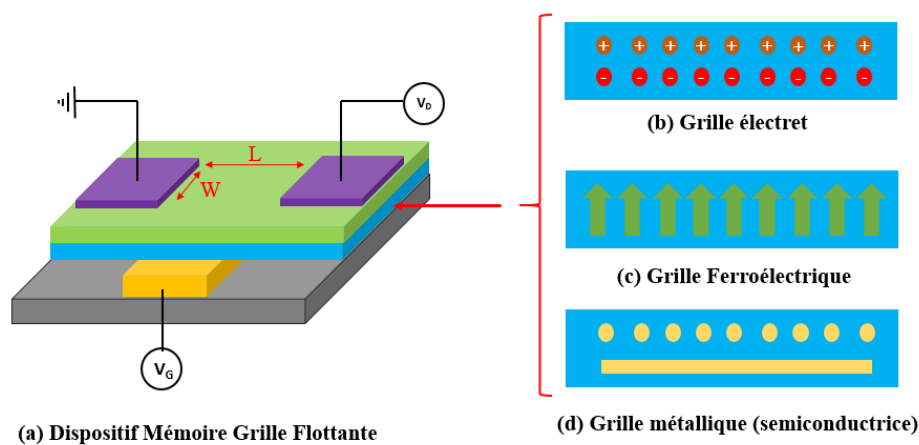


Figure I. 28 a) Dispositif mémoire OFET, avec différentes couches de piégeage de charges: b) grille électret, d) grille ferroélectrique (e) grille métallique (semiconductrice).

- Mémoire OFET à grille électret: les porteurs de charge sont piégés directement dans un diélectrique ayant une charge quasi-permanente « électret ». Il s'agit d'un matériau diélectrique qui peut conserver sa polarisation pendant une période de temps très importante, et ceci est lié à sa permittivité diélectrique et à sa résistivité électrique.
- Mémoire OFET à grille ferroélectrique : le diélectrique de grille est un matériau ferroélectrique, qui présente deux états de polarisations stables, en raison de sa polarisation rémanente.
- Mémoire OFET à grille métallique (semiconductrice) : les porteurs de charge sont stockés dans une couche conductrice ou semi-conductrice (grille flottante) complètement entourée par un diélectrique. Cette grille flottante peut être une grille continue ou bien en nanocristaux. Dans la suite on s'intéressera plus particulièrement aux mémoires à grille flottante organique.

1.5.2.3 Principe de fonctionnement

L'idée d'utiliser un transistor à grille flottante pour obtenir une mémoire non-volatile avec des structures MOSFETs a été suggérée pour la première fois en 1967 par **Kahng et al.** [97]. La couche diélectrique qui sépare la grille flottante du semiconducteur doit être suffisamment fine pour avoir un champ électrique suffisant, qui va permettre l'injection des charges dans la grille flottante. De plus cette couche diélectrique doit empêcher les charges de retourner au semiconducteur par effet tunnel ou de se perdre par des courants de fuite [98].

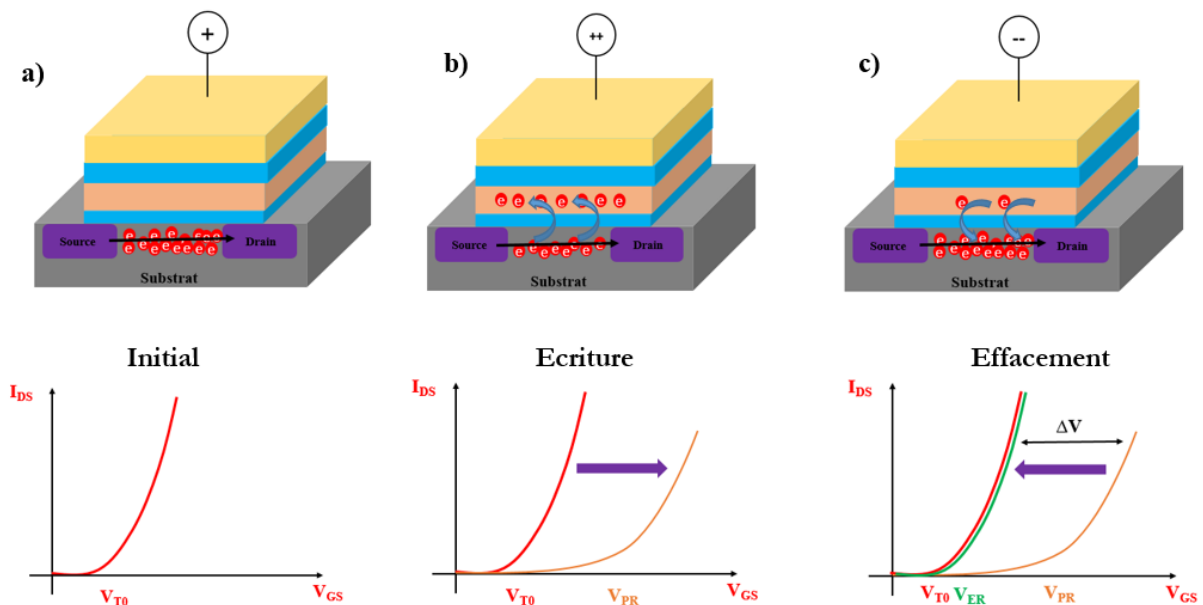


Figure I. 29 a) Mémoire FLASH à l'état initial, b) processus d'écriture, c) processus d'effacement.

L'application d'une tension à la grille de commande (tension d'écriture) permet aux électrons du canal de traverser l'oxyde par effet tunnel et de charger la grille flottante (modification de la tension de seuil V_{th}). Ainsi, le potentiel électrostatique de la grille flottante écrante les électrons du canal, et le courant entre source et drain est sensiblement réduit (**Figure I.29.b**). Comme la grille flottante est complètement isolée par le diélectrique, les charges stockées y demeurent même en absence de tension (mémoire non-volatile). Ainsi, le diélectrique entre la grille de contrôle et la grille flottante doit être suffisamment épais pour empêcher le déchargement quand $V_G=0V$. Pour libérer les électrons de la grille flottante, une impulsion de polarité opposée (tension d'effacement) doit être appliquée, ce qui les ramène au canal à travers l'oxyde tunnel. Dans ce cas, le courant drain-source augmente à nouveau (**Figure I.29.c**).

L'idée d'utiliser un transistor à grille flottante pour obtenir un effet de mémoire non-volatile a été suggérée pour la première fois en 1967 par **Kahng et Sze** [97]. Dans une structure mémoire à grille flottante, les charges sont stockées dans une couche conductrice ou semiconductrice (grille flottante). La réduction de la taille de ces mémoires présente un inconvénient majeur et ceci à cause des défauts qui se manifestent dans l'oxyde tunnel et qui affectent les charges stockées dans la grille flottante continue. En effet, la présence de défauts dans l'oxyde peut entraîner la perte de la majorité de l'information stockée (**figure I.29.a**).

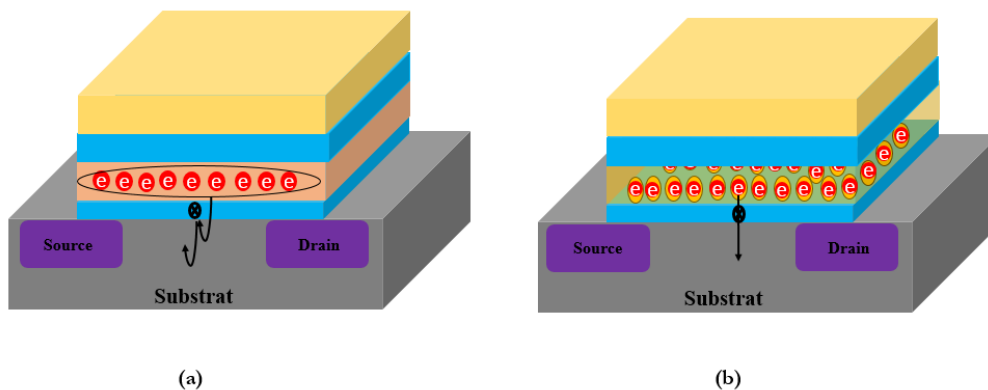


Figure I. 30 a) Mémoire à grille flottante continue b) Mémoire à nanocristaux.

Une nouvelle alternative mise en œuvre, est la mémoire à nanocristaux [86] dont la grille flottante est caractérisée par une discrétisation spatiale, chaque nanocristal étant isolé des autres (**figure I.30.b**). Les principaux avantages de cette structure sont la facilité de mise en œuvre, la grande fenêtre de programmation et le temps de rétention nettement amélioré. La présence de nanocristaux, permet non seulement d'atténuer la perte de charge à travers l'oxyde, mais aussi la mise à l'échelle de l'oxyde tunnel [86]. Alors que la plupart des études ont été réalisées avec des nanocristaux de silicium, d'autres types de nanocristaux peuvent être utilisés afin d'optimiser les

performances de ces dispositifs. On trouve par exemple, les travaux **Kolliopoulou et al** [99] qui ont démontré une mémoire hybride organique/inorganique, en utilisant des nanoparticules d'or comme des éléments de stockage de charges, déposées par une technique d'auto-assemblage chimique (**figure I.31.a**). Le processus de chargement et de déchargement des nanoparticules se fait par l'application de faibles tensions ($<\pm 6V$) à l'électrode de grille. Les mesures de rétention de charges montrent que la mémoire a un comportement non-volatile (**figure I.31.b**). Cette technologie permet la fabrication de mémoires hybrides (silicium/organique) à faible coût, ainsi que des mémoires organiques fonctionnant à des températures ambiantes.

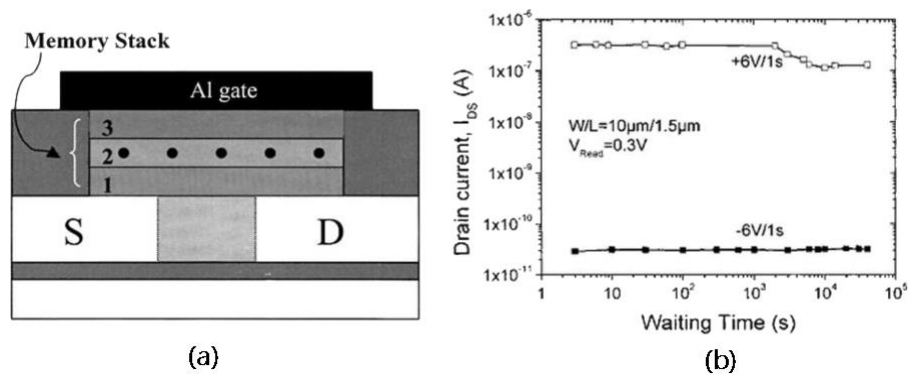


Figure I. 31 a) mémoire hybride à base de nanoparticules d'or b) Courbe de rétention de charge de la mémoire hybride [86][99].

S'inspirant de ces travaux, **Liu et al.** avaient intégré une monocouche auto-assemblée de nanoparticules d'or (NP's Au) dans le diélectrique de grille d'un OFET pour produire des effets de mémoire [100]. Le transistor est fabriqué sur un substrat de silicium type n fortement dopé (Si++) avec une couche d'oxyde d'une épaisseur de 100 nm obtenue thermiquement. Le substrat sert d'électrode de grille. Une multicouche auto-assemblée de poly-électrolyte (PAH-PSS), avec une fine couche de (4-vinylphénol) PVP, viennent couvrir les nanoparticules d'or et les séparent de la couche active qui est le poly (3-hexyl thiophène) (P3HT) [100]. Le procédé de fabrication du dispositif est représenté dans la **figure I.32**.

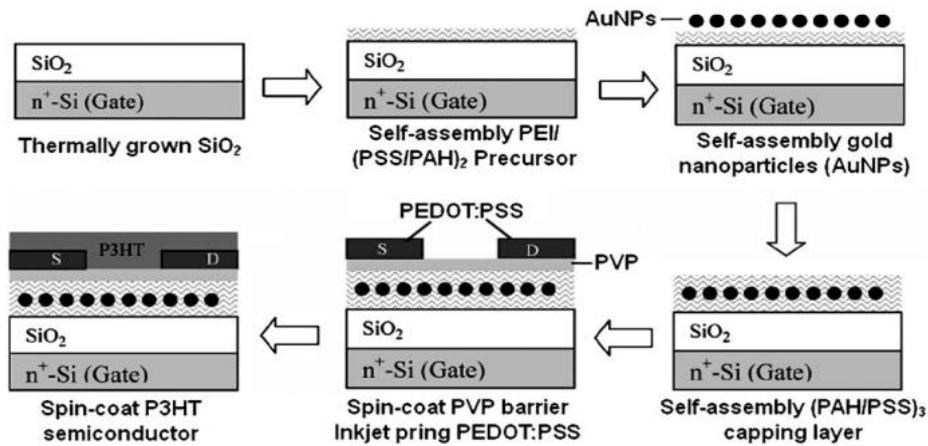


Figure I. 32 Illustration schématique du processus de fabrication de la mémoire FLASH à base de nano-grilles flottantes [100].

D'un point de vue électrique, les caractéristiques I-V montrent un effet hystérésis important (Figure I.33). Le stockage de charges dans les NP's d'or est confirmé en comparant les caractéristiques électriques avec celles d'un dispositif sans NP's d'or. La mémoire présente un rapport ON/OFF de plus de 1500 et peut conserver des données pour un temps d'environ 200 s. Le faible temps de rétention (figure I.33.c) peut probablement être attribué à la mauvaise propriété isolante du PVP et la libération rapide des charges piégées à l'interface.

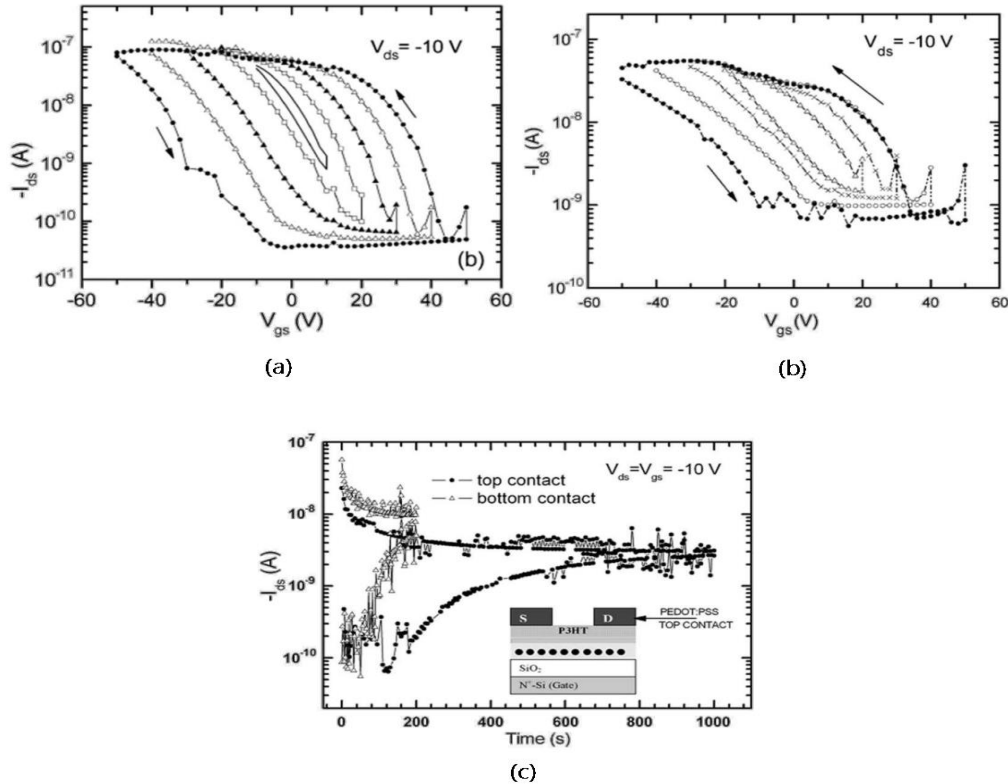


Figure I. 33 a) Caractéristiques de transfert du dispositif mémoire à base de nanoparticules d'or b) caractéristique de transfert du composant référence sans nanoparticules c) rétention de charge du dispositif mémoire à base de nanoparticules [100].

En 2010, **Baeg et al** ont développé une mémoire Flash flexible en utilisant des nanoparticules d'or de différentes tailles comme pièges de rétention de charges. Déposées thermiquement, ces nanoparticules sont entourées par une couche de polystyrène (diélectrique tunnel) et par du poly (4-vinylphenol) PVP comme diélectrique de grille de contrôle (couche bloquante). Avec une configuration (Top gate/Back contacts) cette mémoire flash est fabriquée sur un substrat souple de polyéthylène naphthalène (PEN). La couche active étant du poly [9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl]-co-(bithiophène) (F8T2), est déposée par procédé en solution. Le dispositif montre une fenêtre de mémoire de l'ordre de 40V avec un rapport ON/OFF $>10^3$.

Comme autres alternatives, les techniques d'auto-assemblage permettent également de déposer des nanoparticules d'or. A titre d'exemple, **Kim et al** ont développé une mémoire flash flexible sur un substrat en plastique avec du pentacène comme couche active. Les nanoparticules d'or déposées sur des monocouches autoassemblées (SAM) sont entourées par du PVP qui fait office de couche bloquante et de couche tunnel (**figure I.34.a**).

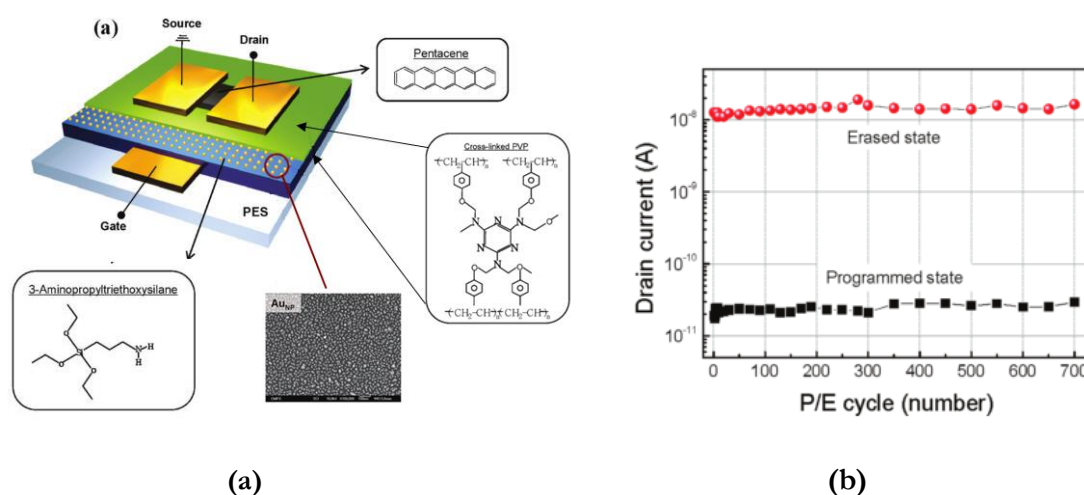


Figure I. 34 a) Représentation schématique de la structure de mémoire à base de nanoparticules d'or b) Caractéristique d'endurance de la mémoire.

La mémoire montre une fenêtre de mémorisation de 10 V pour des tensions de programmation et d'effacement respectivement égales à -90V / + 90V. Le dispositif montre aussi un courant stable après l'application de plusieurs cycles d'écriture et d'effacement (> 700 cycles). La perte des données de rétention d'environ 50% a lieu au bout d'un an. D'autres mesures de flexibilité ont été appliquées à cette mémoire, montrant une bonne stabilité mécanique (>1000 cycles) (**figure 34.b**).

Des études récentes ont montré par ailleurs, qu'en utilisant des grilles flottantes multiples, on peut faire augmenter la capacité de stockage des mémoires et par conséquent la fenêtre de mémorisation. En effet, **I.Cho et al.** [101] ont démontré cela par un dispositif constitué d'un

empilement de couches de nanoparticules d'or. Ces nanoparticules fonctionnalisées par du **tetraoctylammonium (TOA)** et adsorbées sur une couche de **poly (amidoamine) dendrimère (PAD)**, ont été déposées par la méthode couche par couche (LBL). Les films (**PAD/TOA-Au NP**) empilés en multicouches à l'interface entre le diélectrique tunnel et la couche diélectrique de grille de SiO₂ sont utilisés comme des couches de piégeage de charges (**figure I.35**). Les nanoparticules hydrophobes (TOA-NP's Au), ne montrent pas de répulsion électrostatique inter-particulaire et forment un réseau de couches assez denses sur le film de PAD.

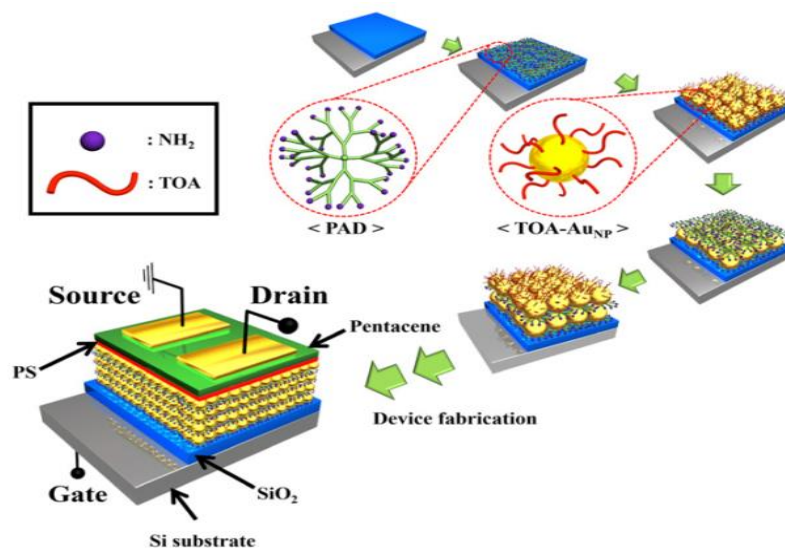


Figure I. 35 a) Représentation schématique 3D du dispositif mémoire OFET à base de multicouche de NP's d'or [101].

Les couches de piégeage de charges sont préparées sous une atmosphère d'air ambiant sans traitement thermique. Cette approche présente un avantage important dans l'augmentation de la densité des particules métalliques dans une structure multicouche de (PAD / TOA-AuNP). En effet, la densité des NP's d'or qui est égale à $1,82 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ dans le cas d'une seule couche, augmente pour atteindre $7,54 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour 4 couches.

Ceci influe directement sur la valeur de la fenêtre de mémorisation ΔV_{th} qui passe à son tour de 97V à 146 V (**figure I.36**). Cette étude montre aussi un rapport ON/OFF d'environ 10^6 et la fiabilité des propriétés de mémoire de ce dispositif a été confirmée par la mesure de la rétention qui est supérieure à 10^5 s des données et de l'endurance qui montrent que le dispositif reste stable après l'application de 200 cycles d'écriture et d'effacement.

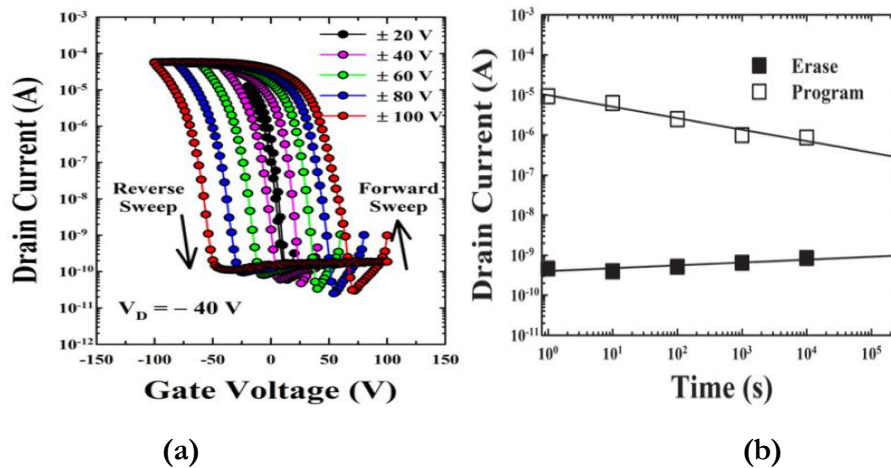


Figure I. 36 a) Caractéristique de transfert de la mémoire OFET préparée à partir de 4 couches de NP's d'or (PAD/TOA-AUNP)₄ b) test du temps de rétention, du dispositif de mémoire OFET préparé à partir de 4 couches de NP's Au (PAD / TOA-AUNP)₄ [101].

L'importance de ce travail réside dans le fait que les performances de la mémoire peuvent être améliorées grâce notamment à un contrôle précis de la densité des pièges de charges dans la direction verticale ainsi que dans la direction latérale.

En plus des nanoparticules métalliques, d'autres types de nanostructures ont été également appliqués comme des nano-grilles flottantes [98][102], à titre d'exemple, les Fullerènes C₆₀, les nanotubes de carbone CNT, le graphène [103][104] et l'oxyde de graphène dans sa forme réduite [105]. La sélection appropriée des matériaux ainsi que l'optimisation de leurs nanostructures (tailles et répartitions) sont très importantes pour atteindre d'excellentes caractéristiques de mémoire non volatiles [106][107][108].

En utilisant une solution de molécules de fullerène (C₆₀) comme grille flottante, **Y. Zhou et al** ont mis au point une structure de mémoire flexible [109] (**figure I.37**). Ils ont étudié les mécanismes responsables du piégeage de charges à la fois pour un semiconducteur de type P (**pentacène**), et un autre matériau de type N (hexadecafluorophthalocyanine de cuivre (**F16CuPc**)). Le choix de l'alumine (Al₂O₃) comme diélectrique de grille de commande conduit à une amélioration des caractéristiques électriques de la mémoire. En effet, la technique de dépôt (dépôt par couche atomique ALD) permet l'obtention d'un isolant de grille avec de meilleures qualités (pas trop de défauts), ce qui conduit à minimiser le courant de fuite et à atteindre des faibles tensions de fonctionnement.

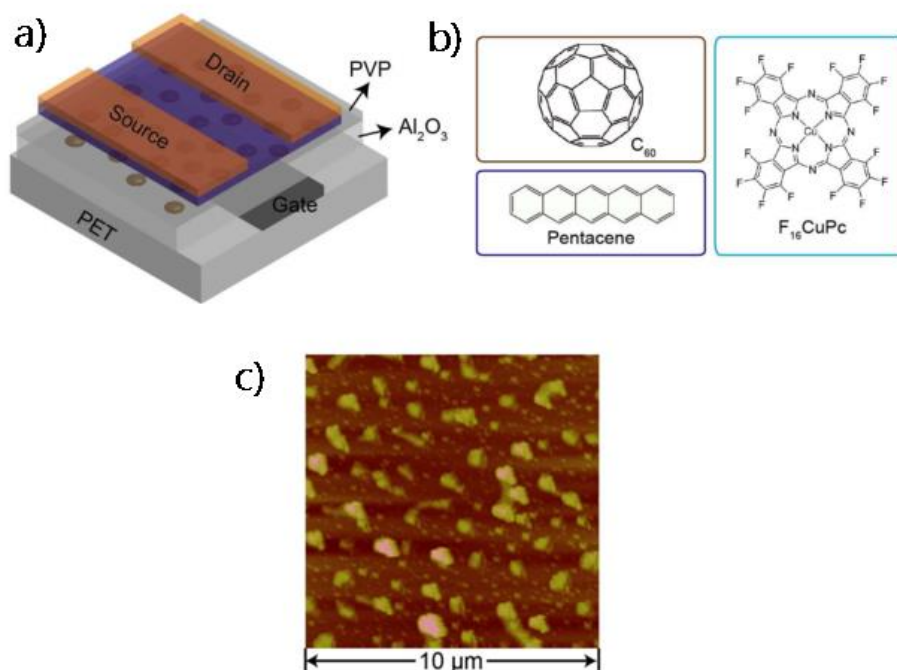


Figure I. 37 a) Structure 3D de la mémoire FLASH b) Structures chimiques des différentes molécules utilisées c) Image AFM de la grille flottante en C_{60} [109].

Ces mémoires ont montré un comportement de piégeage ambipolaire dans les dispositifs à base de pentacène et un comportement de piégeage unipolaires dans les dispositifs à base $F_{16}CuPc$. L'approche du piégeage de deux types de porteurs de charge (électrons et trous) dans les dispositifs de mémoire est un élément important pour atteindre une grande fenêtre de mémorisation.

La **Figure I.38** montre les caractéristiques électriques des deux états (état après polarisation positive de 5 V pendant 1 s notée état ON et l'état après la polarisation négative -5 V pendant 1 s noté comme l'état OFF). La fenêtre de mémorisation atteint environ 4 V avec un maximum de rapport ON/OFF de l'ordre de $1,5 \times 10^3$. Ces mémoires montrent de plus un courant stable pour plus que 500 cycles d'écriture et d'effacement. Par ailleurs, une perte d'environ 19,2% de la fenêtre de mémorisation a été mentionnée après un temps de rétention de 10^4 s.

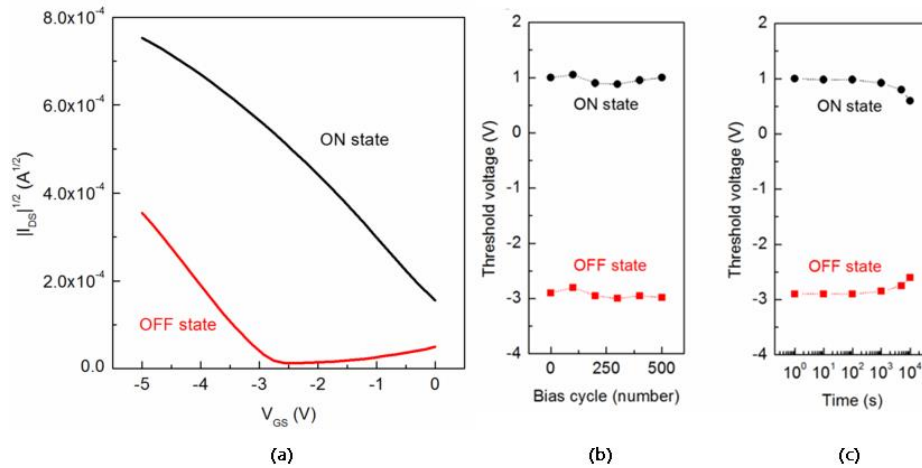


Figure I.38 a) Caractéristique de transfert du dispositif mémoire à base de pentacène b) Caractéristique d'endurance de la mémoire c) Caractéristique de rétention de mémoire [109].

En plus des pièges en semiconducteurs organiques, d'autres nanomatériaux 2D ont été utilisés, comme l'oxyde de graphène (GO) [110], le disulfure de molybdène (MoS₂) [111], l'oxyde de graphène réduit (rGO) [112] ou encore les boîtes quantiques de graphène (GQDs) [113]. Ces derniers utilisent les phénomènes de confinement quantique lié à leur taille nanométrique et uniforme.

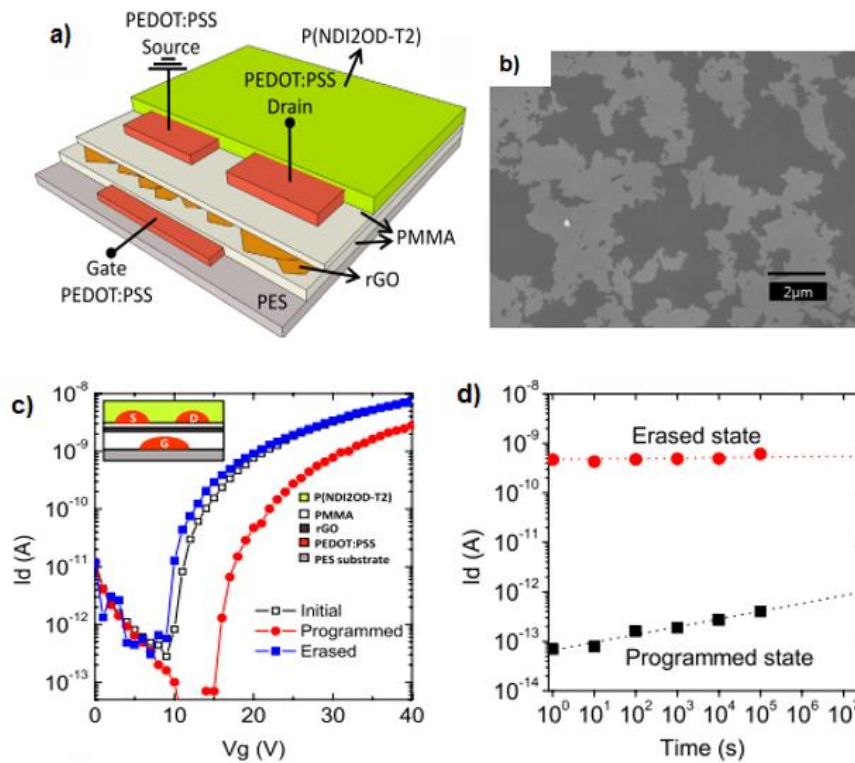


Figure I. 39 a) Représentation schématique du dispositif de mémoire organique flexible à base de rGO b) Image MEB des monofeuillets de graphène (rGO) c) Caractéristiques de mémoire programmables, après l'application de tension d'écriture et d'effacement d) Propriétés de rétention de données du dispositif [114].

En 2013 **Kim et al** [114], ont développé un dispositif de mémoire organique flexible, fabriqué seulement par des procédés en solution. Les électrodes source, drain et grille ont été imprimées à l'aide d'une imprimante jet d'encre avec une solution organique de PEDOT : PSS. Le semiconducteur utilisé est le P (NDI2OD-T2)_n a été déposé à la tournette (**figure I.39.a**).

La couche de piégeage de charges est composée de monofeuillets d'oxyde de graphène réduit (**rGO**) (**figure I.43.b**), qui ont été préparés sous la forme d'une solution par la méthode de Hummer [115]. En étudiant les variations des tensions seuil en fonction des cycles de programmation et d'effacement (P/E), les auteurs ont remarqué que la fenêtre de mémoire augmente en fonction du temps de polarisation appliquée. L'effet de mémoire est observé pour des laps de temps inférieurs à 1s et le dispositif montre aussi une rétention de charge élevée (>10⁵). Aucun changement n'a été signalé après plusieurs tests d'endurance électriques et mécaniques de la mémoire. Ce groupe suggère également qu'une optimisation du diélectrique de grille pourra améliorer les performances de leur dispositif, baisser les tensions de fonctionnement et voire aussi augmenter la fréquence d'utilisation.

L'utilisation de la double grille flottante est une autre solution pour améliorer la rétention des charges. Ces architectures de mémoires (**DFG**) dites aussi mémoires hybrides utilisent deux matériaux différents comme grilles flottantes. Une parmi les mémoires DFG les plus intéressantes est celle reportée par **Han et al** [112]. Cette mémoire consiste en une hybridation d'une couche auto-assemblée de nanoparticules d'or et de monofeuillets d'oxyde de graphène réduit (rGO), les deux déposées sur un substrat souple de PET recouvert par une fine couche de 20 nm d'Al₂O₃ jouant le rôle de diélectrique de grille et diélectrique tunnel. Une couche de pentacène est utilisée comme couche active et des électrodes drain/source en or sont obtenues par évaporation sous vide.

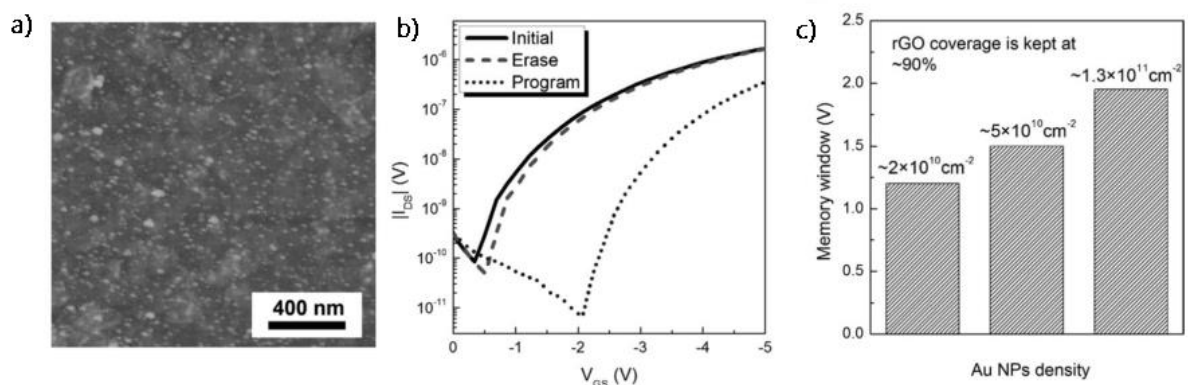


Figure I. 40 a) Caractéristiques de transfert du dispositif de mémoire SFG b) rétention de la mémoire SFG c) Caractéristiques de transfert du dispositif de mémoire DFG d) rétention de la mémoire DFG [112].

Avec une densité de nanoparticules d'or de l'ordre de $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et une couverture de surface de 90% en rGO, les caractéristiques électriques de la SFG sont significativement améliorées. En effet, comparées avec celles des dispositifs à simple grille flottante, les caractéristiques de la mémoire DFG montrent une augmentation de la fenêtre de mémorisation qui passe de 1V à 1.95V de plus la rétention des charges demeure inchangée pour ($t > 10^5 \text{ s}$) contrairement aux dispositifs SFG qui perdent 40% de la charge après 10^5 s .

1.6. Conclusion

Durant ces dernières années, une grande variété de matériaux organiques ont été explorés dans de plusieurs applications. Différentes technologies de dépôt, de nouvelles méthodes de fabrication ainsi qu'une variété d'architectures de composants électroniques ont été développées. Néanmoins beaucoup de ces composants nécessitent encore des optimisations afin d'améliorer leurs performances et surtout augmenter leur fiabilité. Plusieurs architectures de mémoire flash existent dans la littérature, essentiellement à base de semiconducteur de type P. Chacune présente des avantages et des inconvénients. Notre objectif sera la réalisation d'une structure de mémoire organique non volatile de type N, peu présente dans la littérature, en exploitant les différentes techniques de fabrication citées, avec le but d'améliorer ses performances électriques à savoir, la fenêtre de mémorisation, la rétention des charges, l'endurance ...

Bibliographie

- [1] J. Puigdollers, C. Voz, A. Orpella, I. Martin, M. Vetter, and R. Alcubilla, "Pentacene thin-films obtained by thermal evaporation in high vacuum," *Thin Solid Films*, vol. 427, no. 1–2, pp. 367–370, 2003.
- [2] C. Reese, M. Roberts, M. Ling, and Z. Bao, "Organic thin film transistors," *Mater. today*, vol. 7, no. 9, pp. 20–27, 2004.
- [3] C.-L. Tao, X.-H. Zhang, F.-J. Zhang, Y.-Y. Liu, and H.-L. Zhang, "Solution processed pentacene thin films and their structural properties," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 140, no. 1–2, pp. 1–4, 2007.
- [4] R. Hofmockel, U. Zschieschang, U. Kraft, R. Rödel, N. H. Hansen, M. Stolte, F. Würthner, K. Takimiya, K. Kern, J. Pflaum, and H. Klauk, "High-mobility organic thin-film transistors based on a small-molecule semiconductor deposited in vacuum and by solution shearing," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 12, pp. 3213–3221, 2013.
- [5] X. Gao and Z. Zhao, "High mobility organic semiconductors for field-effect transistors," *Sci. China Chem.*, vol. 58, no. 6, pp. 947–968, 2015.
- [6] D. Elkington, N. Cooling, W. Belcher, P. Dastoor, and X. Zhou, "Organic Thin-Film Transistor (OTFTI)-Based Sensors," *Electronics*, vol. 3, no. 2, pp. 234–254, 2014.
- [7] M. Mamada, H. Shima, Y. Yoneda, T. Shimano, N. Yamada, K. Kakita, T. Machida, Y. Tanaka, S. Aotsuka, D. Kumaki, and S. Tokito, "A Unique Solution-Processable n-Type Semiconductor Material Design for High-Performance Organic Field-Effect Transistors," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 141–147, 2015.
- [8] F. Pan, C. Chen, Z. Wang, Y. Yang, J. Yang, and F. Zeng, "Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 20, pp. 1–15, 2010.
- [9] T. M. Eggenhuisen, Y. Galagan, a. F. K. V. Biezemans, T. M. W. L. Slaats, W. P. Voorthuizen, S. Kommeren, S. Shanmugam, J. P. Teunissen, a. Hadipour, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, M. J. J. Coenen, J. Gilot, R. Andriessen, and W. a. Groen, "High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 14, pp. 7255–7262, 2015.
- [10] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, and C. Adachi, "High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. May, p. 4016, 2014.
- [11] G. Liu, C. Wang, W. Zhang, L. Pan, C. Zhang, X. Yang, F. Fan, Y. Chen, and R.-W. Li, "Organic Biomimicking Memristor for Information Storage and Processing Applications," *Adv. Electron. Mater.*, p. n/a–n/a, 2015.
- [12] M. N. Bussac, J. D. Picon, and L. Zuppiroli, "The impact of molecular polarization on the electronic properties of molecular semiconductors," *Europhys. Lett.*, vol. 66, no. 3, pp. 392–398, 2004.
- [13] K. Stokbro and S. Smidstrup, "First principles study of pentacene on Au (111)," *arXiv Prepr. arXiv1308.0969*, no. 111, 2013.
- [14] S. Nadzirah, U. Hashim, and N. Malihah, "Structural and Electrical Properties of Titania Thin Films," *Adv. Mater. Res.*, vol. 925, pp. 300–303, 2014.
- [15] I. P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijmoeth, and T. M. Klapwijk, "Morphology identification of the thin film phases of vacuum evaporated pentacene on SiO₂ substrates," *Synth. Met.*, vol. 104, no. 3, pp. 175–178, 1999.
- [16] C. D. Dimitrakopoulos, a. R. Brown, and a. Pomp, "Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, p. 2501, 1996.
- [17] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, and A. Facchetti, "A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors," *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 679–686, Feb. 2009.

-
- [18] A. Luzio, L. Criante, V. D’Innocenzo, and M. Caironi, “Control of charge transport in a semiconducting copolymer by solvent-induced long-range order,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3425, 2013.
- [19] J. Rivnay, M. F. Toney, Y. Zheng, I. V. Kauvar, Z. Chen, V. Wagner, A. Facchetti, and A. Salleo, “Unconventional face-on texture and exceptional in-plane order of a high mobility n-type polymer,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 39, pp. 4359–4363, 2010.
- [20] S. Fabiano, C. Musumeci, Z. Chen, A. Scandurra, H. Wang, Y. L. Loo, A. Facchetti, and B. Pignataro, “From monolayer to multilayer n-channel polymeric field-effect transistors with precise conformational order,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 951–956, 2012.
- [21] S. Cataldo and B. Pignataro, *Polymeric Thin Films for Organic Electronics: Properties and Adaptive Structures*, vol. 6, no. 3. 2013.
- [22] P. Sutter, “Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 171–172, 2009.
- [23] K. S. Novoselov, V. I. Fal’ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “A roadmap for graphene,” *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012.
- [24] A. Hirsch, “The era of carbon allotropes,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 868–871, 2010.
- [25] H. Emtsev, K.V., Bostwick, A., L. K., Jobst, J., Kellogg, G.L., Ley, R. McChesney, J.L., Ohta, T., A. K. S.A., Rotenberg, E., Schmid, A. Waldmann, D., Weber, H.B., and T. Seyller, “Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide,” *Nat. Mater.*, vol. 8, p. 203, 2009.
- [26] J.-I. F. & E. A. S. Peter W. Sutter, “Epitaxial graphene on ruthenium,” *Nat. Mater.*, vol. 7, p. 406, 2008.
- [27] C. Mattevi, H. Kima, and M. Chhowalla, “A review of chemical vapour deposition of graphene on copper,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 21, pp. 3324–3334, 2011.
- [28] D. V. Kosynkin, Higginbotham, A. L. Sinitskii, Alexander, L. J. R., D. Price, B. Ayrat Katherine, and J. M. Tour, “Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 458, pp. 872–876, 2009.
- [29] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, and A., “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, pp. 1558–1565, 2007.
- [30] D. W. B. and M. I. Katsnelson, “Modeling of Graphite Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130 (32), pp. 10697–10701, 2008.
- [31] W. Gao, L. A. B, L. Ci, and P. Ajaya M., “New insights into the structure and reduction of graphite oxide,” *Nat. Chem.*, vol. 1, pp. 403 – 408, 2009.
- [32] H. Bässler and A. Köhler, “Charge Transport in Organic Semiconductors,” in *TripleC*, vol. 11, no. 1, 2011, pp. 1–65.
- [33] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*. Boston, MA: Springer US, 1971.
- [34] J. BALLET, “Contribution a La Realisation De Composants Electroniques Organiques,” UNIVERSITE PAUL SABATIER, 2006.
- [35] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. L. dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, and A. H. C. Neto, “Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 21, p. 216802, 2007.
- [36] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, M. Kalbáč, L. Kavan, and C. Galiotis, “Graphene Under Uniaxial Deformation : a Raman Study,” *Nanocon2011*, pp. 1–5, 2011.
- [37] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, “Room-temperature all-semiconducting
-

-
- sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 20, pp. 100–103, 2008.
- [38] L. Sebastian, G. Weiser, and H. Bässler, “Charge transfer transitions in solid tetracene and pentacene studied by electroabsorption,” *Chem. Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 125–135, 1981.
- [39] E. A. Silinsh and V. Čápek, “Organic Molecular Crystals Their Electronic States,” *New York*, 1980.
- [40] T. Schuettfort, S. Huettner, S. Lilliu, J. E. MacDonald, L. Thomsen, and C. R. McNeill, “Surface and bulk structural characterization of a high-mobility electron-transporting polymer,” *Macromolecules*, vol. 44, pp. 1530–1539, 2011.
- [41] E. Giussani, “Spectroscopic and electrochemical investigation of the high electron mobility copolymer P(NDI2OD-T2) and its functional derivatives,” 2014.
- [42] R. Quhe, J. Zheng, G. Luo, Q. Liu, R. Qin, J. Zhou, D. Yu, S. Nagase, W.-N. Mei, Z. Gao, and J. Lu, “Tunable and sizable band gap of single-layer graphene sandwiched between hexagonal boron nitride,” *NPG Asia Mater.*, vol. 4, no. 4, p. e16, 2012.
- [43] Y. C. Chen, D. G. De Oteyza, Z. Pedramrazi, C. Chen, F. R. Fischer, and M. F. Crommie, “Tuning the band gap of graphene nanoribbons synthesized from molecular precursors,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 7, pp. 6123–6128, 2013.
- [44] B. Hafsi, A. Boubaker, N. Ismaïl, A. Kalboussi, and K. Lmimouni, “TCAD Simulations of graphene field-effect transistors based on the quantum capacitance effect,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 67, no. 7, pp. 1201–1207, Oct. 2015.
- [45] D. Gupta, P. K. Nayak, J. Jang, C. Lee, Y. Hong, Y. Kim, H. Koo, H. Min, and H. Chung, “Importance of simulation studies in analysis of thin film transistors based on new class of electronic materials Teawoong,” pp. 2–3, 2010.
- [46] M. Schubert, B. A. Collins, H. Mangold, I. A. Howard, W. Schindler, K. Vandewal, S. Roland, J. Behrends, F. Kraffert, R. Steyrlleuthner, Z. Chen, K. Fostropoulos, R. Bittl, A. Salleo, A. Facchetti, F. Laquai, H. W. Ade, and D. Neher, “Correlated Donor/Acceptor Crystal Orientation Controls Photocurrent Generation in All-Polymer Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 26, pp. 4068–4081, 2014.
- [47] G. Fiori, a. Betti, S. Bruzzone, P. D’Amico, and G. Iannaccone, “Nanodevices in flatland: Two-dimensional graphene-based transistors with high Ion/Ioff ratio,” *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM*, pp. 259–262, 2011.
- [48] A. Wolski, “Theory of electromagnetic fields,” no. 5, 2011.
- [49] R. B. ANUAR, “ANALYSIS OF MOSFET-LIKE GRAPHENE FIELD-EFFECT TRANSISTOR (GFET) USING SILVACO’S TCAD TOOLS,” 2012.
- [50] S. Scheinert and G. Paasch, “Fabrication and Analysis of Polymer Field-Effect Transistors,” *Phys. Stat. Sol.*, vol. 1301, no. 6, pp. 1263–1301, 2004.
- [51] W. L. Kalb and B. Batlogg, “Calculating the trap density of states in organic field-effect transistors from experiment: A comparison of different methods,” 2009.
- [52] “Determining $n(x)$ for the Space-charge-neutral Region of a Heterojunction p-type Bottom Material,” in *Solar Cell Device Physics*, Elsevier, 2010, pp. 343–345.
- [53] H. T. Nicolai, M. Kuik, G. a. H. Wetzelaer, B. de Boer, C. Campbell, C. Risko, J. L. Brédas, and P. W. M. Blom, “Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 10, pp. 882–887, 2012.
- [54] I. Muzikante, “INVESTIGATION OF LOCAL TRAPPING STATES IN ORGANIC MOLECULAR CRYSTALS,” vol. 88, pp. 389–399, 1995.
- [55] Y. S. Yang, S. H. Kim, J.-I. Lee, H. Y. Chu, L.-M. Do, H. Lee, J. Oh, T. Zyung, M. K. Ryu, and M. S. Jang, “Deep-level defect characteristics in pentacene organic thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80,
-

-
- no. 9, p. 1595, 2002.
- [56] A.Skaiky, “Elaboration, caractérisation et modélisation de transistors Organiques, à base de pentacène. Application aux circuits électroniques,” 2013.
- [57] J. C. Blakesley, M. Schubert, R. Steyrleuthner, Z. Chen, A. Facchetti, and D. Neher, “Time-of-flight measurements and vertical transport in a high electron-mobility polymer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 18, p. 183310, 2011.
- [58] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, vol. 1. New York: Wiley, 1981.
- [59] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik, “Ultralow-power organic complementary circuits,” *Nature*, vol. 445, no. 7129, pp. 745–748, 2007.
- [60] N. J.V, “Probabilistic logics and the synthesis of reliable organisms from unreliable Components,” *Princet. Univ. Press. Princet. N.J*, pp. 43–98, 1956.
- [61] S. C. Goldstein and M. Budiu, “{N}ano{F}abrics: spatial computing using molecular electronics,” *28th Annu. Int. Symp. Comput. Archit. Proc.*, pp. 178–189, 2001.
- [62] J. M. Tour, L. Cheng, D. P. Nackashi, Y. Yao, A. K. Flatt, S. K. St. Angelo, T. E. Mallouk, and P. D. Franzon, “NanoCell Electronic Memories,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 43, pp. 13279–13283, 2003.
- [63] K. K. Likharev and D. B. Strukov, “CMOL: Devices, Circuits, and Architectures,” *Stony Brook Univ. Stony Brook, NY 11794, USA*.
- [64] A. DeHon and M. J. Wilson, “Nanowire-based sublithographic programmable logic arrays,” *Proceeding 2004 ACM/SIGDA 12th Int. Symp. F. Program. gate arrays - FPGA '04*, p. 123, 2004.
- [65] S. Saïghi, C. G. Mayr, T. Serrano-Gotarredona, H. Schmidt, G. Lecerf, J. Tomas, J. Grollier, S. Boyn, A. F. Vincent, D. Querlioz, S. La Barbera, F. Alibart, D. Vuillaume, O. Bichler, C. Gamrat, and B. Linares-Barranco, “Plasticity in memristive devices for spiking neural networks,” *Front. Neurosci.*, vol. 9, no. March, p. 51, 2015.
- [66] S. Y. Liao, J. M. Retrouvey, G. Agnus, W. Zhao, C. Maneux, S. Frigon, T. Zimmer, D. Chabi, A. Filoramo, V. Derycke, C. Gamrat, and J. O. Klein, “Design and modeling of a neuro-inspired learning circuit using nanotube-based memory devices,” *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.*, vol. 58, no. 9, pp. 2172–2181, 2011.
- [67] F. Alibart, S. Pleutin, O. Bichler, C. Gamrat, T. Serrano-Gotarredona, B. Linares-Barranco, and D. Vuillaume, “A memristive nanoparticle/organic hybrid synapstor for neuro-inspired computing” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 609–616, 2012.
- [68] P. J. Suykens, “Artificial Neural Networks,” *Int. J. Soft Comput. Eng.*, vol. 1, no. May, pp. 13–14, 2014.
- [69] F. Rosenblatt, “The perceptron: A probabilistic model for information storage and organization in the brain,” *Psychol. Rev.*, vol. 65, no. 6, pp. 386–408, 1958.
- [70] M. L. Minsky and S. A. Papert., *An Introduction to Computational Geometry*. Cambridge: MIT Press, 1969.
- [71] J. J. Hopfield, “Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 79, no. 8, pp. 2554–2558, 1982.
- [72] D. E. Rumelhart, G. E. Hinton, and R. J. Williams, “Learning internal representations by error propagation,” *Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition*, vol. 1. pp. 318–362, 1986.
- [73] B. Hafsi, R. Elmissaoui, and A. Kalboussi, “Neural Network Based on SET Inverter Structures : Neuro-Inspired Memory,” *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 4, no. December, pp. 134–142, 2014.
- [74] B. Hafsi, A. Boubaker, I. Krout, and A. Kalboussi, “Simulation of Single Electron Transistor Inverter Neuron : Memory Application,” *inter*, vol. 2, no. 1, pp. 8–15, 2013.
-

-
- [75] D. Kuzum, S. Yu, and H.-S. P. Wong, "Synaptic electronics: materials, devices and applications," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 38, p. 382001, 2013.
- [76] C. Zamarreño-Ramos, L. A. Camuñas-Mesa, J. A. Pérez-Carrasco, T. Masquelier, T. Serrano-Gotarredona, and B. Linares-Barranco, "On Spike-Timing-Dependent-Plasticity, Memristive Devices, and Building a Self-Learning Visual Cortex," *Front. Neurosci.*, vol. 5, no. March, pp. 1–22, 2011.
- [77] J. a Varela, J. a Varela, K. Sen, K. Sen, J. Gibson, J. Gibson, J. Fost, J. Fost, L. F. Abbott, L. F. Abbott, S. B. Nelson, and S. B. Nelson, "A quantitative description of short-term plasticity at excitatory synapses in layer 2/3 of rat primary visual cortex," *J. Neurosci.*, vol. 17, no. 20, pp. 7926–40, 1997.
- [78] G. Clark, "The organization of behavior: A neuropsychological theory. D. O. Hebb. John Wiley And Sons, Inc., New York, 1949, 335 pages, 19 illustrations, 288 references. \$4.00.," *J. Comp. Neurol.*, vol. 93, no. 3, pp. 459–460, Dec. 1950.
- [79] H. Markram, "Regulation of Synaptic Efficacy by Coincidence of Postsynaptic APs and EPSPs," *Science (80-.)*, vol. 275, no. 5297, pp. 213–215, 1997.
- [80] Y. Dan, "Spike Timing-Dependent Plasticity: From Synapse to Perception," *Physiol. Rev.*, vol. 86, no. 3, pp. 1033–1048, Jul. 2006.
- [81] C. C. Bell, V. Z. Han, Y. Sugawara, and K. Grant, "Synaptic plasticity in the mormyrid electrosensory lobe," *J. Exp. Biol.*, vol. 202, pp. 1339–1347, 1999.
- [82] R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, and A. Visconti, "Introduction to flash memory," *Proc. IEEE*, vol. 91, no. 4, pp. 489–501, 2003.
- [83] X. Wang, "Wang , Xiaonan Electrical Characterization of Novel Charge- Trapping Non- Volatile Semiconductor . . .," 2006.
- [84] J. Ayling, R. Moore, and G. Tu, "A high-performance monolithic store," in *1969 IEEE International Solid-State Circuits Conference. Digest of Technical Papers*, 1969, pp. 36–37.
- [85] M. H. R. Lankhorst, B. W. S. M. M. Ketelaars, and R. A. M. Wolters, "Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 347–352, Apr. 2005.
- [86] Q.-D. Ling, D.-J. Liaw, C. Zhu, D. S.-H. Chan, E.-T. Kang, and K.-G. Neoh, "Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 10, pp. 917–978, Oct. 2008.
- [87] K. Zhang, Ed., *Embedded Memories for Nano-Scale VLSIs*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [88] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, a. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, a. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streifferr, "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, pp. 1–46, 2006.
- [89] J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessenin, and G. Borghs, "Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 4, pp. 342–354, 2002.
- [90] a. Pirovano, a. L. Lacaita, a. Benvenuti, F. Pellizzer, S. Hudgens, and R. Bez, "Scaling analysis of phase-change memory technology," *IEEE Int. Electron Devices Meet. 2003*, pp. 699–702, 2003.
- [91] L. Chua, "Memristor-The missing circuit element," *IEEE Trans. Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, 1971.
- [92] X. Xu, H. Lv, H. Liu, Q. Luo, T. Gong, M. Wang, G. Wang, M. Zhang, Y. Li, Q. Liu, S. Long, and M. Liu, "Investigation of LRS dependence on the retention of HRS in CBRAM," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 61, 2015.
- [93] F. Masuoka, "Reliability Issues of Flash Memory Cells E :: q," vol. 81, no. 9209252, pp. 776–788,
-

-
- 1993.
- [94] H. Watanabe, S. Aritome, G. J. Hemink, T. Maruyama, and R. Shirota, "Scaling of tunnel oxide thickness for flash EEPROMs realizing stress-induced leakage current reduction," *Symp VLSI Tech Dig Tech Pap. June 7-9 1994; Honolulu*, pp. 47–48, 1994.
- [95] Y. Pan, G. Dong, Q. Wu, and T. Zhang, "Quasi-Nonvolatile SSD: Trading Flash Memory Nonvolatility to Improve Storage System Performance for Enterprise Applications," 2011.
- [96] H. J. Kim, S. Y. Cha, and D. J. Choi, "Electrical properties of Al₂O₃ / La₂O₃ / Al₂O₃ films using various tunnel oxide thicknesses for non-volatile memory device applications," pp. 555–557, 2009.
- [97] D. Kahng and S. M. Sze, "A Floating Gate and Its Application to Memory Devices," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 46, no. 6, pp. 1288–1295, Jul. 1967.
- [98] S. Han, Y. Zhou, and V. A. L. Roy, "Towards the Development of Flexible Non-Volatile Memories," *Adv. Mater.*, vol. 25, pp. 5425–5449, 2013.
- [99] S. Kolliopoulou, P. Dimitrakis, P. Normand, H. L. Zhang, N. Cant, S. D. Evans, S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M. C. Petty, and D. Tsoukalas, "Hybrid silicon-organic nanoparticle memory device," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 8, pp. 5234–5239, 2003.
- [100] Y. M. Lvov and K. Varahramyan, "Memory effect of a polymer thin-film transistor with self-assembled gold nanoparticles in the gate dielectric," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 4, pp. 379–384, 2006.
- [101] I. Cho, B. J. Kim, S. W. Ryu, J. H. Cho, and J. Cho, "Transistor memory devices with large memory windows, using multi-stacking of densely packed, hydrophobic charge trapping metal nanoparticle array," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 50, p. 505604, 2014.
- [102] M. Dai, T. Lin, M. Yang, C. Lee, and C. Huang, "charge-trapping elements and high- k Ta₂O₅ as a," *J. Mater. Chem.*, vol. 2, pp. 5342–5349, 2014.
- [103] X. Wang, W. Xie, and J. Xu, "Graphene Based Non-Volatile Memory Devices," *Adv. Mater.*, vol. 26, pp. 5496–5503, 2014.
- [104] ene, D. Krasnozhan, and A. Kis, "Nonvolatile Memory Cells Based on MoS₂/Graphene Heterostructures," *ACS NANO*, vol. 7, no. 4, pp. 3246–3252, 2013.
- [105] W. Park, J. Hu, L. A. Jauregui, X. Ruan, and Y. P. Chen, "Electrical and thermal conductivities of reduced graphene oxide / polystyrene composites," pp. 1–13.
- [106] S. Paydavosi, H. Abdu, G. J. Supran, and V. Bulovi, "Performance Comparison of Different Organic Molecular Floating-Gate Memories," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 3, pp. 594–599, 2011.
- [107] T. Chang, F. Jian, S. Chen, and Y. Tsai, "Developments in nanocrystal memory Flash nonvolatile memory has been widely applied in portable electronic," *Mater. Today*, vol. 14, no. 12, pp. 608–615, 2011.
- [108] M. Kang, K. J. Baeg, D. Khim, Y. Y. Noh, and D. Y. Kim, "Printed, flexible, organic nano-floating-gate memory: Effects of metal nanoparticles and blocking dielectrics on memory characteristics," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 28, pp. 3503–3512, 2013.
- [109] Y. Zhou, S. Han, Y. Yan, L. Huang, L. Zhou, J. Huang, and V. A. L. Roy, "Solution processed molecular floating gate for flexible flash memories Ye," *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–9, 2013.
- [110] T.-W. Kim, Y. Gao, O. Acton, H.-L. Yip, H. Ma, H. Chen, and A. K.-Y. Jen, "Graphene oxide nanosheets based organic field effect transistor for nonvolatile memory applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 2, p. 023310, 2010.
- [111] M. Kang, Y.-A. Kim, J.-M. Yun, D. Khim, J. Kim, Y.-Y. Noh, K.-J. Baeg, and D.-Y. Kim, "Stable charge storing in two-dimensional MoS₂ nanoflake floating gates for multilevel organic flash memory," *Nanoscale*, vol. 6, no. 21, pp. 12315–12323, 2014.
-

-
- [112] S.-T. Han, Y. Zhou, C. Wang, L. He, W. Zhang, and V. a. L. Roy, "Layer-by-Layer-Assembled Reduced Graphene Oxide/Gold Nanoparticle Hybrid Double-Floating-Gate Structure for Low-Voltage Flexible Flash Memory," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 6, pp. 872–877, 2013.
- [113] Y. Ji, J. Kim, A.-N. Cha, S.-A. Lee, M. W. Lee, J. S. Suh, S. Bae, B. J. Moon, S. H. Lee, D. S. Lee, G. Wang, and T.-W. Kim, "Graphene quantum dots as a highly efficient solution-processed charge trapping medium for organic nano-floating gate memory," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 14, p. 145204, 2016.
- [114] C. Kim, J. Song, J.-S. Lee, and M. J. Lee, "All-solution-processed nonvolatile flexible nano-floating gate memory devices," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 1, p. 014016, Jan. 2014.
- [115] Y. Chen, B. Zhang, G. Liu, X. Zhuang, and E.-T. Kang, "Graphene and its derivatives: switching ON and OFF," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 13, p. 4688, 2012.

*Réalisation et caractérisation de transistors
organiques à effet de champ de type N*



II.1 Introduction

Dans ce chapitre on présentera les processus de fabrication des transistors organiques à effet de champ à base d'un polymère de type N : le P (NDI2OD-T2)_n, connu sous le nom commercial (Polyera™ ActivInk N2200). Les principaux procédés technologiques utilisés pour la fabrication des différentes couches constituant les transistors ainsi que les méthodes de caractérisations électriques et de surfaces, seront décrites. On étudiera les propriétés électriques de ces dispositifs en fonction de plusieurs paramètres de dépôt de la couche active, du choix des solvants, de l'effet du traitement de surface par des monocouches auto-assemblées. Ces transistors vont être optimisés en vue de leur utilisation dans des applications mémoires.

II.2 Réalisation des transistors à effet de champ

II.2.1 Fabrication des transistors en configuration (BG/BC)

Ce travail a été effectué au laboratoire IEMN, le protocole de lithographie utilisé est décrit ci-dessous (**figure II.1**). Nos dispositifs transistors (en configuration Back Gate/ Bottom Contact) ont été réalisés sur des substrats Si de type N fortement dopés afin d'assurer le contact de la grille. Une oxydation sèche est ensuite effectuée sous O₂ à 1100°C pendant 2h15, suivie d'un recuit sous N₂ pendant 30 min afin d'obtenir une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 200 nm.

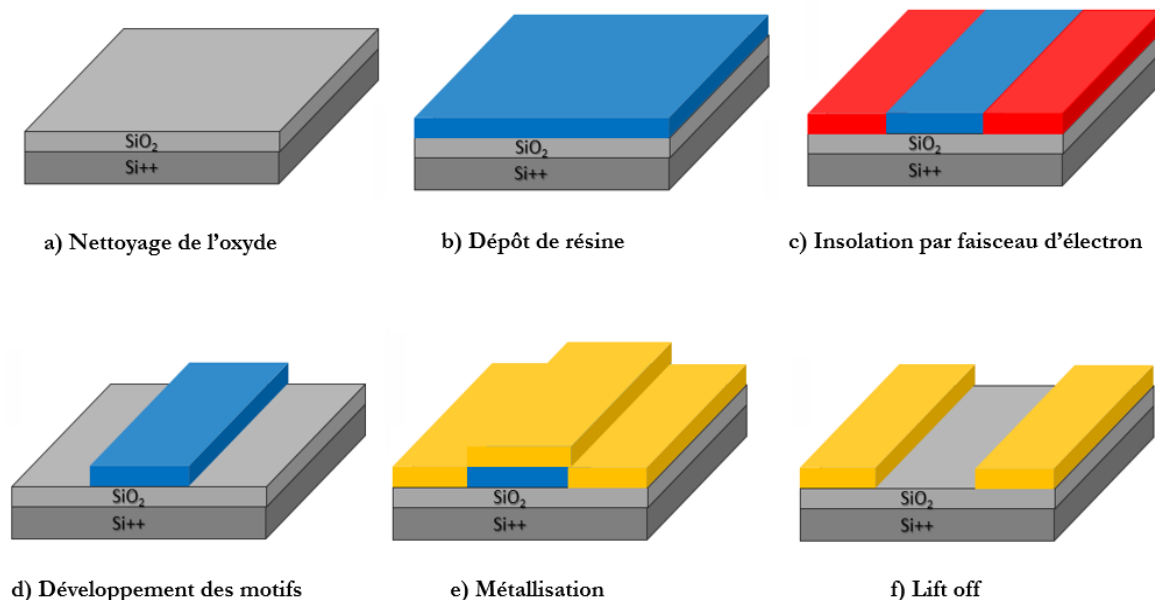


Figure II. 1 Étapes de la lithographie électronique

- *Nettoyage du wafer*

La première étape consiste à nettoyer le wafer de silicium pour s'assurer qu'il n'y aura pas de résidus chimiques ni des particules. Le wafer est d'abord dégraissé par deux bains successifs avec de l'acétone et de l'isopropanol sous ultrasons pendant 10 min chacun et séché par la suite par un jet d'azote. Enfin, le nettoyage est complété par un traitement UV ozone pendant 15 min.

- *Dépôt de la résine*

Le processus de lithographie électronique est très sensible à la lumière blanche, l'ensemble du processus de dépôt de résine se fait dans une chambre éclairée par une lumière jaune (chambre jaune). Deux types de résine peuvent se distinguer :

- Les résines négatives pour lesquelles les zones exposées au rayonnement sont polymérisées. Ces zones peuvent tenir au solvant de révélation alors que les parties non insolées disparaissent sélectivement.
- Les résines positives pour lesquelles le rayonnement entraîne une rupture des macromolécules, d'où la solubilité des zones exposées dans le révélateur.

Dans notre cas, la surface du wafer est tout d'abord revêtue d'une couche de "**Copo EL 13%**" au moyen d'une pipette de manière à couvrir environ 2/3 de la surface assurant ainsi la formation d'un profil en casquette. La plaquette est alors centrifugée pendant 12 secondes à une vitesse de 3500 tours/min (voir **tableau II.1**).

Tableau II.1 paramètres de dépôt de la résine photosensible

Résine	Vitesse	Accélération	Temps	Recuit	e_{mes} nm
Copo EL 13%	3500	1000	12s	180°C à 0mm 10min	510
PMMA 3% 495K	3000	1000	8s	180°C à 0mm 10min	85

Une deuxième résine positive (Poly méthyl-méthacrylates) « PMMA » est déposée à la tournette avec une vitesse de 3000 tours/min pendant 8s, suivie d'un recuit de 180°C pendant 10 min. La plaquette est ensuite traitée par un recuit pendant 10 minutes.

- *Insolation de la résine*

Un masque électronique est nécessaire pour appliquer le motif souhaité. Notre masque est conçu au moyen d'un logiciel « Layout Editor » [1], il se compose d'électrodes de types linéaires et interdigitées avec une gamme de largeurs de grille allant de $L_g=1 \mu m$ à $L_g=50 \mu m$ et des largeurs

respectives $W=1000 \mu\text{m}$ et $W=10000 \mu\text{m}$. Ceci va nous permettre de faire une étude statistique des paramètres électriques des transistors étudiés.

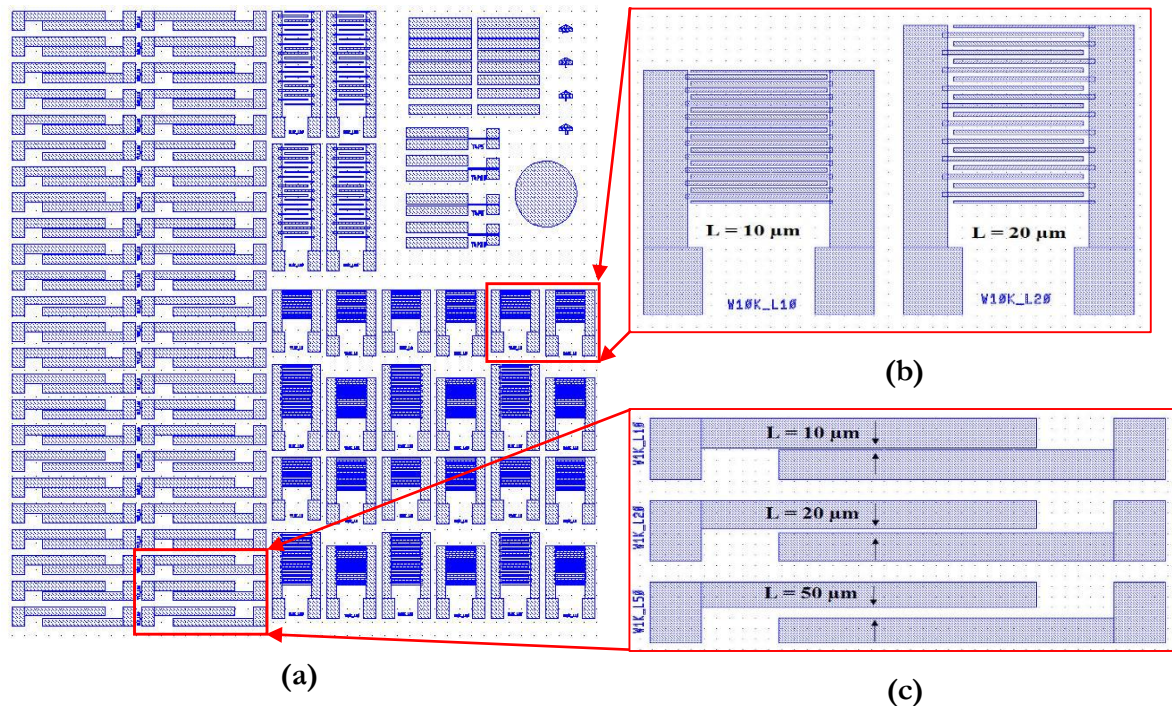


Figure II. 2 Masque de la cellule transistors. Le Nombre de motifs par wafer est égal à 16, b) électrodes interdigitées ($L_g=10, 20\mu\text{m}$) c) électrodes linéaires ($L_g= 10, 20, 50\mu\text{m}$).

L'insolation consiste en un faisceau d'électrons focalisé et envoyé sur les résines déposées sur la surface de notre échantillon. Les résines irradiées localement subissent une modification chimique au niveau des zones insolées. Ces dernières ont été structurées en utilisant un masqueur «EBPG 5000 plus» de Raith fonctionnant à 100 kV avec un courant de 50 nA et une taille de spot d'écriture de 10 nm. Chaque motif a été écrit en utilisant une dose d'irradiation de $380 \mu\text{Ccm}^{-2}$.

- *Développement des motifs*

Le but du développement est de révéler de façon sélective les zones de la résine dans lesquelles le motif a été insolé. Ces zones qui ont subi des transformations chimiques deviennent faciles à éliminer par le développeur.

Dans notre cas, on plonge l'échantillon dans une solution révélatrice constituée de 30 ml de MIBK (**Méthyl Isobutyl Ketone**) et 60 ml d'IPA (**IsoPropylic Alcool**) pendant 60s et ceci afin de dissoudre les zones de résine devenues plus solubles. Une fois que le motif commence à apparaître sur la résine, l'échantillon est ensuite placé pendant 60 s dans une solution d'IPA pour stopper le processus de révélation, puis séché sous un flux d'azote.

- *Métallisation*

Le wafer développé est transféré à un évaporateur sous vide pour déposer la couche du métal. En raison de la faible adhérence entre l'or et le dioxyde de silicium, une couche d'accrochage en Titane Ti (5nm) est déposée en premier temps, suivie d'une couche de 50nm d'or (Au).

- *Lift Off*

Pour enlever les résines, l'échantillon est nettoyé dans un bain d'acétone pendant environ 8 heures. La couche insolée se décolle et les microélectrodes métalliques restent sur la surface du wafer. Puis l'échantillon est plongé dans une solution d'isopropanol sous ultrasons pendant 5 min pour enlever les résidus chimiques. À la fin, le wafer est rincé avec de l'eau DI et séché sous flux d'azote. La figure II.3 montre les microélectrodes obtenues après l'opération de lift-off.

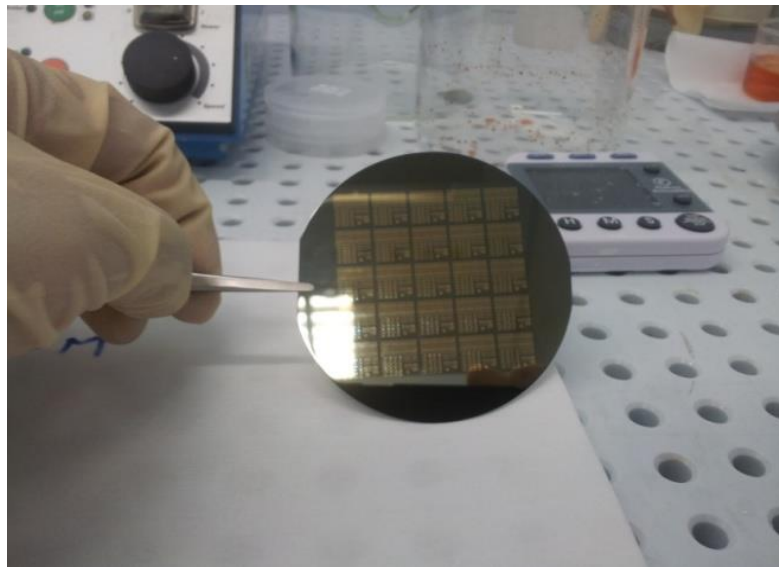


Figure II. 3 Transistors en configuration Bottom gate

II.2.2 Dépôt de la couche semiconductrice (dépôt à la tournette)

Le dépôt à la tournette est une technique de dépôt par centrifugation (**Figure II.4**) qui permet la formation de films minces et uniformes sur un substrat solide, à partir d'un matériau en phase liquide. Les matériaux polymères ne peuvent être déposés par évaporation sous vide, car il existe un risque de craquement des chaînes.

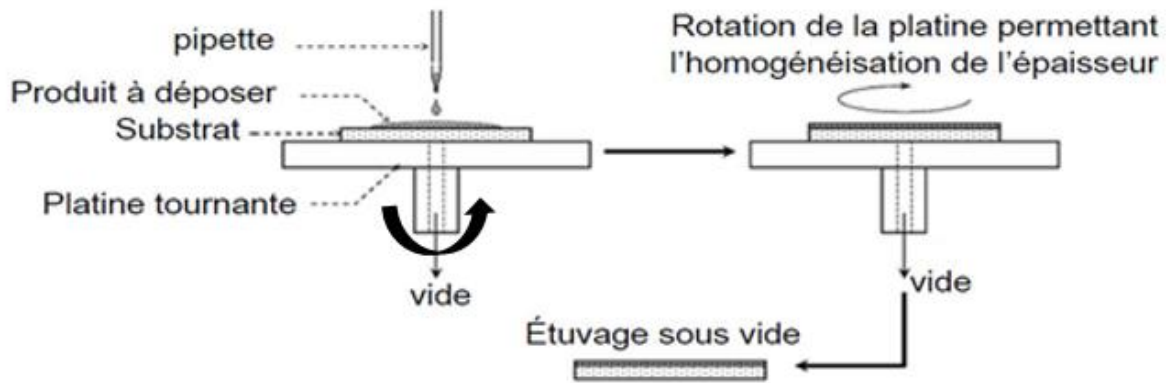


Figure II. 4 Schéma de principe d'un dispositif expérimental de dépôt à la tournette.

Le matériau organique en solution est déposé sur le substrat à l'aide d'une pipette, le substrat étant fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. La mise en rotation permet au matériau en solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge [2]. La vitesse angulaire ω de rotation et l'accélération de la tournette sont les deux principaux paramètres qui permettent de faire varier l'épaisseur d du film organique.

$$d(\omega) = c_0 \left[\frac{\sqrt{\omega}}{2(1-c_0)K\omega^2} \right] \quad (\text{II.1})$$

Avec c_0 est le rapport soluté/solvant et K est une constante liée à la viscosité et la densité du liquide.

Plus la vitesse angulaire est élevée, plus le film semiconducteur est mince, jusqu'à atteindre une limite d'épaisseur. De plus, le temps de dépôt affecte la caractéristique et la morphologie du film déposé. En particulier, en fonction du matériau à déposer, deux paramètres de temps doivent être soigneusement optimisés :

- **temps d'accélération** (t_a): temps nécessaire pour que la plaque en rotation atteigne la vitesse de régime, ω_{\max} .
- **temps de rotation** (t_{spin}): constante de temps, pour une viscosité donnée, plus le temps de rotation est élevé, plus le film semiconducteur est mince.

II.2.3 Fonctionnalisation du diélectrique de grille par monocouches auto-assemblées

Les monocouches auto-assemblées (SAMs) (figure II.5), sont des assemblages moléculaires formés spontanément par l'adsorption de molécules en solution ou à l'état gazeux sur des surfaces solides [3]. Les SAMs sont utiles parfois pour la modification de la morphologie des semiconducteurs en affectant l'énergie de surface de l'oxyde traité [4]. Ces molécules s'avèrent donc être une solution pour améliorer l'organisation des films de semiconducteurs organiques et par

conséquent la qualité du transport des charges [5]. Elles sont utilisées pour moduler l'énergie de surface, voire aussi, favoriser l'adhérence des nanoparticules [6] et la cristallisation de molécules organiques [7] afin d'avoir de nouvelles structures de surface et ceci selon leur type et la nature de la fonction terminale.

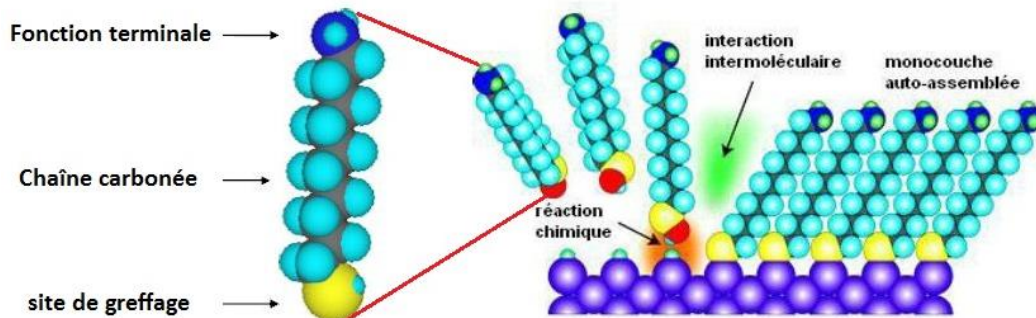


Figure II. 5 Monocouche moléculaire auto-assemblée [8].

Dans cette étude, on utilise l'octadécyltrichlorosilane « OTS » qui forme spontanément des SAMs denses et bien ordonnées sur de nombreuses surfaces. L'utilisation de l'OTS a montré une nette amélioration des caractéristiques électriques des transistors à effet de champ et par conséquent leur mobilité [9]. En revanche ces molécules s'hydrolysent facilement au contact de l'air au moment de la préparation. Pour cette raison, toutes les réactions ont été réalisées sous atmosphère inerte (boîte à gants).

II.2.3.1 Méthode de préparation des monocouches autoassemblées

La propreté de la surface est une condition nécessaire afin d'obtenir une SAM dense et ordonnée sur la surface de l'échantillon. Les résidus organiques sur la surface de silicium doivent être éliminés et cette dernière doit avoir une bonne densité de fonctions silanol (Si-OH) accessibles pour le greffage des molécules OTS [10].

Avant de procéder à la réaction de silanisation, on commence par le nettoyage de l'échantillon dans un bain d'acétone puis d'isopropanol sous ultrasons, pendant 5min. Ensuite on procède à une étape de traitement oxydant sous UV ozone pendant 15min. Cette étape permet d'éliminer les contaminations organiques résiduelles et d'oxydes.

Le substrat est ensuite traité par une solution de «piranha», composée de 2/3 d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré et de 1/3 d'eau oxygénée H_2O_2 (30%) (**Figure II.6**), cette étape complète le processus de nettoyage. Par contre, ce mélange est extrêmement corrosif et peut régir violemment avec des composés organiques, c'est pour cela qu'il faut manipuler avec précaution en prenant les protections qui s'imposent. À la fin, le substrat est rincé avec de l'eau DI et séché avec un flux d'azote. On obtient alors une surface hydrophile riche en fonctions Si-OH.

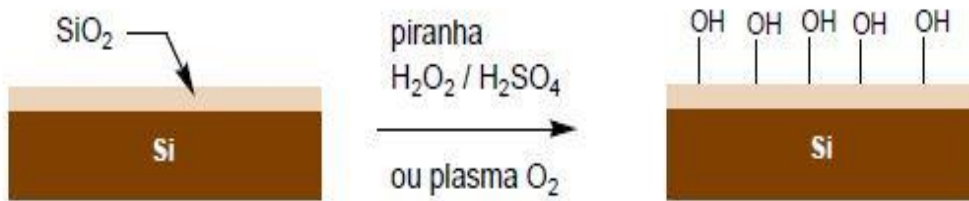


Figure II. 6 Procédure de nettoyage et d'hydroxylation du SiO_2

II.2.3.2 Réaction de silanisation sous atmosphère inerte

Le substrat est plongé ensuite, dans une solution d'**Octadecyltrichlorosilane** dissous dans un mélange (Hexane 70% + chloroforme CHCl_3 30%) comme solvant, pendant 1h30. Après silanisation, on fait une série de lavages avec le dichlorométhane (CH_2Cl_2) puis à l'IPA sous ultrasons pour enlever l'excès des molécules. La **figure II.7** décrit les différentes étapes de silanisation.

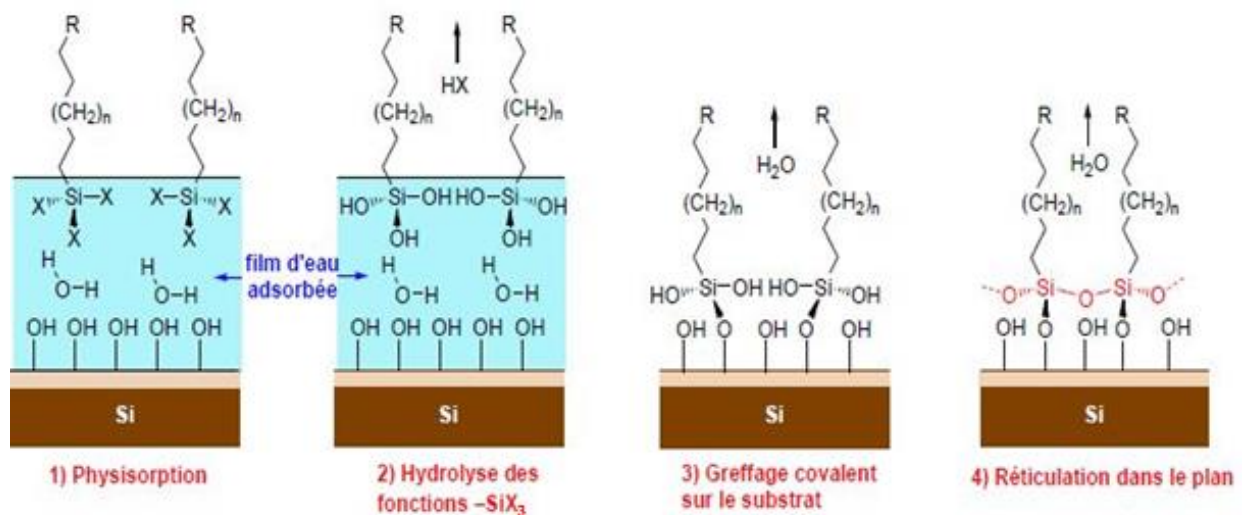


Figure II. 7 Mécanisme chimique de silanisation [11].

Dans une première étape, les silanes sont chimisorbés sur la surface hydratée (**figure II.7.1**). Les groupements X (halogénure Cl) sont alors hydrolysés. Ensuite, les différentes fonctions hydroxyles se lient entre elles par liaisons hydrogènes, pour donner après condensation (départ des molécules d'eau), un réseau bidimensionnel lié à la surface de silice par l'intermédiaire de fonctions siloxanes. La réticulation entre les molécules liées à la surface contribue à la grande stabilité de la SAM.

Les épaisseurs des différentes couches diélectriques et semiconductrices ont été mesurées par ellipsométrie. Des mesures de mouillabilité ont aussi été effectuées afin d'estimer la nature

hydrophile ou hydrophobe de la surface et surtout pour bien vérifier la qualité des molécules des SAMs greffées

II.2.4 Quelques outils de caractérisations de surfaces utilisés

Plusieurs méthodes de caractérisation de surfaces ont été utilisées pour obtenir des informations sur le greffage et la qualité des monocouches auto-assemblées. Certaines méthodes viennent caractériser les SAMs macroscopiquement afin de déterminer l'énergie de surface ou bien de calculer l'épaisseur de ces couches. D'autres caractérisations, se font à une échelle microscopique et qui donne accès à des informations sur la topologie de la couche semiconductrice déposée au-dessus des SAMs, ainsi que la rugosité et la forme des fibres de polymère des films étudiés.

II.2.4.1 Principe d'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique, non destructive et sans contact, qui se base sur la mesure du changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane [12]. Il s'agit d'un faisceau de lumière monochromatique ou quasi-monochromatique, qui vient se réfléchir sur la surface de l'échantillon, la polarisation elliptique de cette lumière réfléchi est par la suite analysée (figure II.8).

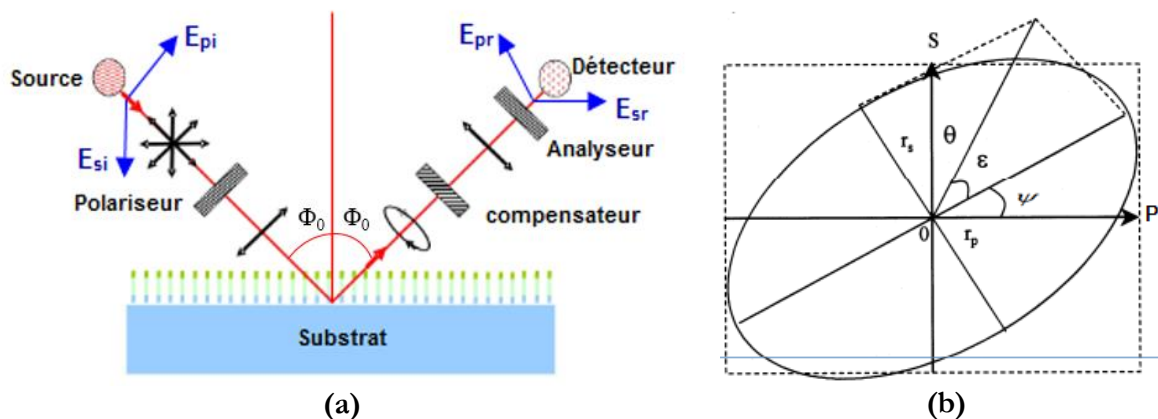


Figure II. 8 Schéma de principe de l'ellipsométrie, b) forme elliptique du faisceau réfléchi

Cette forme elliptique est caractérisée par deux paramètres :

- L'ellipticité, donnée par le rapport du grand axe et du petit axe, avec $\tan(\psi)$ liée à ce rapport.
- L'angle de rotation Φ_0 entre le grand axe et l'axe de polarisation P, avec Δ qui est lié à cet angle de rotation.

Le paramètre $\tan(\psi)$ représente le rapport des modules des coefficients de réflexion et $\Delta = \delta_r - \delta_s$ est la différence de phase introduite par la réflexion. Le rapport ρ des coefficients de

réflexion pour la composante de l'onde parallèle au plan d'incidence ($r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}}$) et pour la composante de l'onde perpendiculaire ($r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}}$) s'écrit :

$$\rho = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_s - \delta_p)} = \tan(\psi) e^{i\Delta} \quad (\text{II.2})$$

Une mesure de ce rapport, effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnée, permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon : l'indice n et l'épaisseur e d'une couche connaissant son coefficient d'extinction k . C'est le type d'exploitation d'un ellipsomètre à une seule longueur d'onde.

II.2.4.2 Mesure de l'angle de contact

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre de domaines comme les textiles, les peintures et les traitements de surface des composants électroniques. La mouillabilité dépend principalement de trois paramètres : la tension interfaciale solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur, représentées respectivement par γ_{sl} , γ_{sv} et γ_{lv} .

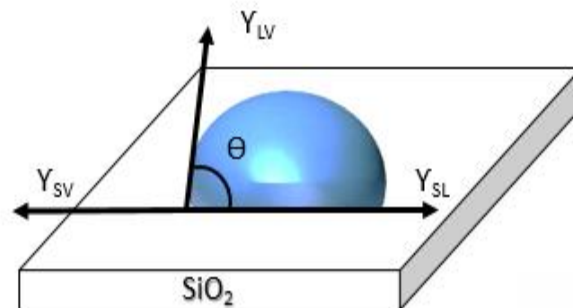


Figure II. 9 a) Représentation du principe de mesure de l'angle de contact lors du mouillage d'un substrat Si/SiO₂.

C'est une méthode non destructive et reproductible caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur une surface solide qui dépend principalement de l'état de la surface étudiée, de la rugosité ainsi que l'hétérogénéité des constituants chimiques qui la composent.

En utilisant l'eau comme liquide pour la mesure d'angle de contact, deux cas vont se présenter : soit on a un caractère hydrophobe (θ grand, faible énergie de surface) ou un caractère hydrophile (θ petit, grande énergie de surface) [13]. L'ensemble des mesures d'angles de contact ont été réalisées avec un appareil de type Digidrop (GBX Instrument). La **figure II.9.b** montre

une mesure typique de l'angle de contact d'une surface de diélectrique traitée avec des molécules auto-assemblées d'OTS, la surface montre un caractère hydrophobe après traitement.

II.2.4.3 Profilomètre

Le profilomètre est un instrument utilisé pour mesurer le relief d'une surface, il permet de déterminer la variation relative de la hauteur à l'aide d'une pointe (stylet) à force d'appui constante. Cette dernière, en contact avec la surface de l'échantillon, se déplace tout au long d'une distance selon son axe. La mesure de l'épaisseur des dépôts par cette méthode nécessite la réalisation d'une marche sur l'échantillon après la phase de dépôt. Cette marche est réalisée au moyen d'un cache qui permet de protéger une partie du substrat ou bien à l'aide d'un détournage.

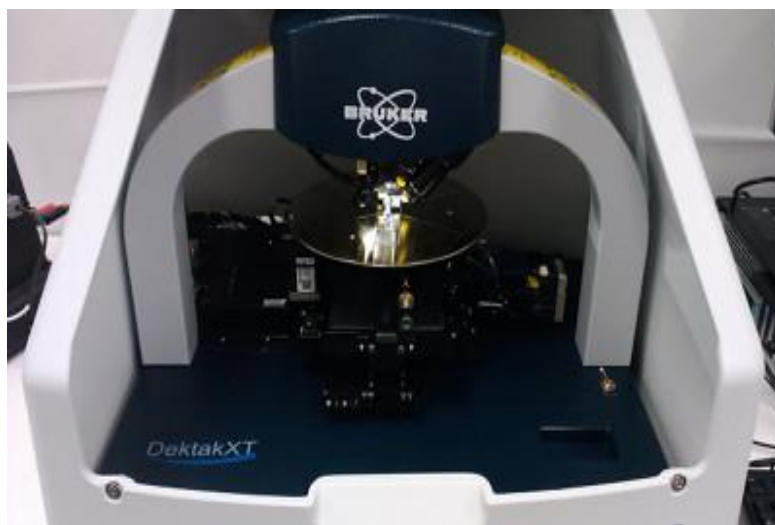


Figure II. 10 Profilomètre permettant de mesurer l'épaisseur de la couche déposée

L'enregistrement du mouvement mécanique de la pointe donne la différence au niveau de la marche par conséquent l'épaisseur de la couche active. L'ensemble des données et des résultats peuvent être enregistrés dans des fichiers pour traitement ou visualisation.

II.2.4.4 Microscopie à champ proche (Atome Force Microscopy « AFM »)

Le principe de la microscopie à champ proche repose sur l'interaction d'une pointe métallique avec une surface à une distance de quelques nanomètres [14]. Cette interaction se manifeste par un passage d'un courant par effet tunnel entre la pointe et la surface étudiée. La microscopie à champ proche permet de caractériser la surface d'un matériau et de nous renseigner sur sa rugosité. La résolution obtenue avec ce type de microscopie est de l'ordre du nanomètre.

a. Principe de fonctionnement

La **figure II.11** représente le schéma de principe de la microscopie à champ proche :

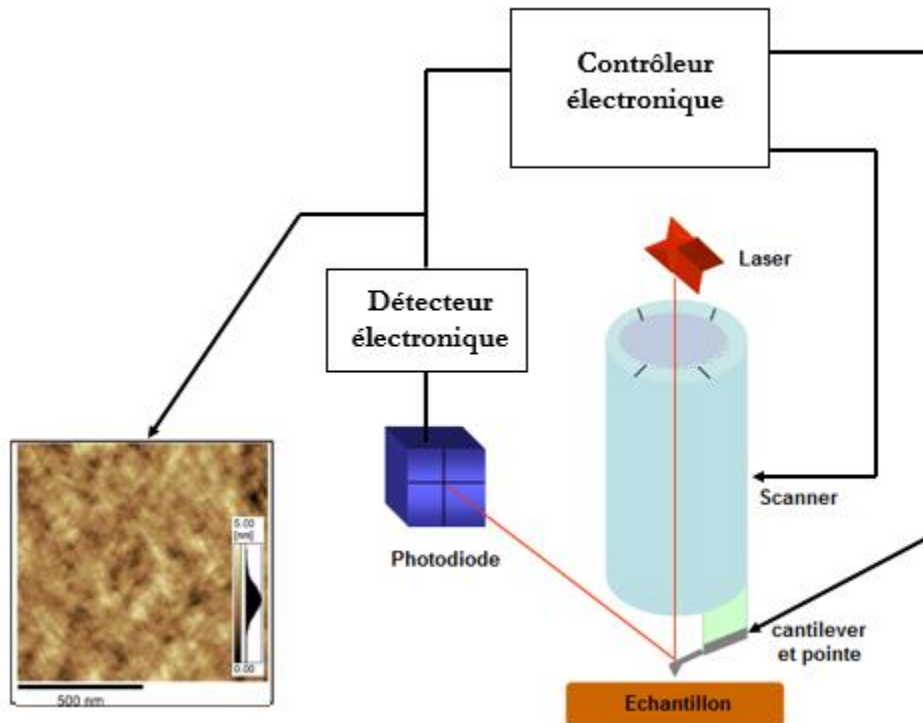


Figure II. 11 Schéma de principe de la microscopie à champ proche

L'AFM est constituée d'une pointe en silicium sous forme pyramidale avec un rayon de courbure de 10 nm en tête, supportée par un cantilever et un système de déplacement piézo-électrique permettant le déplacement de l'échantillon ou de la pointe dans les trois directions. Les forces d'interaction entre la pointe et la surface étudiée provoquent une déflexion du cantilever dans la direction z et ces variations sont donc enregistrées en fonction de x et y. Ces déflexions sont détectées par une photodiode à quatre cadrans, qui reçoit un faisceau laser focalisé vers la face arrière du cantilever et se réfléchit sur un miroir [2]. Chaque réflexion correspond à une tension proportionnelle à la surface éclairée, il suffit donc de suivre le mouvement du faisceau laser associé à chaque déflexion pour constituer l'image topographique de la surface donnée par une échelle de couleur.

Appartenant à la catégorie des procédés à champ proche, l'AFM exploite les effets des champs à courte portée, qui sont de nature attractive ou répulsive. Les effets attractifs sont généralement attribués à des formes de potentiels de type Van der Waals ($V(r) \sim \frac{1}{r^6}$) qui se manifestent à une distance supérieure à 1nm. Pour une distance pointe-matériau inférieure à 1nm la répulsion entre les noyaux des atomes de la pointe et les noyaux des atomes du matériau étudié

constitue la contribution dominante avec un potentiel d'interaction proportionnel aussi à $\frac{1}{r^6}$ [15] (figure II.12).

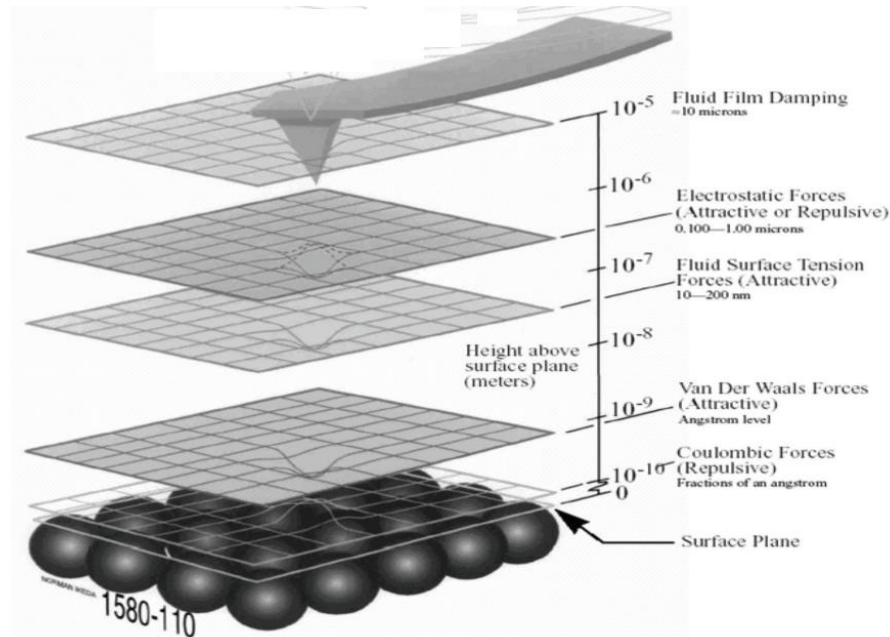


Figure II. 12 Représentation des différentes forces rencontrées par la pointe [15].

b. Modes de fonctionnement

- *Mode non-contact*

Ce mode correspond à un fonctionnement dans la région des plus grandes distances où les interactions de Van der Waals dominent. En revanche, ces forces sont tellement faibles qu'il est souvent difficile de contrôler ce mode.

- *Mode contact*

Dans ce mode, la pointe appuie sur l'échantillon à analyser. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée à cause des forces de répulsion des électrons de l'échantillon et ceux de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié et par conséquent la topographie de la surface.

- *Mode tapping "intermittent"*

La pointe est mise en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kiloHertz (kHz) et à une amplitude fixe. Ce mode n'induit pratiquement pas de forces de frottement, ce qui permet d'éviter l'usure ainsi que la déformation des échantillons qu'on peut rencontrer en mode contact. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type Van der Waals) de courte portée sur le cantilever et la pointe. Lorsque la pointe pénètre dans la zone des forces répulsives, l'amplitude

de sa vibration change considérablement et la fréquence de résonance est déplacée. La rétroaction sur le quartz, qui asservit le déplacement de l'échantillon en maintenant le maximale d'amplitudes des vibrations, donne alors une image de la surface. Il existe deux méthodes pour constituer l'image de la surface, soit en mettant en œuvre ces interactions via la mesure de la capacité entre la pointe et la surface, soit en s'intéressant à la déviation du faisceau par l'extrémité de poutre qui porte la pointe. Cette dernière, est la méthode la plus simple, car elle dépend moins de la nature de l'échantillon contrairement à la méthode capacitive. Le mode Tapping est utilisé dans l'ensemble des caractérisations de surface de nos échantillons.

II.2.5 Caractérisations électriques des dispositifs

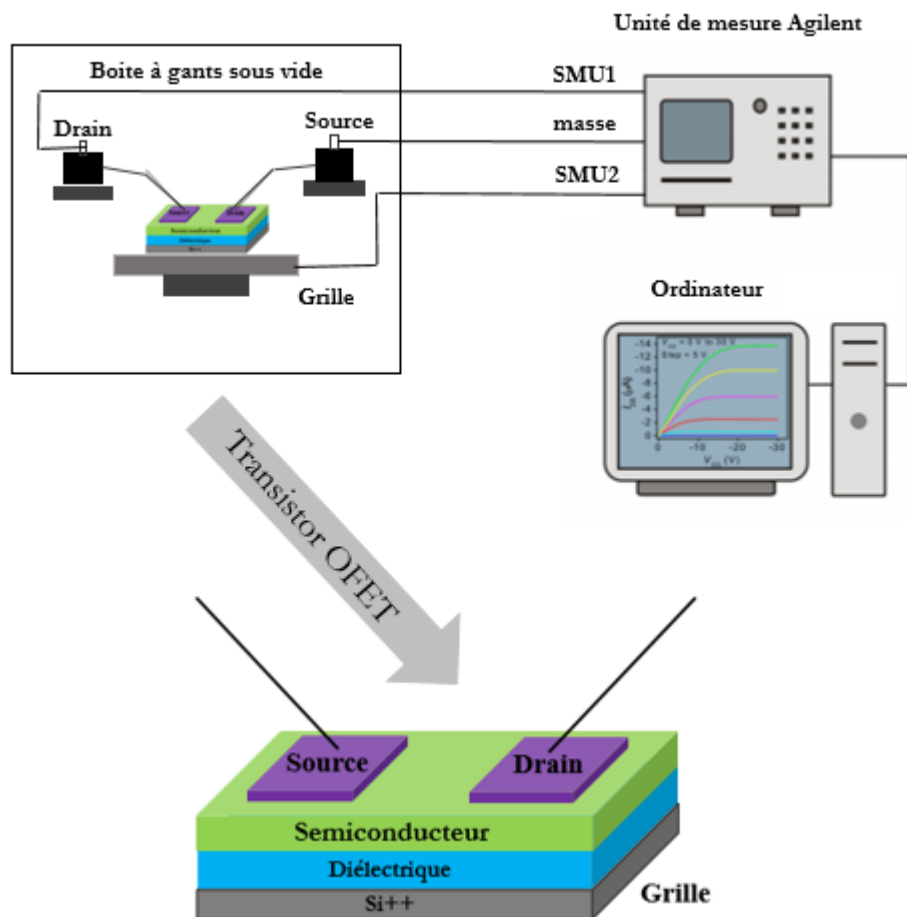


Figure II. 13 Banc expérimental des mesures électriques.

Toutes les mesures électriques ont été effectuées dans une boîte à gants MBraun sous atmosphère contrôlée (H_2O , $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$). Les caractérisations courant-tension sont principalement réalisées avec un système sous pointes relié à un analyseur Agilent 4156 avec $\pm 100\text{V}$

pour les plages de tensions maximales appliquées, et une limite de 200 mA de courant. Le banc de mesure mis en place pour effectuer les caractérisations électriques est représenté par la **figure II.13**.

La station de contrôle est composée de micromanipulateurs, qui peuvent se déplacer dans les trois dimensions, avec un support à échantillon placé sur une table à air, pour réduire les vibrations. Toutes les mesures et les acquisitions de données sont automatisées à l'aide d'un code personnalisé sur le logiciel LabVIEW de National Instruments, exécuté sur un ordinateur relié par un contrôleur GPIB.

II.3 Résultats de caractérisations électriques et de surfaces

Le polymère N2200 se dépose sous forme de fibres organisées de façon aléatoire. La rugosité du film a une influence sur les propriétés électriques de la couche, car la mobilité des porteurs de charge en dépend considérablement. Une rugosité élevée est capable de faire chuter la mobilité, soit en produisant des fluctuations au niveau du canal, soit en perturbant la croissance des domaines polycristallins des semiconducteurs organiques [16]. D'autres paramètres influent sur les caractéristiques électriques des transistors à savoir : les conditions de traitement de surface, le choix du solvant et des conditions de dépôt [17] ainsi que la vitesse de dépôt, l'accélération et le temps du dépôt qui sont des paramètres critiques dans notre étude.

Les **figures II.14** et **II.15** représentent, respectivement, les caractéristiques de sortie et de transfert d'un transistor en configuration Bottom contacts à base du polymère N2200 déposé sur un oxyde non fonctionnalisé (Transistor T₁).

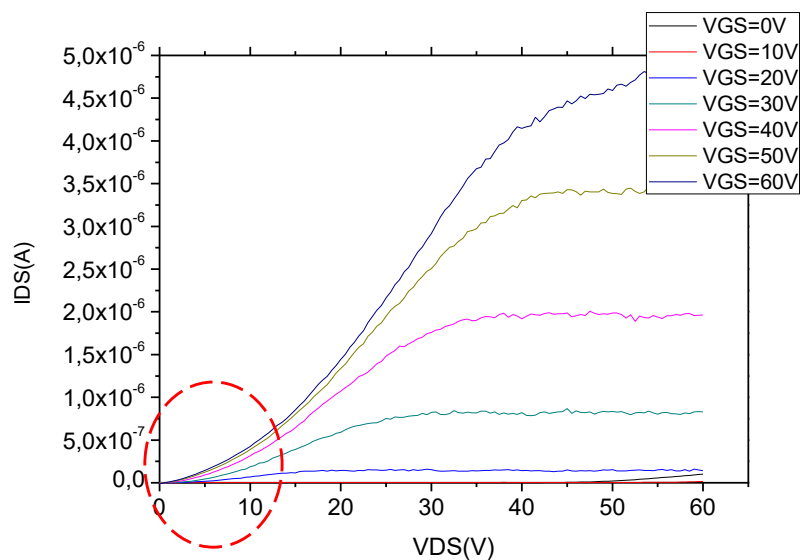


Figure II. 14 Caractéristiques de sortie pour un oxyde non fonctionnalisé L=5 μ m, W=1000 μ m.

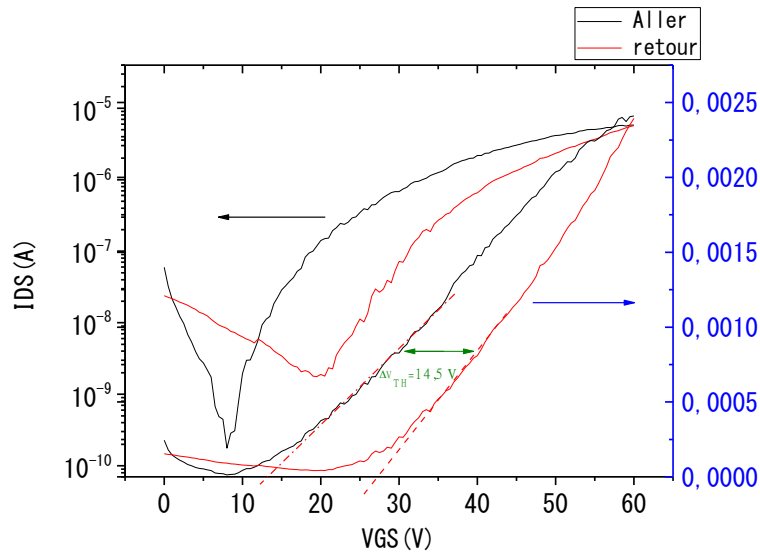


Figure II. 15 Caractéristiques de transfert pour un oxyde non fonctionnalisé $L=5\mu\text{m}$, $W=1000\mu\text{m}$.

- *Phénomène d'hystérésis*

Le phénomène d'hystérésis observé dans les caractéristiques de transferts des deux types de transistors est dû généralement à une accumulation plus ou moins rémanente des porteurs de charges dans le canal lors d'un cycle de balayage de la tension de la grille. Pour une tension de grille V_{GS} donnée, le courant de drain I_{DS} mesuré va être différent entre l'aller (transistor passe de l'état OFF à l'état ON) et le retour (transistor passe de l'état ON à l'état OFF). C'est un phénomène généralement réversible, et qu'on peut observer dans la plupart des transistors organiques. La nature et l'intensité de l'hystérésis va dépendre du diélectrique de grille et de son interface avec le semiconducteur organique.

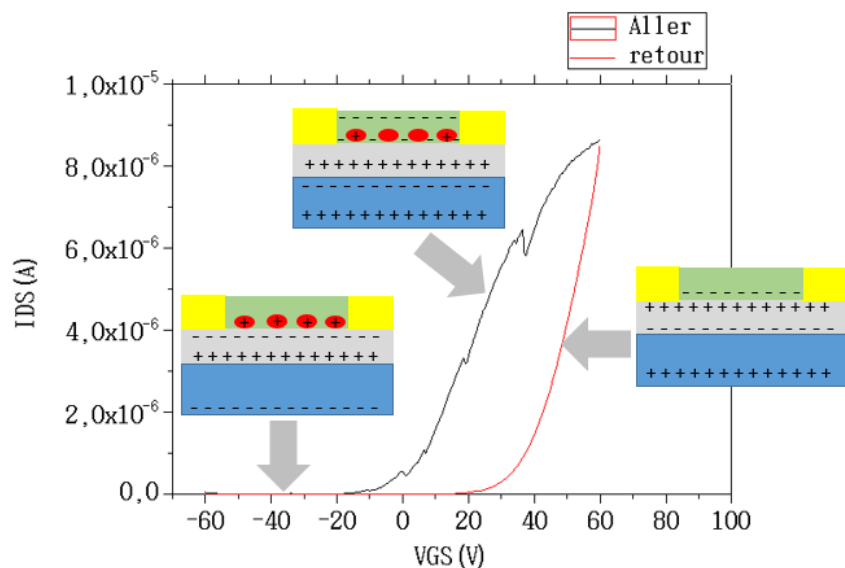


Figure II. 16 Hystérésis causée par le piégeage des porteurs de charges minoritaires pour un transistor à canal N.

La **figure II.16** explique ce phénomène sur la caractéristique de transfert d'un transistor de type N où les porteurs majoritaires sont donc les électrons et les porteurs minoritaires sont les trous.

Lorsque la grille est polarisée avec des tensions fortement négatives (transistor à l'état OFF), les trous sont accumulés au niveau de l'interface semiconducteur/diélectrique, et ils sont piégés avec une longue durée de vie ($>1s$). Plus la tension de grille augmente, plus le nombre de trous piégés diminue et plus il y aura des électrons qui vont venir s'accumuler dans le canal ainsi le transistor passe à l'état ON. Il faut noter que la constante de temps de libération de ces pièges est plus longue que la vitesse de balayage V_{GS} . Par conséquent, les trous piégés à l'état OFF seront toujours présents.

Il faut donc une quantité d'électrons supplémentaire induite par la combinaison de l'effet de la capacité du diélectrique et l'effet de champ de la grille, pour compenser ces trous et respecter la relation entre la charge et tension. L'excès des électrons va conduire alors à un courant de drain plus important. En revanche, dans le sens contraire de polarisation de la grille, les électrons sont accumulés dans le canal avec un nombre de pièges à trous vides. Lors du balayage en V_{GS} dans le sens contraire, ils se remplissent rapidement. On n'aura donc pas besoin d'électrons supplémentaires pour compenser les trous. Ainsi pour une même tension de grille on aura un courant de drain plus faible que celui de l'aller, ce qui va donner naissance à une hystérésis.

Généralement, l'hystérésis est un phénomène qu'on cherche à éviter vu que ça peut causer une instabilité de la tension seuil et de la mobilité ce qui peut conduire à des problèmes pour les applications majeures des transistors OFET. Toutefois, on peut tirer profit de ce caractère pour réaliser des mémoires en modifiant leurs architectures. À titre d'exemple, l'utilisation des matériaux avec un caractère métallique dans le diélectrique pour piéger des charges, s'avère être une parmi les méthodes et qu'on va étudier dans le quatrième chapitre.

- *Résistances des contacts*

La résistance des contacts est l'un des inconvénients qui peuvent se manifester dans le cas des dispositifs en configuration contacts bas (**figure II.14** cercle en pointillés). Cet effet provient principalement des différentes morphologies du semiconducteur déposé sur des surfaces ayant des énergies très différentes : le semiconducteur ne va pas se déposer de la même façon sur les électrodes que sur l'isolant ou le substrat et peut donc ne pas avoir la même organisation [19]. Cette différence d'orientation va donc influencer de façon directe l'injection des charges dans le semiconducteur.

Généralement, pour éviter ce phénomène on utilise des dispositifs en configuration contacts hauts. Toutefois, le dépôt des électrodes dans ce type de configuration peut endommager le semiconducteur surtout quand on parle de matériaux déposés en solution comme les polymères.

L'utilisation des monocouches auto-assemblées, est une solution. En effet, en configuration contacts bas, le choix d'une monocouche appropriée conduit à la modification de l'énergie de surface des contacts (Drain/ Source). Dans ce cas le polymère va se déposer de la même façon sur les électrodes et sur le diélectrique de grille, permettant ainsi de réduire la résistance de contact en éliminant le désordre morphologique au niveau des contacts [20].

II.3.1 Effet de la fonctionnalisation de surface

L'utilisation des monocouches auto-assemblées, SAM (Self Assembled Monolayers) est parmi les moyens couramment utilisés pour améliorer les performances des transistors. Ces monocouches sont utilisées comme isolant de grille ou bien comme couche intermédiaire entre un diélectrique inorganique et le semiconducteur organique [18]. Dans le premier cas, l'idée est de créer une couche isolante de très fine épaisseur dans le but d'augmenter l'accumulation des charges en augmentant la capacité du diélectrique. Dans le deuxième cas, le but est d'utiliser les SAMs comme couche de passivation de surface afin de diminuer la quantité de pièges à l'interface et d'améliorer l'organisation du semiconducteur. Il est bien établi que les SAMs appliquées sur les interfaces dans les OFETs permettront de mieux contrôler la morphologie et les propriétés du matériau semiconducteur organique.

Dans notre cas, on a procédé à la passivation de surface d'oxyde avec une monocouche auto-assemblée (SAM) octadecyltrichlorosilane (OTS) avant le dépôt du polymère. Les mesures de l'angle de contact ont montré, qu'après le traitement préalable des surfaces, le diélectrique hydrophile devient hydrophobe. Un angle de contact entre 38° et 35° a été obtenu pour une surface de SiO_2 non fonctionnalisée. Cette valeur est très inférieure à celle de la surface de SiO_2 traitée avec de l'OTS (108° - 109°) (**figure II.17**), indiquant ainsi la formation d'une monocouche auto-assemblée d'OTS uniforme avec des longues chaînes alkyle. Les mesures par ellipsométrie montrent une SAM dense avec une épaisseur de 10 angströms.

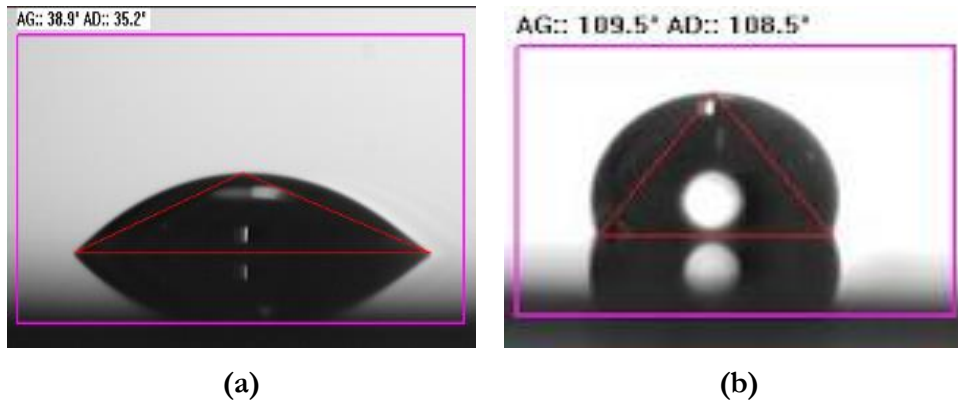


Figure II. 17 Mesure de l'angle de contact a) avant traitement b) après traitement avec de l'OTS
 Dans la suite, la morphologie de la surface du polymère N2200 déposé a été étudiée par AFM (Digital Instruments NanoScope™ Scanning Probe Microscopes).

Tableau II.2 Morphologies des films déposés sur différentes surfaces

N2200 Vitesse=2500 rpm/a=1000/t=60s	
<p>Oxyde non fonctionnalisé RMS= 5.2- 6.1nm e=151 nm</p>	<p>Oxyde fonctionnalisé RMS=1- 1.26 nm e=123 nm</p>

Les résultats du dépôt du film sur une surface SiO₂ fonctionnalisée et non fonctionnalisée ont été comparés, comme le montre le **tableau II.2**. La rugosité RMS moyenne mesurée d'une surface de 1µm×1µm du film N2200 sur un substrat Si/SiO₂ non fonctionnalisée a été estimée entre 5,2 nm et 6,1 nm. Le film présente aussi des défauts structuraux (cercles rouges). En revanche, la valeur de la rugosité diminue dans le cas d'une surface traitée avec une SAM pour atteindre 1 nm. Il faut bien noter que les conditions de dépôt du film semiconducteur sont les mêmes dans les deux cas et sont caractérisées par les paramètres suivants :

- Vitesse de dépôt : 2500 rpm
- Rampe : 4s
- Temps du dépôt : 60s
- concentration (N2200 dissout dans du Chloroforme CHCl₃ 10mg/ml)

L'influence des monocouches autoassemblées se manifeste aussi sur l'épaisseur du film organique déposé, qui est égale à 123 nm pour une surface fonctionnalisée et 151 nm pour une surface non fonctionnalisée.

II.3.1.1 Etudes des caractéristiques électriques

Les **figures II.18** et **II.19**, illustrent les caractéristiques de sortie et de transfert d'un transistor à base du polymère N2200 déposé sur une couche d'oxyde traitée par une monocouche autoassemblée OTS (Transistor T₂).

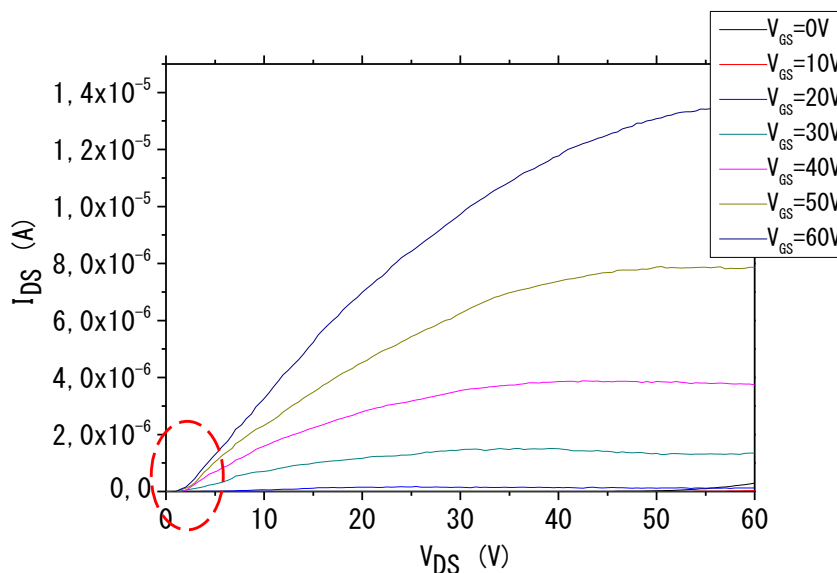


Figure II. 18 Caractéristiques de sortie pour un oxyde fonctionnalisé avec de l'OTS L=5µm, W=1000µm.

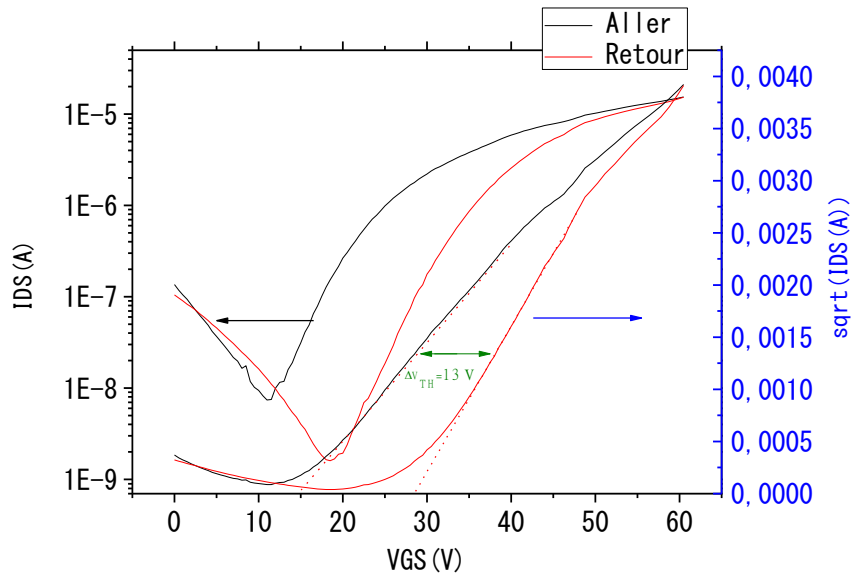


Figure II. 19 Caractéristiques de transfert pour un oxyde fonctionnalisé avec de l’OTS $L=5\mu\text{m}$, $W=1000\mu\text{m}$.

Les dispositifs présentent un régime linéaire et un régime de saturation, avec un courant de saturation maximal (à $V_{GS} = V_{DS} = 60\text{ V}$) de $4.5\ \mu\text{A}$ pour le transistor T_1 contre $13\ \mu\text{A}$ pour le transistor T_2 . Un rapport I_{ON}/I_{OFF} de l’ordre de 10^4 est mesuré pour le transistor T_2 , ce qui est plus élevé que celui du transistor T_1 ($I_{ON}/I_{OFF} = 10^3$).

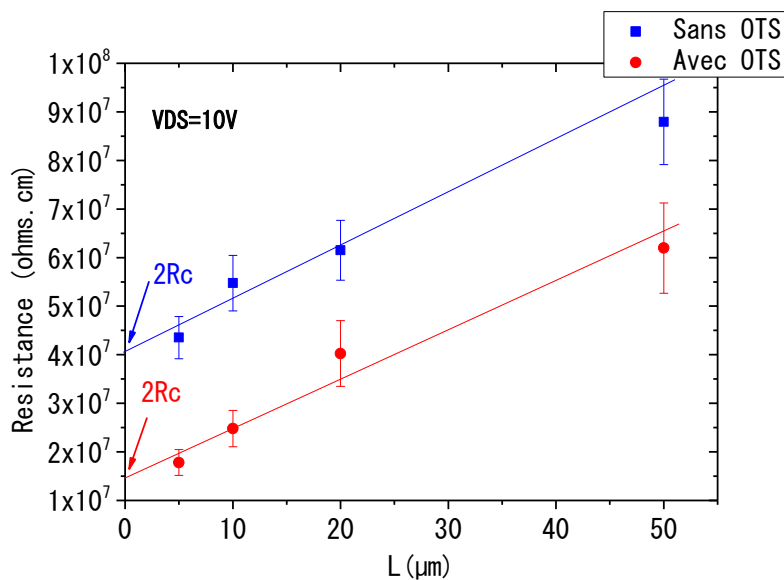


Figure II. 20 Graph d’extraction de la résistance de contact pour les dispositifs transistors avec et sans fonctionnalisation de surface.

La résistance de contact est calculée grâce à la méthode TLM qui repose sur l’équation ci-dessous :

$$R_{ON} = R_{CH} + R_C = \frac{L}{WC\mu(V_G - V_{TH})} + R_C \quad (II.3)$$

D'après la **figure II.20** on remarque une diminution de R_C suite au traitement des électrodes par des monocouches auto-assemblées, R_C étant égale à 7.5 M Ω .cm pour l'oxyde fonctionnalisé comparé à une valeur de 20 M Ω .cm pour l'oxyde non fonctionnalisé.

La résistance de contact traduit la qualité de l'injection des charges. En effet, plus R_C est faible, plus l'injection des charges est efficace. Ceci peut se traduire par le fait que les monocouches auto-assemblées peuvent améliorer l'alignement des niveaux énergétiques entre le semiconducteur et les contacts plus précisément au niveau de la couche d'accrochage en Ti. En effet, leur présence sur les électrodes crée des dipôles d'interfaces qui vont permettre la modulation de la barrière de potentiel entre les contacts et le semiconducteur. Ainsi, ces monocouches auto-assemblées vont agir de façon qu'ils modifient le travail de sortie [20][21], en réduisant la barrière de potentiel et par conséquent l'injection des charges.

La résistance de contact joue donc un rôle significatif dans l'amélioration la mobilité des porteurs de charges. Néanmoins, il faut noter que malgré la correction de la mobilité par R_C , La résistance de contact n'est donc pas le seul paramètre influant.

L'étude paramétrique des deux dispositifs réalisés porte sur la caractérisation électrique de 48 transistors linéaires et de 28 transistors interdigités, voir 76 transistors par échantillon au total, et ceci pour des largeurs de canaux L allant de 1 μ m à 50 μ m.

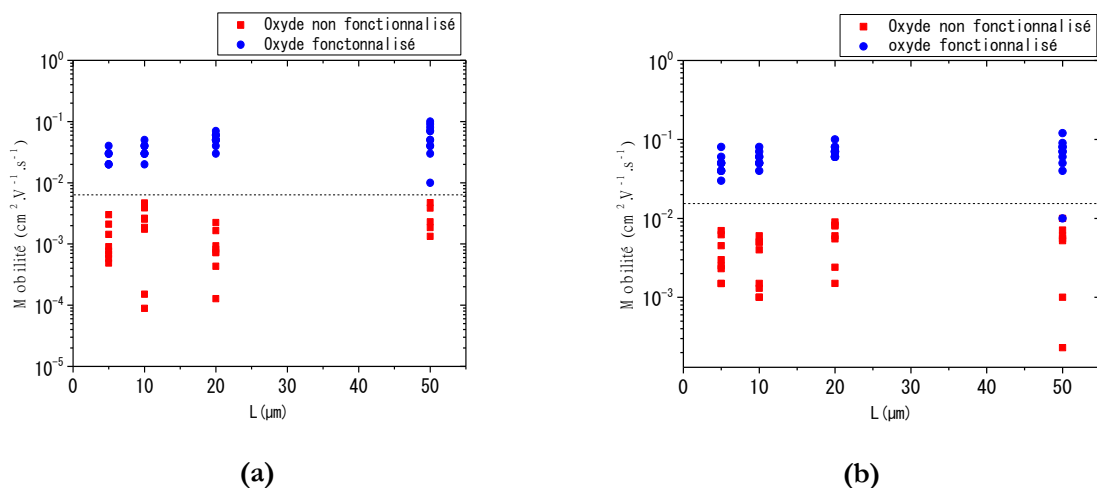


Figure II. 21 Statistique des mobilités des transistors à effet de champ a) et b) avec diélectrique non fonctionnalisé c) et d) avec oxyde fonctionnalisé

Les mobilités sont calculées en régime de saturation à $V_{DS}=60$ V pour les dispositifs avec et sans fonctionnalisation d'oxyde. Les statistiques montrent des valeurs moyennes des mobilités

aller et des mobilités retour respectives à $2.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $3.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour le transistor avec oxyde non fonctionnalisé. On remarque une nette amélioration de ce paramètre dans le cas du dispositif à oxyde fonctionnalisé. Les valeurs moyennes des mobilités aller et retour sont respectivement égales à $4.10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $6.10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$.

Les valeurs élevées de mobilités et le courant obtenu dans le cas du transistor T2 (facteur 10 par rapport au transistor T1 (**Figure II.21**)) peuvent être corrélés à la morphologie du film de N2200 ainsi que les propriétés diélectriques de la surface traitée avec l'OTS. En effet, dans le cas des polymères, les monocouches auto-assemblées vont influencer l'orientation des chaînes polymères. Ces monocouches favorisent ainsi une orientation lamellaire de l'empilement π - π avec moins de défauts de structuration, ce qui va permettre un meilleur transport entre les chaînes et une amélioration de la mobilité. Ce qui n'est pas le cas dans les transistors à oxyde non fonctionnalisé, où les jonctions entre les fibres et les défauts structurels peuvent jouer un rôle de pièges de charge [22].

Le traitement de surface va aussi influencer l'épaisseur de la couche semiconductrice. Dans notre cas, l'épaisseur de la couche de polymère déposé sur un diélectrique traité avec une SAM est qui présente un caractère hydrophobe, c.-à-d. ayant une faible énergie de surface, est inférieure à l'épaisseur du polymère déposé sur une surface non traitée ayant un caractère hydrophile, c.-à-d. avec une forte énergie de surface.

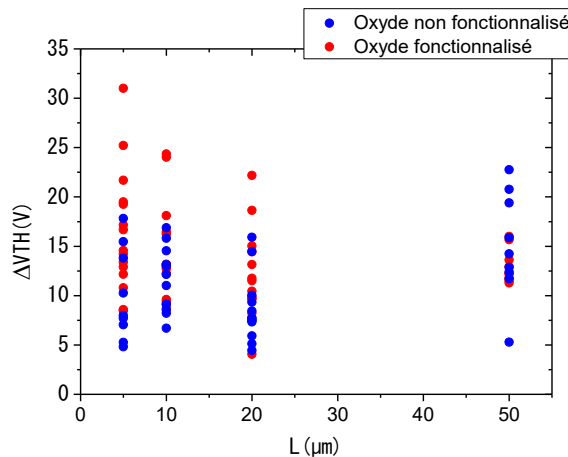


Figure II. 22 Variation de la valeur de l'hystérésis en fonction de la largeur du canal des transistors à effet de champ avec et sans fonctionnalisation de surface.

Par ailleurs, les valeurs moyennes des tensions seuil pour le transistor avec l'oxyde fonctionnalisé se sont un peu plus faibles, ces dernières sont d'une moyenne de $V_{th}(\text{aller})=15V$ et $V_{th}(\text{retour})= 28V$ contre $V_{th}(\text{aller})=16V$ et $V_{th}(\text{retour})= 30V$ pour le dispositif avec l'oxyde non fonctionnalisé. Ce qui se traduit par une légère augmentation de l'amplitude moyenne de

l'hystérésis. En effet, alors que l'amplitude moyenne de l'hystérésis n'est que de 13 V pour les transistors avec oxyde fonctionnalisé, elle est de 14 V pour les transistors avec oxyde non fonctionnalisé, cette diminution est d'autant plus remarquable dans les cas des courtes largeurs de canaux (**figure II.22**). Une telle différence met en évidence un piégeage des porteurs de charges un peu plus important dans les dispositifs ayant un oxyde non fonctionnalisé. L'origine de cette amplitude plus importante de l'hystérésis peut être la cause de plusieurs phénomènes.

Si on considère tout d'abord que l'hystérésis est causée par un piégeage de trous. On vient de voir que la caractéristique de transfert influencée par le piégeage de ce type de porteurs de charges est celle mesurée lorsque le transistor passe de l'état OFF à l'état ON. Or, un piégeage plus important de trous décale cette caractéristique vers les potentiels de grille plus négatifs. En revanche, lorsqu'on s'intéresse plutôt à la caractéristique de transfert mesurée au moment où le transistor passe de l'état on vers l'état off. Cette dernière est influencée par un piégeage d'électrons. Dans ce cas, un piégeage plus important d'électrons entraîne un déplacement de cette caractéristique vers les tensions de grille positives.

Expérimentalement, une monocouche auto-assemblée passive les groupements hydroxyles présents sur la surface de l'oxyde, La présence de ces groupements est la cause principale du piégeage des charges. **Chua et al.** ont montré leurs influences dans le piégeage des électrons ainsi que les difficultés rencontrées pour réaliser des transistors à canal N [23]. En effet, les électrons vont réduire les groupements OH présents sur la surface en des groupements O⁻, qui vont par conséquent former une couche d'ions immobiles chargés négativement. La polarisation positive appliquée sur la grille devra être plus importante pour accumuler les électrons dans le canal et compenser les charges piégées, ce qui se manifestera par un décalage de la tension de seuil vers des tensions de grille positives. Ainsi, l'absence de conduction observée dans les transistors organiques sur oxyde fonctionnalisé provient de la quantité élevée de groupements silanol présents à la surface de cet oxyde. Donc si le piégeage d'électrons est diminué grâce à la présence d'une monocouche auto-assemblée, l'amplitude de l'hystérésis engendrée par le piégeage de ces charges négatives va être également diminuée.

La densité de pièges à l'interface peut être estimée à partir de l'équation [24] (II.3):

$$N_{trap}^{max} = \frac{C_{OX}}{q} \left[\frac{qS \log e}{k_B T} - 1 \right] \quad (II.4)$$

Avec k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, q est la charge élémentaire, e est la base du logarithme naturel, C_{OX} est la capacité de l'isolant de grille et S est la pente sous le

seuil exprimée en V/décade. Les valeurs moyennes des pentes sous le seuil des deux dispositifs T1 et T2, obtenues à partir des statistiques, sont respectivement 7.5 V/dec et 6 V/dec.

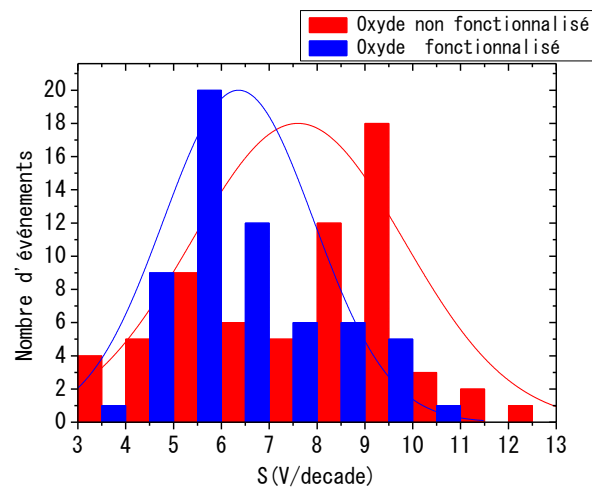


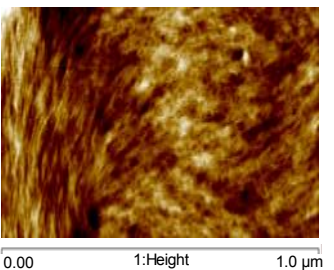
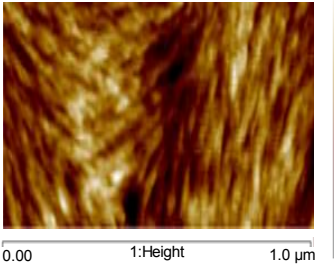
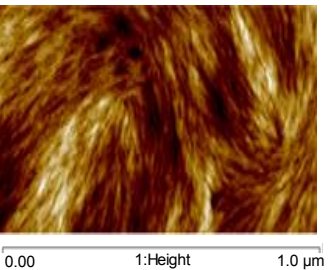
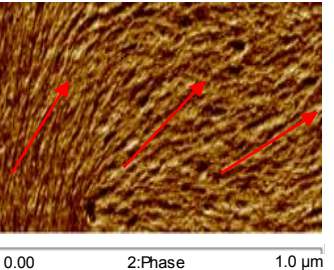
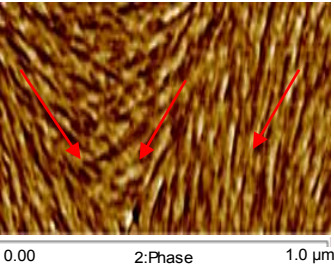
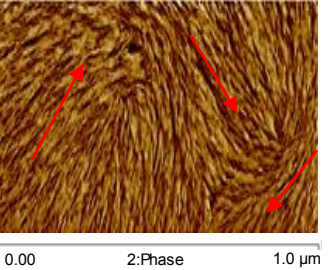
Figure II. 23 Statistique des valeurs de la pente sous le seuil des transistors à effet de champ, avec diélectrique non fonctionnalisé et avec oxyde fonctionnalisé.

Calculée à partir de l'équation (II.4), la densité de pièges maximale pour le dispositif (T2) avec une surface fonctionnalisée est de $1.06 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, tandis qu'une valeur de densité de pièges de ($1.33 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) a été obtenue pour le transistor (T1) avec une surface non-traitée. La pente sous le seuil traduit l'existence d'états d'interfaces entre l'oxyde de grille et le semiconducteur organique. Les statistiques montrent que la valeur moyenne de la pente sous le seuil plus faible dans le cas où l'oxyde fonctionnalisé.

II.3.2 Influence de la couche active « étude en épaisseur »

La morphologie de la couche semiconductrice dépend principalement de l'état de la surface sur laquelle elle est déposée et des conditions de dépôt. Les effets induits par la rugosité et l'énergie de surface du substrat sur les formes fibrilles du polymère étudiées, ont déjà été présentés dans la section II.3.1.

Tableau II.3 Paramètres de dépôt et morphologie des différents films déposés

<p>N2200 Vitesse=2500 rpm/t=30s T'</p>	<p>N2200 Vitesse=2500 rpm/t=60s T2</p>	<p>N2200 Vitesse=2750 rpm/t=30s T''</p>
		
		
<p>RMS=1.31nm e= 194 nm</p>	<p>RMS=1- 1.26 nm e= 123 nm</p>	<p>RMS=1.38 - 1.51nm e=118 nm</p>

Cette partie s'attachera principalement à lier la morphologie aux paramètres de dépôt. Ici on présente une étude en fonction des différents paramètres de dépôt, à savoir la vitesse et le temps de dépôt. Pour l'ensemble des échantillons, on a procédé par le dépôt d'une couche de passivation d'OTS. L'ensemble des paramètres ainsi que la morphologie des films déposés sont représentés dans le tableau II.3

Comme on peut voir à partir des images AFM dans le **tableau II.3**, les films de N2200 présentent généralement des morphologies similaires pour les deux transistors T' et T2, à savoir des nanostructures fibrillaires orientées dans la même direction, par contre pour le dispositif T'' on remarque que l'augmentation de la vitesse de dépôt conduit à la formation de fibres de polymères dans toutes les directions.

II.3.2.1 Effet de l'épaisseur du film organique sur les caractéristiques I-V

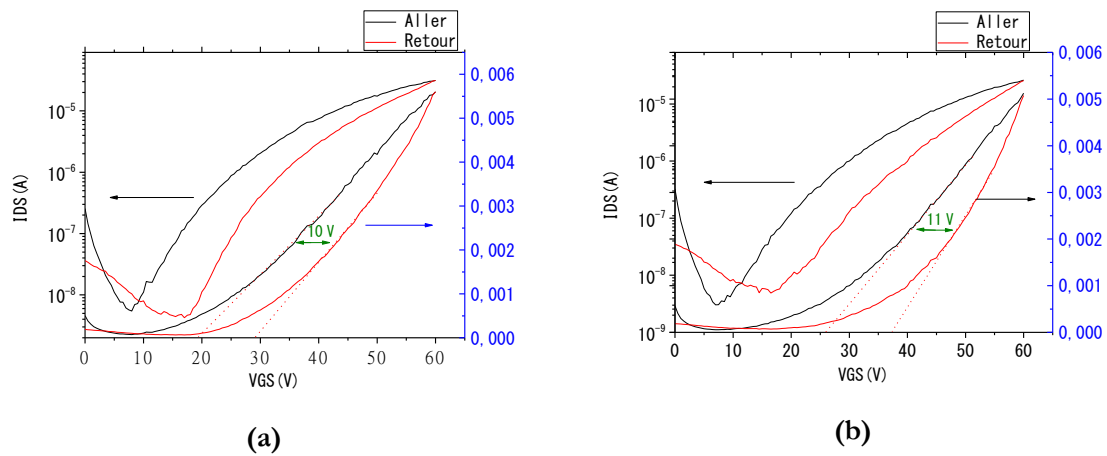


Figure II. 24 Caractéristiques de transfert du a) Transistor T' avec $e=147$ nm b) du transistor T'' avec $e=118$ nm, $L=5\mu\text{m}$, $W=1000\mu\text{m}$.

Les figures II.24 a et b, montrent respectivement les caractéristiques de transfert :

- d'un transistor à base du polymère N2200, déposé sur une couche d'oxyde traitée par une monocouche autoassemblée OTS (Transistor T') avec les paramètres de dépôt suivants: vitesse=2500 rpm/accélération=1000/t=30s.
- d'un transistor (Transistor T'') avec les paramètres de dépôt suivants: vitesse=2750 rpm/accélération=1000/t=30s.

Comme on vient de le voir, le film de N2200 peut avoir de différentes morphologies en fonction des paramètres de dépôt et de la surface sur lequel il est déposé. La variation de ces paramètres induit de différentes épaisseurs, ainsi qu'une orientation variable des fibres de polymère. Par conséquent, en fonction de la morphologie de la couche semiconductrice, le transport de charges dans le canal est plus ou moins facilité.

Les dispositifs présentent un régime linéaire et un régime de saturation, avec un courant de saturation maximal (à $V_{GS} = V_{DS} = 60$ V) de $9 \mu\text{A}$ pour le transistor T', $13 \mu\text{A}$ pour le transistor T₂ et $5.5 \mu\text{A}$ pour le transistor T''. Concernant le rapport I_{ON}/I_{OFF} les trois transistors présentent un rapport du même ordre de grandeur $I_{ON}/I_{OFF} = 10^3$.

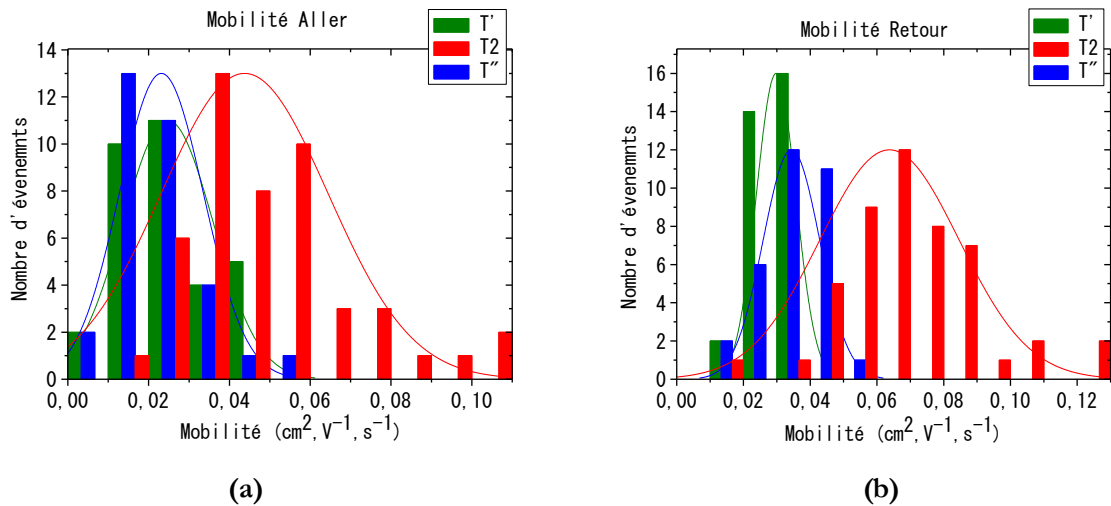


Figure II. 25 Statistique des a) mobilités aller b) mobilités retour des transistors à effet de champ avec différentes épaisseurs de couche active.

En comparant les trois transistors, on trouve que le transistor T2 montre les meilleures performances par rapport aux deux transistors T' et T'' qui montrent des valeurs moyennes des mobilités aller et retour respectivement égales à $(2.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; 3.10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ et $(2.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$.

La mobilité des porteurs de charges paraît donc le paramètre du transistor le plus impacté par la morphologie du N2200. Cette amélioration peut être due principalement à l'organisation du film plutôt qu'à son épaisseur. En effet, la présence de domaines fibrillaires avec des longueurs de l'ordre de micromètres peut être favorable au déplacement des porteurs de charges.

Pour explorer d'avantage l'influence des différentes épaisseurs sur les performances des dispositifs, on résume dans le tableau II.4 les paramètres électriques extraits des caractéristiques I-V des transistors T', T₂, et T'' avec la même longueur de canal $L=5 \mu\text{m}$ ainsi que la même largeur $W=1000 \mu\text{m}$.

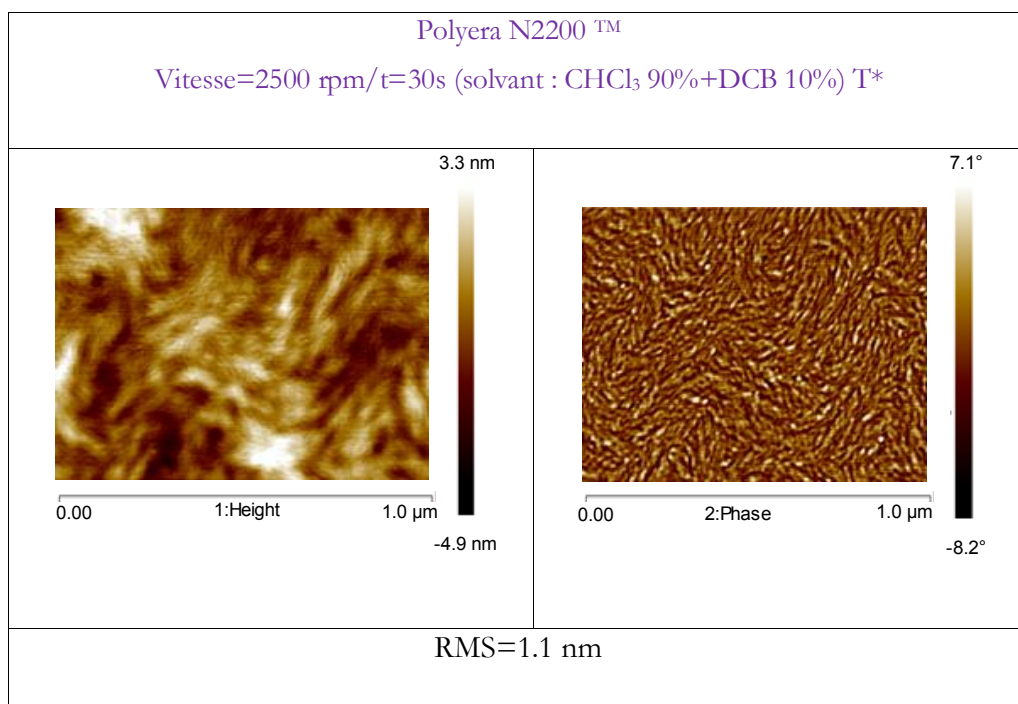
Tableau II.4 Comparaison des performances électriques des transistors T', T₂ et T''

OFET N2200	RMS (nm)	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	ΔV_{TH} (V)	S (V/dec)	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$	I_{max} (μA)
T' e=147 nm	1.31	0.03	9	6.66	$5.7 \cdot 10^3$	9
T2 e=123 nm	1.02	0.06	13	6	$9.37 \cdot 10^3$	13
T'' e=118 nm	1.38	0.035	12.5	8.33	$8.5 \cdot 10^3$	5.5

À partir des caractéristiques I-V, on peut remarquer aussi que les valeurs moyennes des tensions seuil varient avec l'épaisseur de la couche active. L'amplitude moyenne des hystérésis montre une augmentation pour les épaisseurs les plus petites. Les autres paramètres semblent être moins sensibles à la variation de l'épaisseur, néanmoins, les meilleures performances sont présentées par le transistor T₂ avec un rapport $I_{ON}/I_{OFF}=9.3710^3$ et une mobilité moyenne de $0.06 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$.

II.3.3 Étude de l'effet du solvant

Tableau II.5 paramètres de dépôt et morphologies du film N2200 du transistor T*



Une autre alternative peut être employée pour améliorer les qualités électriques d'un semiconducteur polymère comme le N2200. Cette stratégie consiste à modifier l'organisation des chaînes polymériques du film déposé en changeant la nature du solvant, ce qui peut être considéré comme un paramètre clé pour augmenter les mobilités des porteurs de charge [25]. Le choix du solvant avec un point d'ébullition approprié permet le contrôle de la cinétique de formation du film ce qui va engendrer un haut degré d'organisation et ceci grâce à une évaporation lente [26].

Dans ce qui suit, on a fait un dépôt du polymère N2200 dissout dans un mélange (chloroforme 90% dichlorobenzène 10%). Les images AFM montrent des domaines fibrillaires avec des orientations aléatoires dans toutes les directions, mais ayant des longueurs plus petites que celles observées dans les expérimentations précédentes et une rugosité RMS moyenne mesurée de l'ordre de 1.1 nm.

II.3.3.1 Effet du solvant sur les caractéristiques électriques I-V

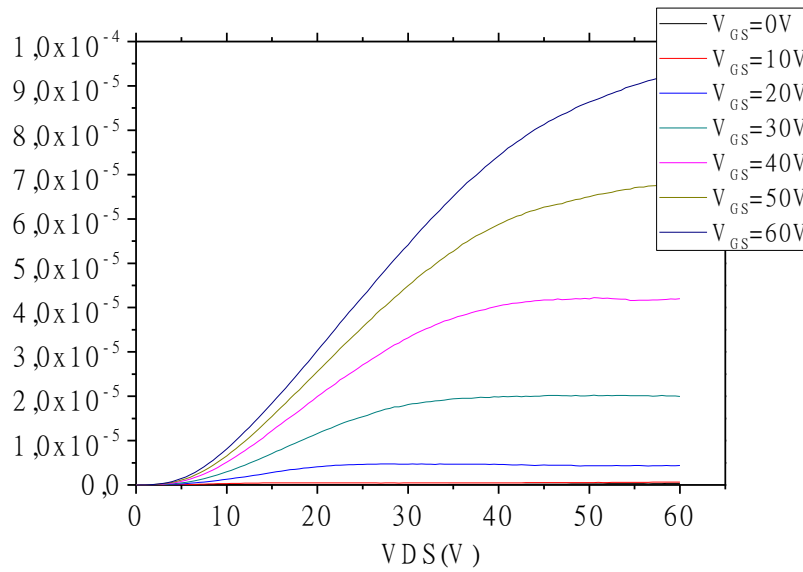


Figure II. 26 Caractéristiques de transfert du transistor T* L=5µm, W=1000µm "solvant Chloroforme 90% Dichlorobenzène 10%"

Les figures II.26 et II.27, illustrent les caractéristiques de sortie et de transfert d'un transistor à base du polymère N2200.

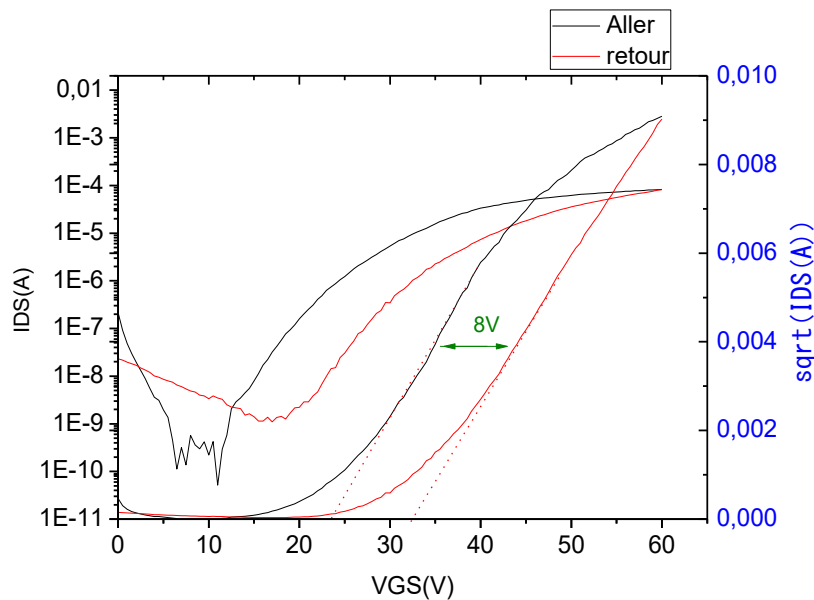


Figure II. 27 Caractéristiques de transfert du transistor T* L=5µm, W=1000µm "solvant Chloroforme 90% Dichlorobenzène 10%"

Les dispositifs présentent un régime linéaire et un régime de saturation, avec un courant de saturation maximal (à $V_{GS} = V_{DS} = 60$ V) de 90 µA pour le transistor T* contre 13 µA pour le

transistor T_2 . Un rapport I_{ON}/I_{OFF} de l'ordre de 10^5 est mesuré pour le transistor T^* , ce qui est supérieur celui du transistor T_2 signalé dans la section II.3.1 qui présente un rapport $I_{ON}/I_{OFF} = 10^3$.

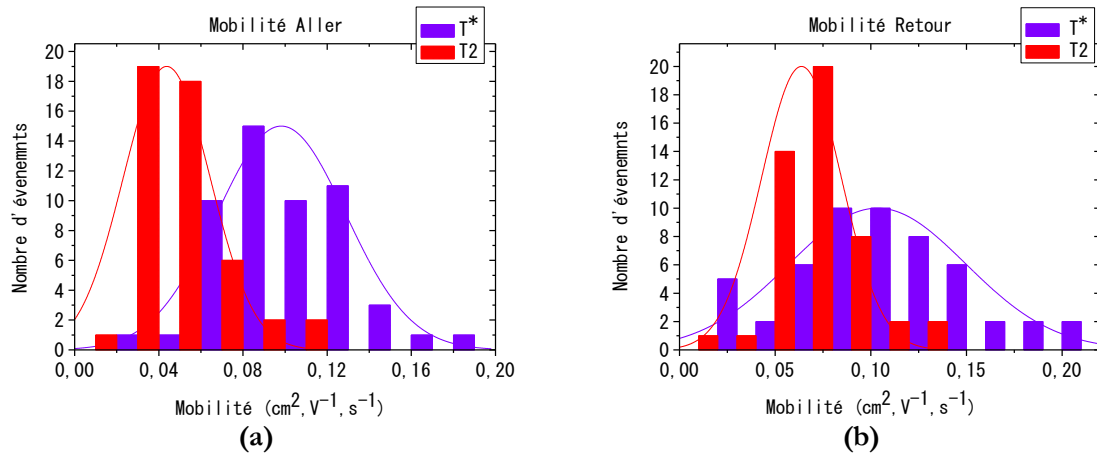


Figure II. 28 Statistique de a) mobilité aller b) mobilité retour des transistors à effet de champ avec différentes compositions de solvant (CHCl_3 Vs $\text{CHCl}_3 + \text{DCB}$).

Dans un premier temps, et d'après les statistiques de mobilité calculées en régime de saturation à $V_{DS} = 60$ V on remarque, une nette augmentation de la mobilité qui passe de $0.04 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'aller et de $0.06 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $0.11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le retour. Ce qui est remarquable c'est qu'on arrive à atteindre des mobilités supérieures à celles signalées dans la littérature pour des transistors en configuration Bottom contact [27] [17].

Cette amélioration de mobilité, peut être expliquée par le fait que l'ajout d'une proportion de dichlorobenzène dans la solution mère «solvant de CHCl_3 » améliore la solubilité du polymère. D'un point de vue microscopique, certains ont évoqué que le film obtenu par dépôt à la tournette à partir d'une solution de DCB est caractérisé par la coprésence d'une phase amorphe avec une phase fortement interconnectée et ordonnée, où les chaînes de polymères s'organisent horizontalement sur le substrat avec une configuration dite Face ON [28] [29].

La prédominance d'un assemblage moléculaire sous configuration face-ON s'avère surprenante, compte tenu de la haute la mobilité des électrons que montre le polymère. L'arrangement sous la configuration Edge-ON est donc bénéfique pour certains types de polymères comme le P3HT, en raison la facilité du transport des charges à deux dimensions tout au long des chaînes de polymères et dans la direction d'empilement π - π . En revanche, l'arrangement Face-ON conduit à un transport en trois dimensions à travers les couches adjacentes qui sont couplées par des empilements π - π en dehors du plan. Selon plusieurs travaux, un tel arrangement peut être alors plus efficace pour le transport dans des multicouches de P (NDI2OD-T2) [30] [31].

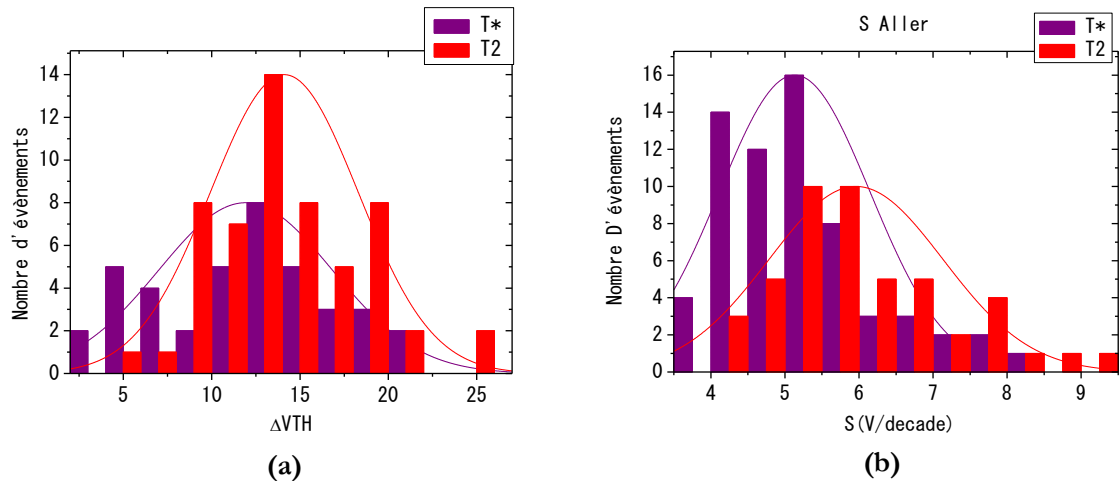


Figure II. 29 Statistique des a) valeurs de variations des tensions seuil b) Statistique des valeurs de la pente sous le seuil de transistors à effet de champ avec différents composition de solvant

On remarque aussi une diminution des valeurs moyenne de l'amplitude de l'hystérésis qui passe de 14V pour le transistor T_2 à 11.5 V pour les transistors T^* . La densité de pièges maximale pour le dispositif (T^*) est de $9.27 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, tandis qu'une valeur de densité de pièges de ($1.06 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) a été obtenue pour le transistor (T_2). L'amélioration des paramètres électriques du composant peut être expliquée par le fait que l'ajout du dichlorobenzène augmente la solubilité du matériau, ce qui va conduire à une meilleure organisation du film semiconducteur et ainsi une augmentation du transport de charges.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre on a pu étudier des transistors organiques à effet de champ à base d'un polymère de type N, connu sous le nom commercial "Polyera™ N2200". L'étude a porté en particulier sur des transistors en configuration (Back Gate/Bottom contact) avec une large gamme de largeurs de canaux L_g . On a montré que le greffage de monocouches autoassemblées (OTS) améliore de façon remarquable le transport de charges. De plus l'étude morphologique par AFM, a montré des défauts de structuration pour les transistors avec oxyde non fonctionnalisé, ces derniers montrent des rugosités de surface très élevées.

Dans une deuxième étude, on s'est intéressé à la variation de l'épaisseur de la couche active, tout en faisant varier les paramètres de dépôt. On a constaté que même avec des épaisseurs différentes, les transistors présentent des mobilités du même ordre de grandeur.

Finalement, on a montré que les meilleures performances, avec des mobilités maximales de $0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et des rapports $I_{ON}/I_{OFF} > 10^5$, ont été obtenus en faisant dissoudre le polymère dans un mélange (chloroforme 90%+ dichlorobenzène 10%), puis en le déposant sur une surface fonctionnalisée avec une SAM d'OTS et ceci pour une épaisseur optimisée de 123nm.

Bibliographie

- [1] C. Kuan, “an Introduction To LAYOUT Editor,” 2008.
- [2] I. E. H. EL JAZAIRI, “Transistors organiques transparents et imprimés à base de pentacène,” Université de Limoges, 2009.
- [3] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. California: Academic Press, 1991.
- [4] A. a. Yasseri, S. Sharma, T. I. Kamins, Q. Xia, S. Y. Chou, and R. F. W. Pease, “Alkylsiloxane self-assembled monolayer formation guided by nanoimprinted Si and SiO₂ templates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 15, pp. 3–5, 2006.
- [5] I. G. H. C. M. Weinert and L. K. B. P. Van Zyl, “Influence of self-assembled monolayer chain length on modified gate dielectric pentacene thin-film transistors,” 2008.
- [6] M. Ben Haddada, J. Blanchard, S. Casale, J. Krafft, and A. Vallée, “Optimizing the immobilization of gold nanoparticles on functionalized silicon surfaces : amine- vs thiol-terminated silane,” pp. 335–341, 2013.
- [7] L. Yang, B. Do, H. Kim, H. S. Lee, H. Yang, L. Yang, and K. Cho, “Tunable Crystal Nanostructures of Pentacene Thin Films on Gate Dielectrics Possessing Surface - Order Control Tunable Crystal Nanostructures of Pentacene Thin Films on Gate Dielectrics Possessing Surface-Order Control **,” no. February 2016, 2008.
- [8] D. Vuillaume, “Molecular electronics based on self-assembled monolayers,” *Oxford Handb. fo Nanosci. Nanotechnol.*, vol. III, 2009.
- [9] H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, M. Hwang, and K. Cho, “Effect of phase state of self-assembled monolayers on pentacene growth and thin film transistors characteristics,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 879, no. 2007, pp. 1646–1648, 2007.
- [10] N. Clement, S. Pleutin, D. Guerin, and D. Vuillaume, “Relaxation dynamics in covalently bonded organic monolayers on silicon,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 1–9, 2010.
- [11] J. B. Brzoska, N. Shahidzadeh, and F. Rondelez, “Evidence of a transition temperature for the optimum deposition of grafted monolayer coatings,” *Nature*, vol. 360, no. 6406, pp. 719–721, 1992.
- [12] M. N. Sestak, L. Yan, and C. Eypert, “Spectroscopic ellipsometry characterization of thin film photovoltaic materials and devices,” *2013 IEEE 39th Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 1445–1449, 2013.
- [13] G. Bracco and B. Holst, *Surface science techniques*, vol. 51, no. 1. 2013.
- [14] V. J. Morris, A. R. Kirby, and A. P. Gunning, *Atomic Force Microscopy for Biologists*, World scie. singapore: imperial college press, 1999.
- [15] M. Ternisien, “Contribution à l’étude des transistors à effet de champ organiques : effet de la fonctionnalisation du diélectrique de grille par des monocouches auto assemblées,” 2008.
- [16] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*. France.
- [17] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, and A. Facchetti, “A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors,” *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 679–686, Feb. 2009.
- [18] S. A. DiBenedetto, D. L. Frattarelli, A. Facchetti, M. A. Ratner, and T. J. Marks, “Structure-performance correlations in vapor phase deposited self-assembled nanodielectrics for organic field-effect transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 31, pp. 11080–11090, 2009.
- [19] D. Gupta, M. Katiyar, and D. Gupta, “An analysis of the difference in behavior of top and bottom contact organic thin film transistors using device simulation,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol.

-
- 10, no. 5, pp. 775–784, 2009.
- [20] Q. J. Cai, M. B. Chan-Park, Q. Zhou, Z. S. Lu, C. M. Li, and B. S. Ong, “Self-assembled monolayers mediated charge injection for high performance bottom-contact poly(3,3-didodecylquaterthiophene) thin-film transistors,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 9, no. 6, pp. 936–943, 2008.
- [21] P. Marmont, N. Battaglini, P. Lang, G. Horowitz, J. Hwang, A. Kahn, C. Amato, and P. Calas, “Improving charge injection in organic thin-film transistors with thiol-based self-assembled monolayers,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 9, no. 4, pp. 419–424, 2008.
- [22] S. Wang, “Control over Microstructure Evolution and Device Performance in Solution Processable Organic Field-effect Transistors Control over Microstructure Evolution and Device Performance in Solution Processable Organic Field-effect Transistors,” Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2013.
- [23] L. Chua, J. Zaumseil, J. Chang, and E. C. Ou, “General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors,” vol. 434, no. March, pp. 194–199, 2005.
- [24] M. McDowell, I. G. Hill, J. E. McDermott, S. L. Bernasek, and J. Schwartz, “Improved organic thin-film transistor performance using novel self-assembled monolayers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 7, p. 073505, 2006.
- [25] A. Luzio, L. Criante, V. D’Innocenzo, and M. Caironi, “Control of charge transport in a semiconducting copolymer by solvent-induced long-range order,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3425, 2013.
- [26] B. Yoo, B. A. Jones, D. Basu, D. Fine, T. Jung, S. Mohapatra, A. Facchetti, K. Dimmler, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, and A. Dodabalapur, “High-performance solution-deposited n-channel organic transistors and their complementary circuits,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 22, pp. 4028–4032, 2007.
- [27] C. Kim, J. Song, J.-S. Lee, and M. J. Lee, “All-solution-processed nonvolatile flexible nano-floating gate memory devices,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 1, p. 014016, Jan. 2014.
- [28] C. J. Takacs, N. D. Treat, S. Krämer, Z. Chen, A. Facchetti, M. L. Chabinyc, and A. J. Heeger, “Remarkable Order of a High-Performance Polymer,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 2522–2527, 2013.
- [29] T. Schuettfort, S. Huettner, S. Lilliu, J. E. MacDonald, L. Thomsen, and C. R. McNeill, “Surface and bulk structural characterization of a high-mobility electron-transporting polymer,” *Macromolecules*, vol. 44, pp. 1530–1539, 2011.
- [30] S. Cataldo and B. Pignataro, *Polymeric Thin Films for Organic Electronics: Properties and Adaptive Structures*, vol. 6, no. 3. 2013.
- [31] S. Fabiano, C. Musumeci, Z. Chen, A. Scandurra, H. Wang, Y. L. Loo, A. Facchetti, and B. Pignataro, “From monolayer to multilayer n-channel polymeric field-effect transistors with precise conformational order,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 951–956, 2012.



*Simulation de transistors à effet de champ à
base de semiconducteurs organiques*



III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va étudier les propriétés électriques des dispositifs organiques à base de semiconducteurs de type N et P (PolyeraTM N2200, pentacène) ainsi que le matériau 2D : le graphène. Les modélisations sont basées sur un modèle 2D à effet de champ et de dérive-diffusion décrivant le transport des porteurs de charge dans ces différents matériaux. On a simulé ces dispositifs organiques à l'aide du logiciel de simulation ISE-TCAD (Integrated Systems Engineering Technology Computer Aided Design) en s'appuyant sur les paramètres liés à chaque matériau et trouvés dans la littérature. Les différentes études porteront, en particulier, sur l'influence de la mobilité des porteurs, des densités des pièges et de leurs énergies.

Une étude comparative, entre les mesures expérimentales et les simulations TCAD des caractéristiques courant-tension d'un transistor à effet de champ à base de graphène (GFET), a été aussi réalisée en ajoutant un terme de correction à l'expression de la densité de charges pour tenir compte de l'effet de la capacité quantique.

Dans un premier temps, on va définir les différents modèles mis en jeu dans le simulateur TCAD et la particularité de chaque semiconducteur organique. Dans un second temps, on présentera et on discutera les différents résultats de simulation par comparaison aux données expérimentales.

III.2. Présentation du logiciel ISE-TCAD

ISETCAD est un logiciel d'analyse basé sur la méthode des éléments finis [1]. Il comporte des modules spécifiques permettant la simulation technologique et électrique des dispositifs et des systèmes électroniques ainsi que la description de leur comportement statique et dynamique lorsqu'ils sont soumis notamment à des perturbations de l'environnement extérieur.

La technique d'analyse par éléments finis est un procédé numérique qui conduit à des solutions approchées des équations aux dérivées partielles. Les solutions sont principalement basées sur la division de l'objet simulé en un grand ensemble de points (maillage) et la linéarisation des équations différentielles au niveau de chacun de ces points tout en suivant les étapes présentées dans la **figure III.1**.

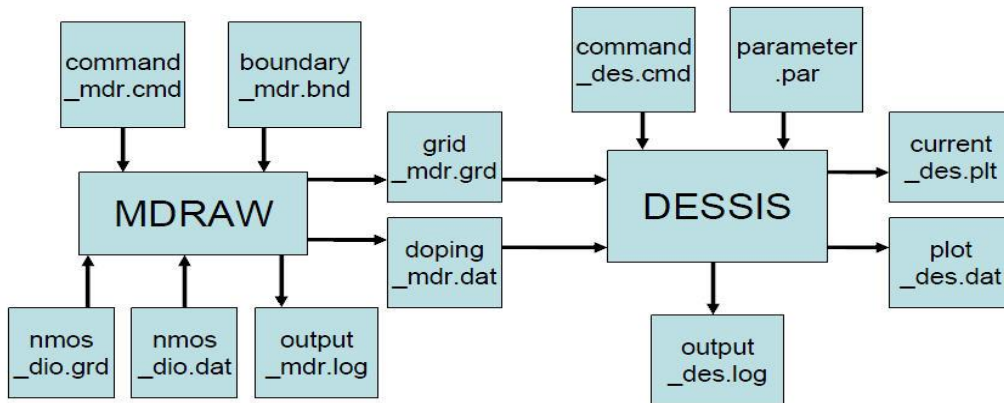


Figure III. 1 *Étapes de simulation électrique* [2].

Le logiciel ISETCAD est un simulateur à deux dimensions et qui utilise les équations physiques qui régissent le transport de charges. Les procédures de simulation sont divisées en trois sections: définition de la structure physique et spécification du maillage, paramétrage des matériaux et phase de simulation (étape de calcul).

Bien que le logiciel soit généralement utilisé comme un simulateur à deux dimensions, il comporte également une option qui permet de spécifier la troisième dimension en multipliant le courant des électrodes par un facteur multiplicatif. Ainsi on peut définir par exemple, la largeur du canal W pour un OFET.

Avant de procéder à la simulation numérique, il est nécessaire de définir aussi le maillage de la structure. L'outil **Mdraw** (module d'ISE TCAD) permet de définir les dimensions de la structure à simuler, les matériaux, le niveau et le profil de dopage et de fixer le maillage. Comme le montre la **figure III.2**, le maillage divise la structure en des petites cellules pour pouvoir résoudre les équations physiques mises en jeu par le module **Dessis** [2]. Pour assurer une bonne précision lors de la simulation, il faut trouver le maillage le plus adéquat. Pour un maillage très fin, le temps de calcul est très élevé, car le nombre d'éléments à calculer est important. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre le temps et la précision de calcul.

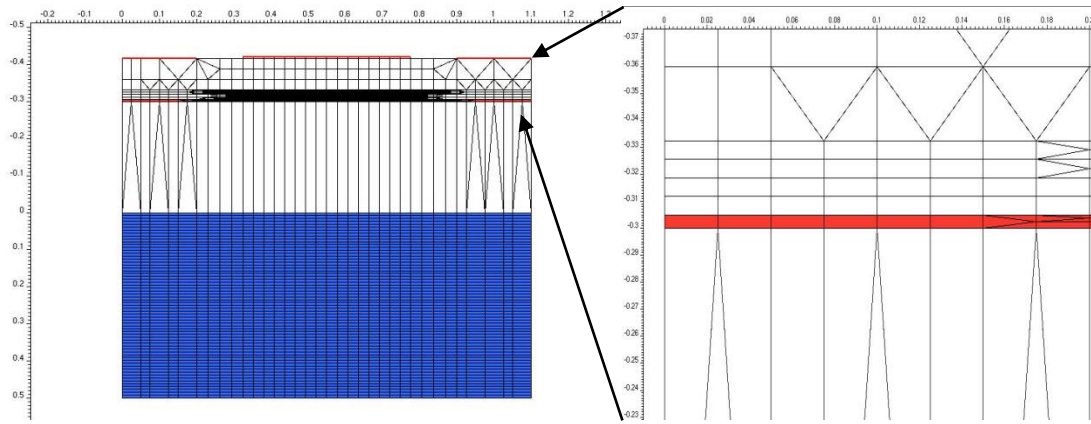


Figure III. 2 Représentation du maillage d'une structure de transistor à film mince

III.2.1. Équations physiques (modèle Dérive-Diffusion)

La densité du maillage est importante, car elle définit les zones où les densités de porteurs de charge dans le dispositif seront calculées. Ces densités sont calculées simultanément en résolvant des équations et des lois fondamentales [3] couplant les solutions des équations de dérive-diffusion et l'équation de Poisson.

III.2.1.1 Équation de Poisson

L'équation de Poisson détermine la valeur du champ électrique (E_v) en se basant à la fois sur la répartition des charges fixes et mobiles au sein du dispositif :

$$\nabla \vec{E} = \frac{\rho(x, y)}{\epsilon} \quad (\text{III.1})$$

Où ϵ est la constante diélectrique du semiconducteur et $\rho(x, y)$ la densité de charges donnée par :

$$\rho(x, y) = q [p(x, y) - n(x, y) + N_D^+(x, y) - N_A^-(x, y)] \quad (\text{III.2})$$

Avec $n(x, y)$ la densité des électrons, $p(x, y)$ la densité des trous, $N_D^+(x, y)$ la densité des donneurs ionisés et $N_A^-(x, y)$ la densité des accepteurs ionisés. Partout où une accumulation de la charge se produit, un potentiel électrique est créé, ce qui va affecter la distribution du champ électrique et la circulation du courant. Dans une structure MOS, l'interface oxyde/semiconducteur est d'une importance primordiale. La tension appliquée sur l'électrode de grille crée un champ électrique qui attire les porteurs de charges. D'un autre côté, une différence de potentiel entre la source et le drain met en place un autre champ électrique tout au long du canal qui va influencer les porteurs de charges et produire un flux de courant.

III.2.1.2 Équation de continuité des charges

Les équations de continuité décrivent la dynamique de la répartition des porteurs de charges en fonction du temps (équations (III.3) et (III.4)). Dans ces équations, q est égal à la charge d'un électron, n est la densité des porteurs d'électrons, p est la densité des porteurs de trous, J est la densité de courant, G est le taux de génération de charges et R est le taux de recombinaison de charges.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (\text{III.4})$$

Pour la simulation des transistors organiques, l'absorption optique n'est pas considérée. On peut donc simplifier les termes de génération et de recombinaison.

III.2.1.3 Les équations de transport des porteurs de charge

Un certain nombre d'approximations complémentaires est cependant nécessaire pour modéliser le transport de charge et obtenir les expressions de la densité de courant. Un modèle qui décrit cette densité en fonction d'un courant de diffusion et d'un courant de conduction est donc mis en œuvre dans ISETCAD. Ces densités de courant sont données par les équations (III.5) et (III.6) :

$$\vec{J}_n = qn\mu_n\vec{E} + qD_n\nabla_n \quad (\text{III.5})$$

$$\vec{J}_p = qp\mu_p\vec{E} + qD_p\nabla_p \quad (\text{III.6})$$

Ces deux équations déterminent la densité de courant des porteurs de charges en fonction de la mobilité des porteurs (μ), le champ électrique (E), la densité des porteurs (n , p) et les coefficients de diffusion des porteurs (D). Ces derniers sont liés à la mobilité par la relation d'Einstein suivant les équations (III.7) et (III.8) :

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_n \quad (\text{III.7})$$

$$D_p = \frac{kT}{q} \mu_p \quad (\text{III.8})$$

En résumé, le logiciel ISE-TCAD résout simultanément l'équation de Poisson couplée avec les équations de continuité et les équations de la densité de courant au niveau de chaque nœud du maillage bidimensionnel de la structure, tout en prenant en compte les conditions aux limites, y compris les tensions appliquées au niveau des contacts. À partir des concentrations des électrons et des trous ainsi que le potentiel à chaque nœud, on peut déterminer la distribution du champ électrique et la densité de courant des électrons et des trous, ce qui va permettre de calculer les caractéristiques de transfert et de sortie du dispositif. On s'est intéressé à la simulation de transistors organiques à effet de champs à base de deux semiconducteurs : le pentacène de type P et le N2200 de type N. Pour cela une étude bibliographique a été faite pour collecter les valeurs numériques des paramètres à rentrer dans le logiciel.

III.2.2. Paramètres des matériaux (pentacène – Polyera™ N2200)

Tableau III.1 Récapitulatif des différents paramètres des matériaux à simuler

Propriété	Symbole	Matériaux		unité
		Pentacène	N2200	
HOMO		-4.6	-5,4	eV
LUMO		-2.35	-4	eV
Energie du gap	E_g	2.25 [4]	1.4 [5]	eV
Affinité électronique	χ	2.49 [4]	4 [6]	eV
Concentration intrinsèque	N_i	$2.5 \cdot 10^{17}$ [7]	10^{10} [8]	cm^{-3}
Permittivité	ϵ	4 [9]	3.5 [10]	
Densité des pièges	N_t	10^{17} [11]	$3 \cdot 10^{18}$ [12]	cm^{-3}
Profondeur des pièges	E_0	0.19 [11]	0.04 [12]	eV
Mobilité à faible champ	μ_0	$3.3 \cdot 10^{-3}$ [13]	$5 \cdot 10^{-4}$ [14]	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Densité effective des états de bande	N_C	$3 \cdot 10^{21}$	10^{21}	cm^{-3}
	N_V	$3 \cdot 10^{21}$ [15]	10^{21} [16]	cm^{-3}

Le logiciel ISETCAD traite seulement les matériaux semiconducteurs classiques comme le silicium le Polysilicium..., à moins que de nouveaux paramètres intrinsèques liés à des matériaux organiques soient spécifiés. Cela montre l'importance de la recherche de ces paramètres pour simuler des semiconducteurs organiques tels que le pentacène et le Polyera™ N2200.

Il y a plusieurs étapes à suivre en matière de simulation des dispositifs transistors type N ou P, afin d'obtenir des caractéristiques électriques qui fissent bien avec les valeurs expérimentales. Néanmoins, ici, il est important de mentionner que pour traiter la couche active comme une couche de pentacène ou de N2200, il y a quelques transformations à faire vis-à-vis des paramètres de ces matériaux qui figurent dans le tableau III.1.

Tous les paramètres définis vont remplacer ceux correspondants aux valeurs par défaut appartenant au matériau de base dans le simulateur. Pour les semiconducteurs organiques utilisés dans les OFETs étudiés dans ce manuscrit, les paramètres incorporés dans la simulation ont été discutés dans le chapitre I.

III.2.3. Modules dédiés à l'électronique organique

III.2.3.1 Modèle de mobilité Poole Frenkel

En ce qui concerne la mobilité, de nombreux modèles sont proposés dans le simulateur, allant du modèle de mobilité constante ($\mu = \mu_0$) jusqu'à la modélisation de la mobilité dépendante du champ électrique. Le modèle Poole-Frenkel est fréquemment utilisé pour l'interprétation des effets de transport dans les diélectriques et les films amorphes. La théorie Poole-Frenkel prédit la probabilité d'émission des centres de piégeages où la barrière de potentiel est réduite en raison de l'application d'un champ électrique externe élevé

Dans les semiconducteurs organiques, le transport de charge est décrit principalement par un transport par sauts entre les états localisés qui sont induits par le désordre. Dans ce cas, la probabilité de saut et la mobilité dépendent du champ électrique. L'expression de la mobilité "Poole-Frenkel" [17] établie en 1938, explique l'augmentation de la conductivité dans les systèmes amorphes lors de l'application d'un champ électrique, elle est donnée par l'équation :

$$\mu = \mu_0 (T) e^{\sqrt{E/E_0}} \quad (\text{III.9})$$

Où μ_0 est la mobilité à faible champ et E_0 est un paramètre dépendant du matériau. Le modèle Poole Frenkel est largement étudié pour la modélisation de transport de charge dans plusieurs applications comme les diodes organiques, mais il peut aussi décrire le comportement de transport de charge dans les transistors organiques à effet de champ, qui montrent une variation de la mobilité avec le champ électrique appliqué entre la source et le drain. La loi Poole Frenkel définie par le simulateur est donnée par la formule suivante:

$$\mu_p = \mu_{0p} \exp\left(-\frac{E_a}{kT} + \frac{q\sqrt{q/\pi\epsilon}}{kT}\sqrt{E}\right) \quad (\text{III.10})$$

Où E_a est la profondeur d'un trou le séparant d'un site localisé à la bande de conduction, ϵ est la permittivité du semiconducteur et μ_{0p} est la mobilité des trous à faible champ.

Pour souligner l'influence de ce modèle de transport sur les caractéristiques électriques, nous allons comparer les simulations faites à base de mobilité de type Poole Frenkel avec celles effectuées avec le modèle de mobilité constante.

III.2.3.2 Distribution en énergie des défauts

Le logiciel ISETCAD fournit un « packaging » qui permet la simulation des dispositifs dont la couche active est un matériau amorphe ou polycristallin. La modélisation nécessite la prise en compte du nombre de défauts dans ces matériaux amorphes. Lorsque le nombre de défauts augmente, le courant diminue considérablement, parce que les défauts perturbent le processus de diffusion et réduisent la longueur de diffusion des porteurs de charge en les piégeant. Ces pièges correspondent à des niveaux d'énergies localisés au sein de la bande interdite du semiconducteur. Pour un semiconducteur amorphe, ils peuvent exister avec de différents niveaux d'énergie, différentes densités et différentes sections de capture.

Pour modéliser ces pièges, ISETCAD utilise une distribution d'états de défauts $g(E)$ dans la bande interdite du matériau semiconducteur [18]. Cette densité d'états est décrite comme la combinaison de distributions gaussiennes et des distributions d'états de queues de bande sous forme exponentielle. Cette distribution peut être donc écrite comme la somme de quatre distributions: distribution gaussienne des accepteurs $g_{GA}(E)$, distribution gaussienne des donneurs $g_{GD}(E)$, distribution d'états de queue de bande de conduction $g_{TD}(E)$ et distribution d'états de queue de bande de valence $g_{TA}(E)$,

$$g(E) = g_{TA}(E) + g_{TD}(E) + g_{GA}(E) + g_{GD}(E) \quad (\text{III.11})$$

Cette équation suggère l'existence d'états localisés profonds et d'états localisés moins profonds qui vont jouer un rôle important dans le transport. Un porteur de charge va donc préférentiellement sauter vers un site qui correspond à une combinaison entre la distance et la différence d'énergie. Cette combinaison dépend principalement de la température, du rayon définissant la localisation d'un porteur (estimé à 3 \AA pour les électrons ainsi que pour les trous) et de la distribution dans la DOS (densité des états).

Silinsh et al. [19] et **Yang et al.** [20] ont étudié la distribution des défauts dans le pentacène et ils ont trouvé qu'il s'agit d'un semiconducteur de type P avec plusieurs distributions gaussiennes d'états d'accepteurs. Les résultats publiés par **Street et al.** [21] ainsi que les résultats de simulation de **A.Skaiky** [11] ne sont pas aussi proches de ceux rapportés par Silinsh. En revanche, **Yang et al.** [20] ont également signalé des mesures de niveaux énergétiques et de densités de pièges donneurs dans le pentacène.

Pour le cas des polymères, les données sur les pièges ne sont pas autant étudiées comme dans le cas du pentacène. On trouve, par exemple, les travaux de **J.Blakesley et al.** [12] qui ont étudié les polymères avec un modèle de simulation bidimensionnel. Dans les deux types de semiconducteurs, les études ont montré qu'il n'y a pas d'effets importants des états de queue de bande. Par conséquent, la densité d'état donnée par l'équation (III.12) peut être exprimée comme simplement une distribution gaussienne d'états d'accepteurs, comme c'est indiqué dans l'équation (III.13) :

$$g(E) = g_{GA}(E) = N_{GA} \exp \left[- \left[\frac{(E - E_{GA})}{W_{GA}} \right]^2 \right] \quad (\text{III.12})$$

Dans cette équation N_{GA} est la densité totale de pièges accepteurs, E est le domaine de l'énergie, E_{GA} est le niveau d'énergie centrale des défauts et W_{GA} est la largeur de la distribution d'énergie.

Généralement, ces défauts piègent les électrons (trous) et modifient leur densité dans la bande de conduction (valence) du semiconducteur. Les densités totales d'électrons piégés n_T et des trous piégés p_T sont données par [2] :

$$n_T = n_{TA} + n_{GA} \quad (\text{III.13})$$

$$p_T = p_{TD} + p_{GD} \quad (\text{III.14})$$

Ces équations peuvent être également simplifiées puisqu'on propose d'étudier seulement les pièges accepteurs définis par une distribution gaussienne. On a donc $n_T = n_{GA}$; $n_{TA} = 0$ et $p_T = p_{GD} = p_{TD} = 0$. Par conséquent, le seul paramètre pris en compte dans l'expression de la densité des pièges est n_{GA} qui est la contribution gaussienne de la concentration des pièges accepteurs. Un piège accepteur peut être définie comme électriquement neutre quand il est vide. Mais il devient chargé négativement lorsqu'il est rempli (électrons capturés). En revanche, il se

comporte comme un piège à trous en captant les trous de la bande de valence ou en les relâchant vers la bande de valence où ils deviennent mobiles.

Cette quantité n_{GA} est liée à la probabilité d'occupation des pièges (f_{TGA}), qui est fonction de sa position dans la bande interdite du semiconducteur et de la section efficace. Elle est exprimée par :

$$n_{GA} = \int_{E_v}^{E_c} g_{GA}(E) f_{TGA}(E, n, p) dE \quad (III.15)$$

Avec $g_{GA}(E)$ est la densité des pièges accepteurs comme montrée par l'équation (III.13). La probabilité d'occupation des pièges f_{TGA} est une fonction de l'énergie E et de la concentration des porteurs de charge (électrons et trous) ainsi que de leurs sections de capture :

$$f_{TGA}(E, n, p) = \frac{v_n \sigma_n \cdot n + v_p \sigma_p \cdot n_i \exp\left[\frac{E_i - E}{kT}\right]}{v_n \sigma_n \left(n + n_i \exp\left[\frac{E - E_i}{kT}\right] \right) + v_p \sigma_p \left(p + n_i \exp\left[\frac{E_i - E}{kT}\right] \right)} \quad (III.16)$$

Dans cette équation, σ_n et σ_p sont respectivement les sections efficaces de capture d'un électron et d'un trou par le piège accepteur, n_i est la concentration des porteurs de charges intrinsèques, n est la concentration des électrons, p est la concentration des trous, et v_n , v_p sont les vitesses thermiques des électrons et des trous.

Les paramètres reportés pour le pentacène et le N2200 pour ces équations sont illustrés dans le **Tableau III.1**. Les différentes valeurs d'énergie et de densité de pièges sont dues aux différentes méthodes de fabrication et de mesures appliquées pour chaque composant. Les valeurs des sections de captures des électrons et des trous pour les deux semiconducteurs n'ont pas été mentionnées dans la littérature, les valeurs par défaut données par le logiciel ISE TCAD du matériau polysilicium ont été utilisées pour la simulation [22].

III.2.3.3 Densité de pièges aux interfaces des grains

D'autres types de pièges accepteurs avec des énergies proches de la bande de valence peuvent se manifester au niveau des interfaces des grains de pentacène [13]. Dans cette partie, on va supposer qu'il existe un seul niveau de pièges avec des niveaux énergétiques E_{At} distincts et une densité surfacique N_{At} . En équilibre, la densité des trous piégés p_{At} s'écrit [2][13]:

$$P_{At} = N_{At} f_p \quad (\text{III.17})$$

Avec f_p est la probabilité d'occupation des trous. La densité totale des charges associées aux pièges accepteurs s'écrit :

$$Q_{At} = -q (N_{At} - P_{At}) \quad (\text{III.18})$$

Hors conditions d'équilibre, le flux de porteurs de charge depuis et vers les pièges suit les équations suivantes :

$$\frac{dP_{At}}{dt} = v_p \sigma_p N_{At} p (1 - f_p) - \frac{P_1}{4} f_p \quad (\text{III.19})$$

$$P_1 = n_i \exp\left(\frac{-E_{At}}{k_B T}\right)$$

Où v_p est la vitesse thermique des trous, σ_p est la section de capture et n_i est la densité intrinsèque des électrons dans le semiconducteur. L'équation (III.19) décrit seulement le flux des porteurs de charges entre le niveau de piège et la bande de valence. La contribution de cette transition est prise en compte seulement dans le cas des transistors à base de pentacène.

III.2.3.4 Charges d'interfaces (semiconducteur/ oxyde)

La présence des charges fixes à l'interface entre le semiconducteur et l'oxyde de grille peut fortement affecter les caractéristiques électriques des films organiques, en particulier, la caractéristique de transfert et la tension seuil [23][24] suivant l'équation :

$$\Delta V_{th} = -\frac{Q_{int}}{C_{ox}} \quad (\text{III.20})$$

Où ΔV_{th} est le décalage de la tension seuil, Q_{int} est la charge d'interface et C_{ox} est la capacité d'oxyde par unité de surface. Les effets des charges d'interfaces ont été pris en compte dans les simulations et vont être discutés par la suite. La même étude pourrait être appliquée au niveau des joints de grains de pentacène ou bien les fibres du polymère N2200, mais dans ce cas le temps de calcul va être beaucoup plus élevé.

III.3. Procédure de simulation

III.3.1 Structure des dispositifs et maillage

Cette partie sera consacrée pour la simulation de transistors organiques à effet de champ à base de pentacène (type P) et du polymère Polyera™ N2200 (type N). Il s'agit de transistors à film mince réalisés en une structure « Bottom Gate/Bottom Contact ».

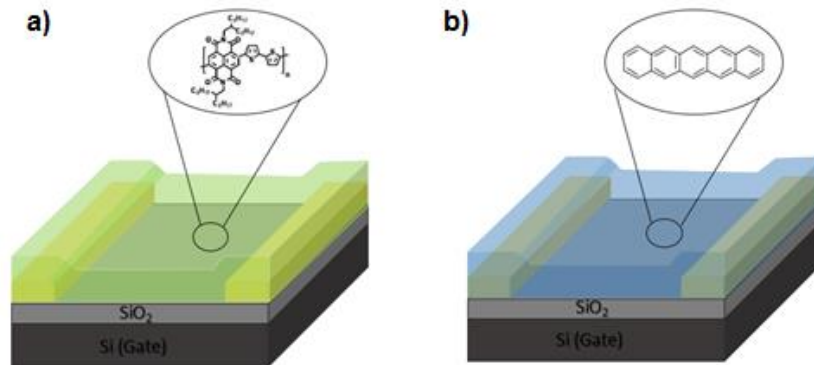


Figure III. 3 Structure 3D de transistor organique à effet de champ à base de a) N2200 b) pentacène.

Les électrodes Source et Drains sont déposées par lithographie électronique sur une couche d'oxyde (200 nm d'épaisseur) obtenue par croissance thermique sur un substrat de silicium fortement dopé utilisé comme électrode de grille. Le **tableau III.2** résume les paramètres des dimensions utilisées pour les deux structures de transistor.

Tableau III. 2 : dimensions utilisées pour la modélisation.

	OFET (pentacène)	OFET (Polyera™ N2200)
L (µm)	12	5
W/L	140	200
e (nm)	30	100

Le processus de simulation commence par définir une couche de silicium de type n fortement dopée jouant le rôle d'un substrat avec une concentration de dopage $N_D = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Par la suite, une couche de SiO_2 d'épaisseur 200 nm est définie. Une couche de Polysilicium d'épaisseur (30nm - 100nm) est utilisée comme couche active et qui va jouer le rôle du pentacène et du N2200 dans notre étude. Elle a été dopée avec une concentration $N_A = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas du pentacène et $N_D = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas du N2200, pour que le dispositif fonctionne comme un transistor.

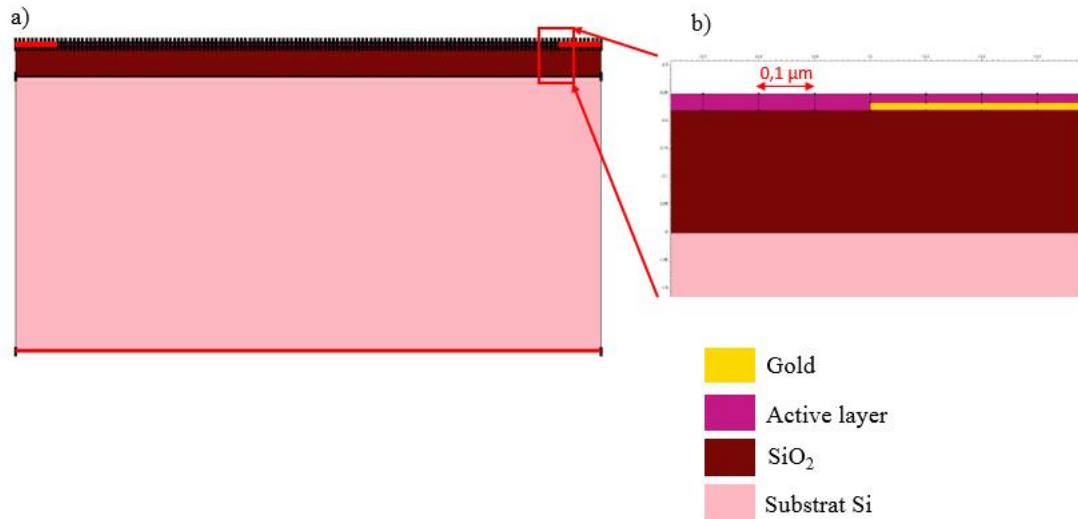


Figure III. 4 a) Structure du transistor OFET b) Zoom de la couche déposée de pentacène (grain de pentacène de 0.1µm).

On a découpé la structure en domaines de dimensions latérales de l'ordre de 0.1 µm pour simuler les pièges d'interfaces au niveau des joints de grains de pentacène. Pour le N2200 on va seulement se contenter d'une densité volumique de pièges.

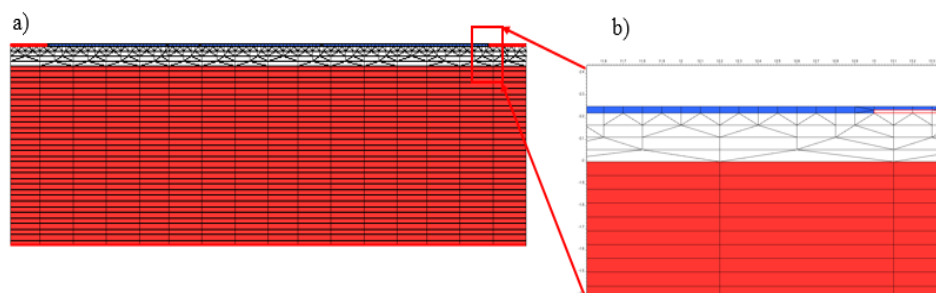


Figure III. 5 a) Représentation du maillage de la structure. b) Zoom sur le maillage de la structure.

Afin de pouvoir résoudre les équations numériques de chaque structure à étudier, il est nécessaire de définir le maillage qui permet de diviser le composant en des petites cellules (**figure III.5**). L'outil Mdraw (outil de ISE TCAD 10.0) permet de définir les dimensions de la structure simulée, les paramètres des zones dopées (l'emplacement, le type, le niveau et le profil de dopage), et de définir le maillage. Les paramètres du maillage, pour chaque région, sont donnés dans le **tableau III.3** ci-dessous :

Tableau III. 3 : Paramètres du maillage des structures transistor

Région du maillage	Hauteur max (μm)	Hauteur min (μm)	Largeur max (μm)	Largeur min (μm)
Substrat	0.05	0.04	1	0.05
Couche active	0.02	0.01	1	0.01

Le maillage doit être très fin pour les régions actives telles que la région du canal, l'interface semiconducteur/oxyde et l'interface contacts/semiconducteur, alors qu'il peut être moins renforcé pour d'autres régions du transistor, en dehors de ces zones.

III.4. Résultats de simulations

III.4.1 Simulation du transistor type P

III.4.1.1 Simulation avec les paramètres prédéfinis

La **Figure III.6** montre les caractéristiques de sortie expérimentales (pointillées) et celles obtenues par simulation (traits rouges) du transistor à base de pentacène pour un modèle de mobilité constante. La tension de grille (V_{GS}) est fixée à -10V, -20V, -30V et -40V pendant que la tension du drain varie de 0 V à -40V par un échelon de tension de 0,03 V.

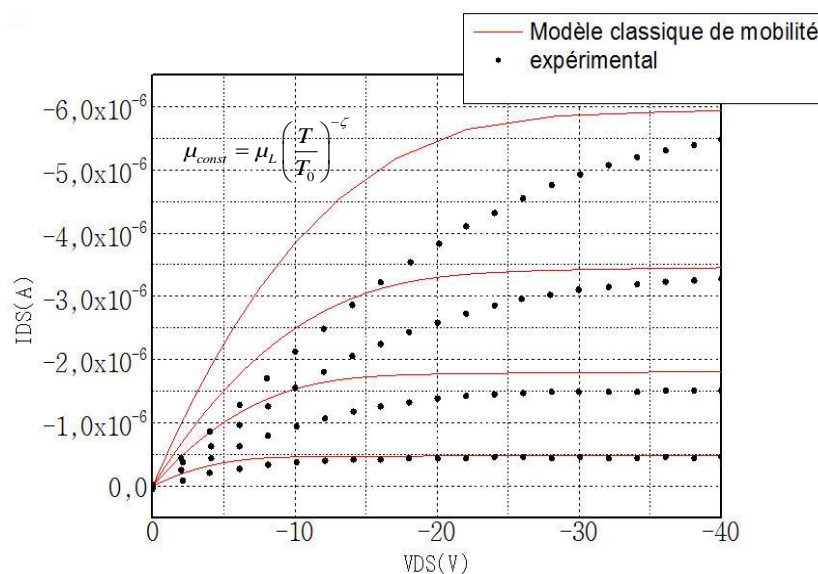


Figure III. 6 Caractéristiques de sortie du transistor OFET à base de pentacène (modèle de mobilité classique "mobilité constante").

Les courbes montrent des zones de saturation pour des tensions de drain V_{DS} élevées, mais on peut facilement observer une surestimation du courant de drain dans la région linéaire pour des basses tensions V_{DS} . Par conséquent, la nécessité d'utiliser une mobilité dépendante du champ

électrique est importante pour obtenir un comportement qui correspond très bien à celui d'un matériau organique.

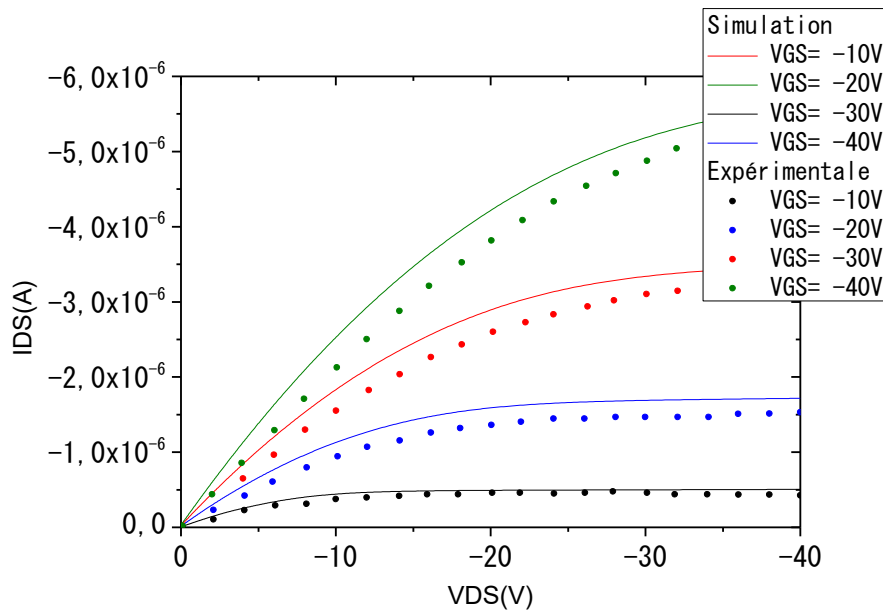


Figure III. 7 Caractéristiques de sortie du transistor OFET simulées avec le modèle de mobilité Poole-Frenkel.

Avec les paramètres du matériau pris en compte ainsi qu'avec un modèle de mobilité mettant en évidence un transport par sauts suivant l'équation (III.10), on obtient des caractéristiques de sortie (**Figure III.7**) où on peut distinguer les deux zones caractéristiques du fonctionnement du transistor. Cependant, l'accord entre la simulation et l'expérience n'est pas encore atteint. Le décalage dans les courbes est dû au fait qu'on n'a pas encore pris en compte les densités de pièges ainsi que leurs énergies associées.

III.4.1.2 Effets des charges d'interfaces

La caractéristique de transfert d'un transistor OFET est fortement affectée par les pièges présents à l'interface entre l'oxyde et la couche active, ceci se traduit par un décalage de la tension seuil suite à une variation de la densité des charges fixes présentes à l'interface [23]. Suivant la relation (III.20) et sur la base de cette dépendance, on a analysé l'influence des charges fixes à l'interface sur la tension de seuil. La **figure III.8** montre les caractéristiques de transfert d'un transistor OFET à base de pentacène pour différentes valeurs de densités de charges d'interface.

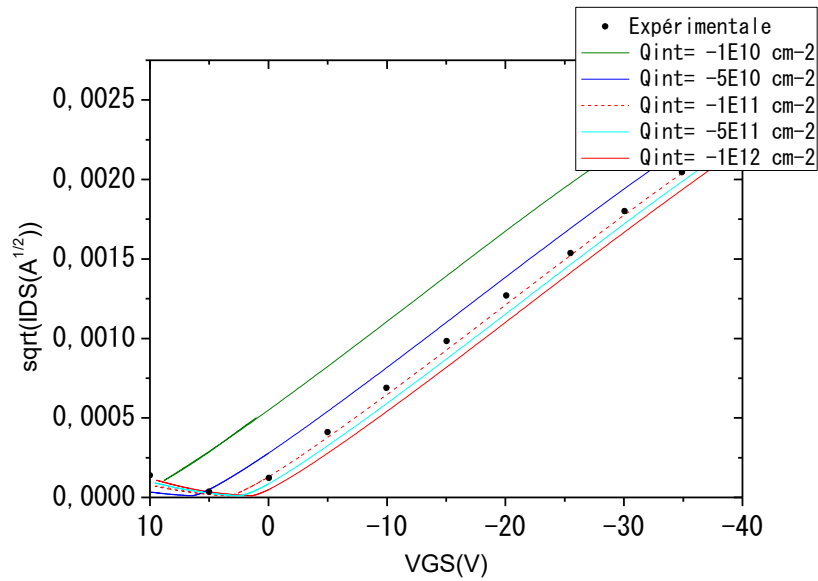


Figure III. 8 Caractéristiques de transfert du transistor OFET à base de pentacène pour différentes valeurs de densité de charges d’interfaces

On remarque que l’augmentation des charges fixes (négatives) a pour effet de décaler la tension seuil vers des valeurs positives. De cette manière, par comparaison avec les courbes expérimentales, on est en mesure d’établir la concentration des charges fixes qui correspondent mieux aux résultats expérimentaux. Pour le dispositif réalisé on a trouvé une valeur de $Q_{\text{int}} = -1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ qui induit une tension seuil V_{TH} égale à 12.9V.

III.4.1.3 Effets des densités de pièges en volume

Dans ce qui suit, on va considérer un seul niveau de pièges accepteurs à l’intérieur de la bande interdite et on va analyser les effets du changement de la concentration ainsi que la distance énergétique du niveau de piège par rapport à la bande de valence.

La **figure III.9** montre les caractéristiques de sortie d’un transistor OFET à base de pentacène pour différentes valeurs de densités de pièges de trous en volume.

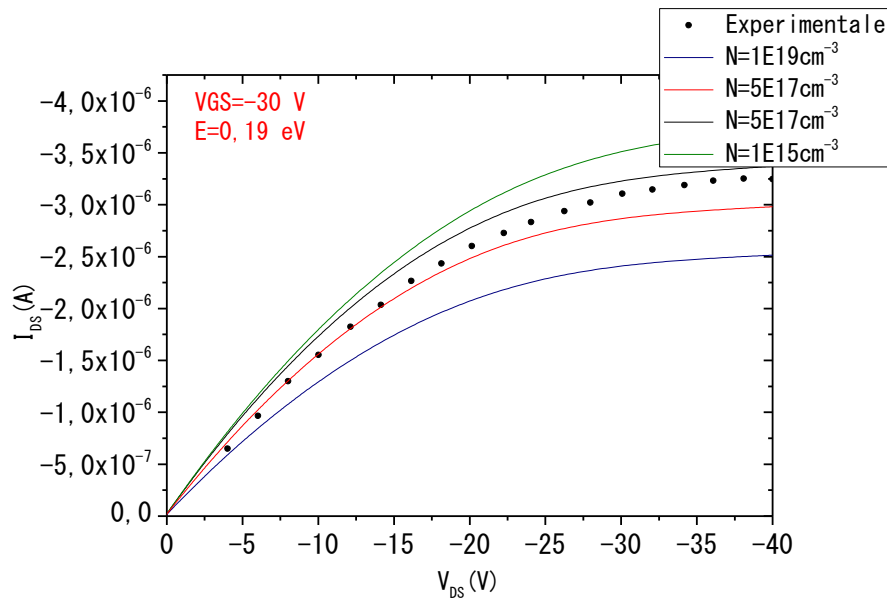


Figure III. 9 Caractéristiques de sortie d'un transistor OFET à base de pentacène ($V_{DS}=30$ V et une énergie $E=0.19$ eV) pour différentes valeurs de densité de pièges de trous en volume.

Le logiciel ISETCAD permet de simuler l'effet des densités de pièges près de la bande de valence dans le cas du pentacène. Pour une énergie moyenne de profondeur de ces pièges de l'ordre de 0.19 eV, les simulations des caractéristiques de sortie pour différentes valeurs de densités de pièges (avec une tension de grille $V_{GS}=30$ V), montrent une forte dépendance du courant de sortie. Une valeur comprise entre 10^{17} cm^{-3} et 5.10^{17} cm^{-3} permet de bien faire correspondre en régime de saturation la caractéristique expérimentale du transistor. Une valeur moyenne de $2.5 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} sera considérée dans la suite de la simulation.

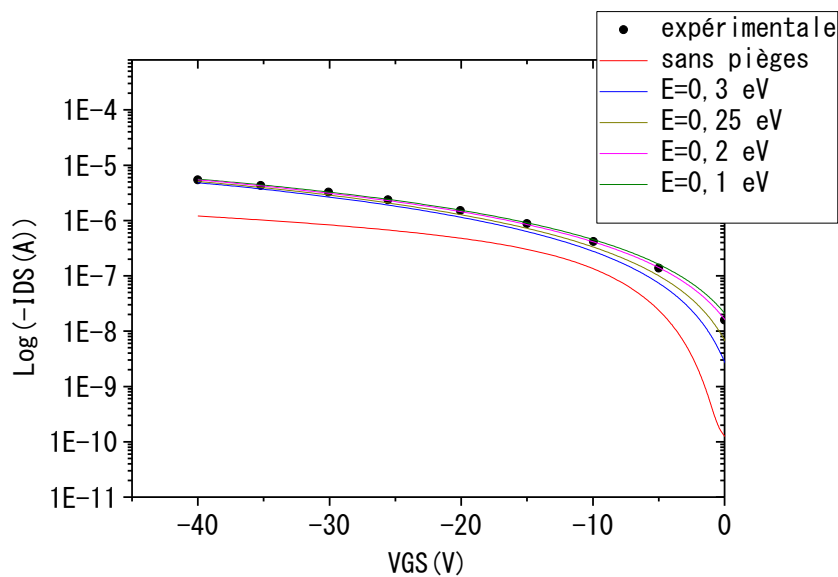


Figure III. 10 Caractéristiques de sortie d'un transistor OFET à base de pentacène ($V_{DS}=30$ V et une densité $N=2.5 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) pour différentes valeurs d'énergie de pièges de trous en volume.

La **Figure III.10** illustre les caractéristiques de sortie d'un transistor OFET à base de pentacène pour différentes valeurs d'énergie de pièges de trous en volume avec une polarisation $V_{DS}=30$ V et une densité volumique de piège fixée à $N=2.5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Comme on s'y attendait, en augmentant l'énergie du niveau de piège du côté de la bande de valence, l'effet des pièges diminue et la valeur de la pente sous le seuil, se rapprochant ainsi d'un comportement sans pièges. À partir de l'analyse ci-dessus, on peut conclure que l'effet des pièges est suffisamment représenté par un seul niveau de pièges avec une énergie égale à 0.2eV par rapport à la bande de valence et de concentration de $2.5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

III.4.1.4 Effets des pièges et charges d'interfaces

Le pentacène est un matériau dont la morphologie est marquée par la présence de grains avec des tailles latérales qui varient selon les paramètres de dépôt ou même la façon dont la surface a été traitée avant l'évaporation (**Figure III.11**).

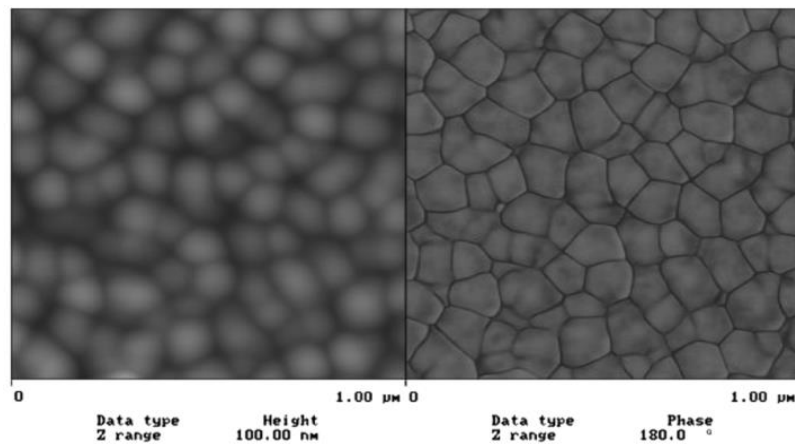


Figure III. 11 Image AFM d'un film mince de pentacène déposé par évaporation sous vide [13].

Les charges piégées à l'interface de ces grains forment une capacité en parallèle avec la capacité de la région d'appauvrissement, ce qui affecte profondément les caractéristiques électriques du transistor.

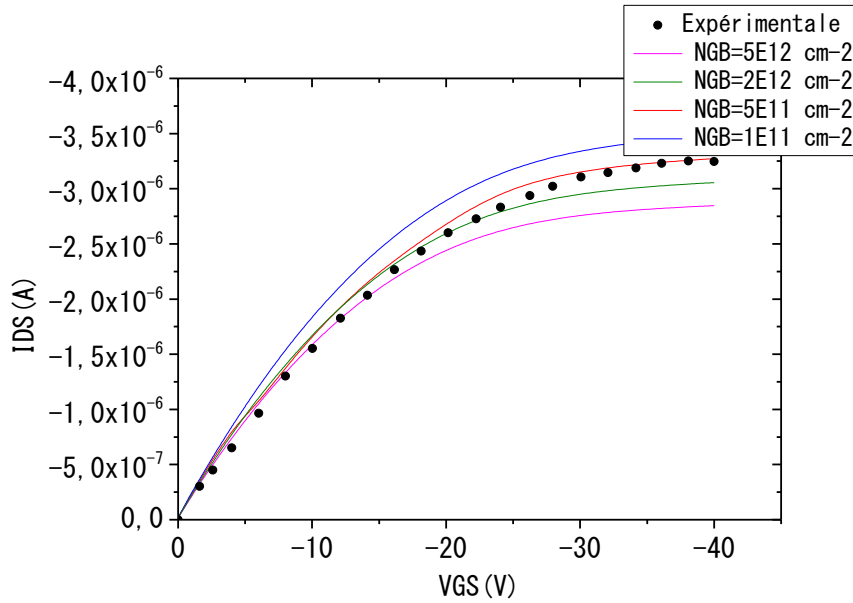


Figure III. 12 Caractéristique de sortie du transistor OFET à base de pentacène pour différentes densités de pièges d’interfaces au niveau des grains.

Pour la même valeur d’énergie moyenne de profondeur des pièges de 0.2 eV, les simulations des caractéristiques de sortie, pour différentes valeurs de densités de pièges d’interfaces au niveau des joints de grains de pentacène (figure III.12) montrent bien la dépendance du niveau du courant, qui pour une valeur de $N_{GB}=5.10^{11} \text{ cm}^{-2}$, correspond bien aux courbes expérimentales.

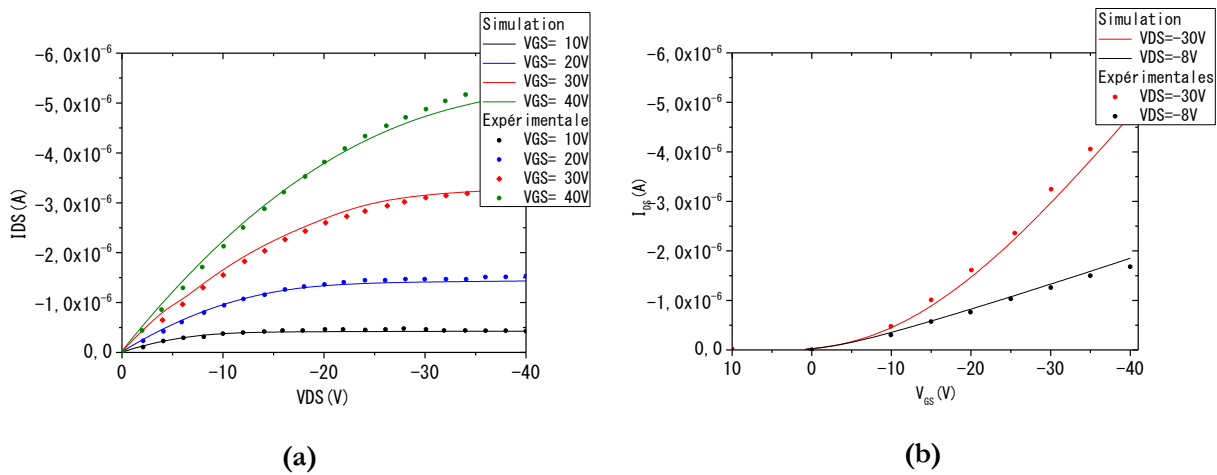


Figure III. 13 a)Caractéristiques de sortie simulées (traits continus) et expérimentales (pointillées) du transistor OFET à base de pentacène pour différentes valeurs de tension de drain-source b) Caractéristiques de transfert pour deux tensions $V_{DS} = -8V$ et $V_{DS} = -30V$.

Finalement, on peut conclure qu’avec de telles valeurs de concentrations de pièges en volume, d’interface et de charges d’interfaces, on obtient un très bon accord avec les données expérimentales. (Figures III 13.a) et b)).

III.4.2 Simulation du transistor type N

III.4.2.1 Effet des charges d'interfaces

La même méthodologie a été suivie pour simuler les caractéristiques électriques du transistor de type N. Il est connu que la tension de seuil dépend fortement des charges à l'interface (Eq III.20). Sur cette base on a analysé l'effet des charges fixes sur la tension seuil.

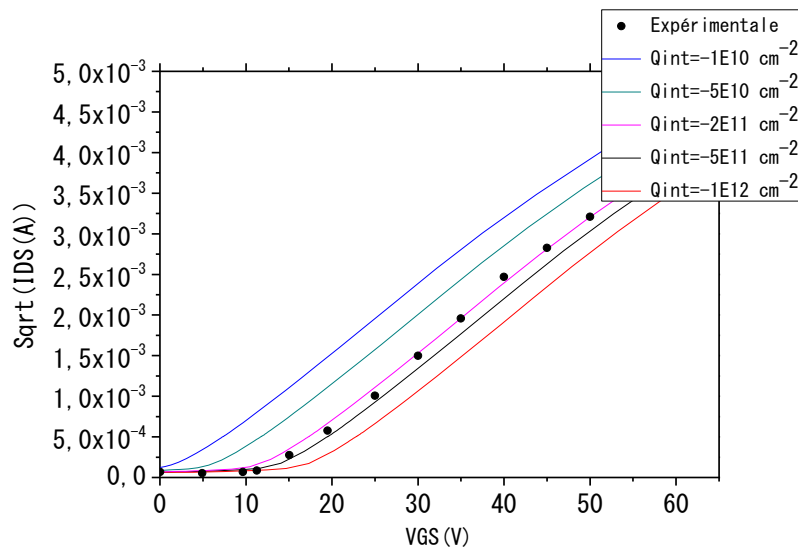


Figure III. 14 Caractéristiques de transfert du transistor OFET à base de N2200 pour différentes valeurs de densité de charges d'interfaces

La **figure III.14** montre la dépendance des caractéristiques de transfert vis-à-vis de la variation des charges au niveau de l'interface semiconducteur/oxyde de grille. On remarque que l'augmentation de la concentration des charges fixes a pour effet de décaler la tension de seuil vers des valeurs positives. En comparant donc les courbes expérimentales avec celles simulées, on est en mesure de déterminer la concentration des charges fixes qui assurent un meilleur ajustement avec résultats expérimentaux. Pour notre dispositif réalisé, on trouve $Q_{\text{int}} = -2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ qui induit une tension de seuil $V_{\text{th}}=10\text{V}$.

III.4.2.2 Effets des densités des pièges

La **figure III.15** représente les caractéristiques de transfert d'un transistor OFET à base du polymère N2200 pour différentes valeurs d'énergie de pièges d'électrons en volume fixées à $N=10^{17}\text{cm}^{-3}$ et une polarisation $V_{\text{DS}}=60 \text{ V}$.

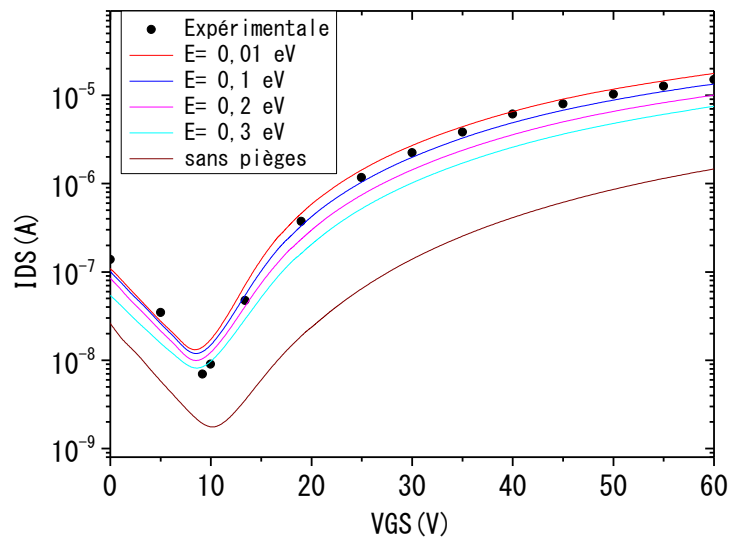


Figure III. 15 Caractéristiques de transfert d'un transistor OFET à base du polymère Polyera™ N2200 ($V_{DS}=60$ V et une densité $N=10^{17}cm^{-3}$) pour différentes valeurs d'énergie de pièges d'électrons en volume.

La simulation des niveaux d'énergie des états de pièges d'interface montre que l'augmentation de l'énergie du niveau de piège du côté de la bande de conduction modifie la valeur de la pente sous le seuil. Pour une valeur de $E=0.3eV$, la courbe tend à se rapprocher du comportement sans présence de pièges.

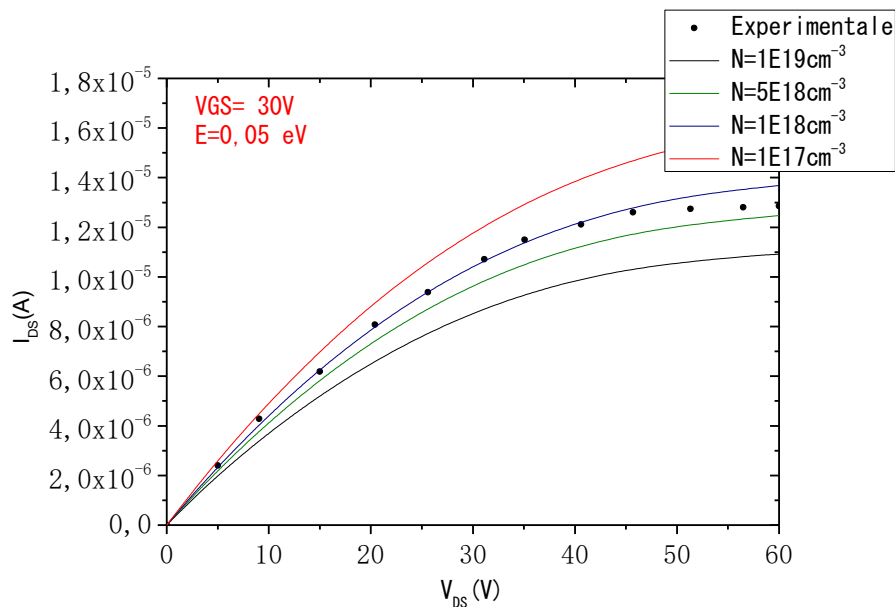
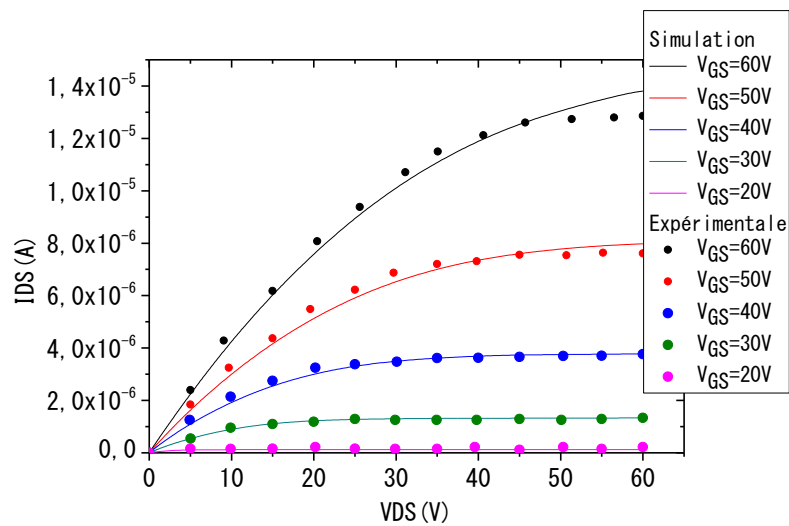
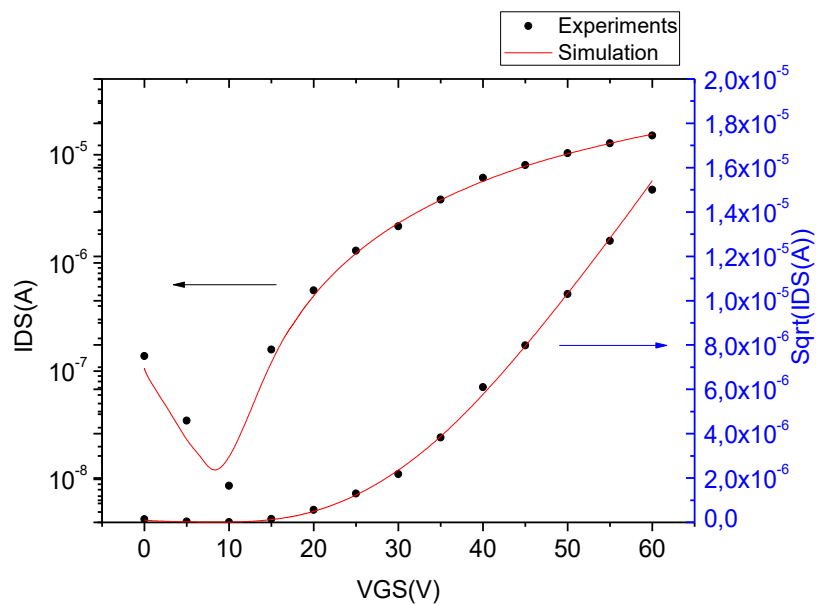


Figure III. 16 Caractéristiques de sortie d'un transistor OFET à base de N2200 ($V_{DS}=60$ V et une énergie $E=0.05$ eV) pour différentes valeurs de densités de pièges d'électrons en volume.

L'effet des pièges peut donc être suffisamment représenté avec une approximation d'un seul niveau de pièges ayant une valeur d'énergie comprise entre 0.01 eV et 0.1 eV par rapport à la bande LUMO. Pour une énergie moyenne de profondeur de pièges de l'ordre de 0.05 eV, le choix d'une valeur de 10^{18} cm^{-3} permet de faire correspondre les caractéristiques de sortie expérimentales et simulées.



(a)



(b)

Figure III. 17 Caractéristiques de sortie simulées (traits continus) et expérimentales (pointillées) du transistor OFET à base de N2200 pour différentes valeurs de tension de drain-source b) Caractéristiques de transfert pour une tension $V_{DS}=60V$ ($L_g=5\mu\text{m}$; $W=1000\mu\text{m}$).

On peut conclure que pour une concentration de pièges d'électron de l'ordre de $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ayant une énergie de 0.05 eV par rapport à la bande LUMO, on obtient un bon accord avec les données expérimentales.

Il faut bien noter que, même si la valeur de la densité de pièges obtenue paraît élevée (supérieure à celle dans le cas du pentacène), ceci explique bien la faible mobilité observée dans les polymères amorphes [25]. Ceci est dû principalement aux impuretés provenant lors de la synthèse ou/et de l'organisation des molécules qui diffère entre les deux types de matériaux.

III.4.2.3 Caractéristiques de transfert en fonction de la largeur du canal

Sur la **figure III.18**, on présente les courbes de transfert simulées en fonction de la longueur du canal du transistor. Comparés aux résultats expérimentaux, ces résultats montrent une bonne approximation du courant de drain pour l'ensemble des largeurs de canaux considérées (même tendance).

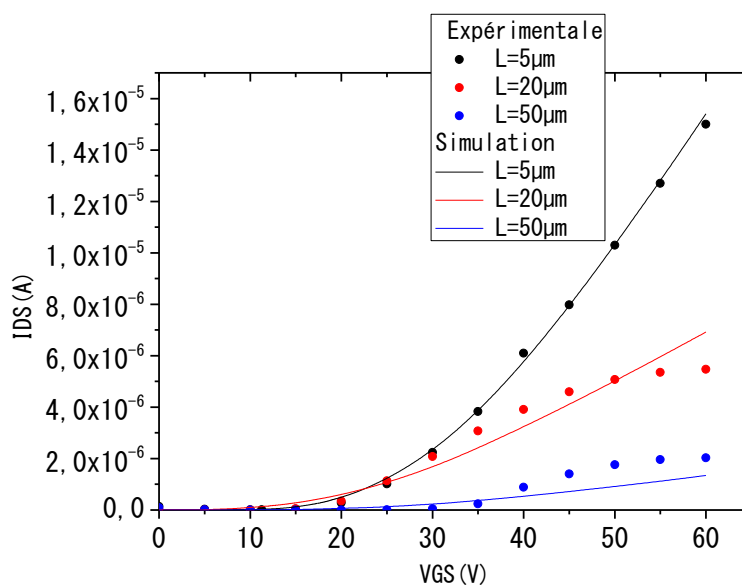


Figure III. 18 Caractéristiques de transfert simulées de transistors OFET à base de N2200 (trait continu) et expérimentales (pointillées) pour trois valeurs de largeur de canal $L=5\mu\text{m}$, $L=20\mu\text{m}$ et $L=50\mu\text{m}$.

La diminution de la largeur du canal du transistor entraîne une réduction de la tension seuil sans modifier la mobilité. Ce décalage vers les tensions négatives est dû au fait que dans le cas des faibles canaux, le champ électrique latéral varie beaucoup plus rapidement entre la source et le drain. Le tableau III.4 résume les performances électriques de chaque transistor.

Tableau III.4 Comparaison entre les paramètres issus de la simulation et les paramètres expérimentaux

L (μm)		V_{th} (V)	I_{ON}/I_{OFF}	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
5 μm	Expérimental	10	$2.2 \cdot 10^3$	0.05
	Simulation	10	$2.8 \cdot 10^3$	0.05
20 μm	Expérimental	11.6	10^3	0.048
	Simulation	12	10^3	0.046
50 μm	Expérimental	10.03	10^3	0.048
	Simulation	8.8	10^3	0.046

Une étude bibliographique a été effectuée afin de vérifier les caractéristiques électroniques des deux matériaux étudiés. Après une intégration de ces paramètres dans le logiciel IESE TCAD, une étude des propriétés électriques de ces dispositifs organiques a été étudiée en fonction de l'influence de la mobilité des porteurs, des densités des pièges, et de leur énergie... Les effets des pièges d'interface ont également été pris en considération dans la simulation. Cette étude nous a permis de reproduire avec une bonne approximation les caractéristiques expérimentales.

III.5. Modélisation TCAD d'un transistor GFET

Le graphène est un matériau à deux dimensions constitué d'une couche unique d'atomes de carbone disposés en une structure cristalline à nid d'abeilles [26]. Il présente une très forte mobilité ($\sim 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et une vitesse de saturation de (10^8 cm/s) avec un très faible recouvrement entre les bandes de valence et de conduction (matériau à gap nul) et des vitesses de transport de charge élevées en raison de son épaisseur [27].

Les propriétés électriques de ce nouveau matériau en font un candidat potentiel pour des applications électroniques en optique, en cellules photovoltaïques et en dispositifs de stockage d'énergie [28].

Bien que les transistors à base de graphène (GFETs) ne sont pas adaptés pour les applications logiques en raison de l'absence d'une bande interdite, le graphène peut encore être très utile dans des applications radiofréquences (RF) où il peut atteindre d'excellentes performances fréquentielles pouvant atteindre quelques térahertz en termes de fréquence de coupure [29].

Récemment, plusieurs travaux basés sur des modèles physiques compacts [30] ont été proposés comme un outil de conception pour les applications analogiques et RF. Mais peu d'avancées majeures ont été réalisées à l'aide des outils TCAD [31][32]. Ces outils sont tous limités

par l'état de développement de nouveaux matériaux tels que le graphène et par manque de compréhension de leurs caractéristiques. Dans ce contexte, on a voulu étudier les propriétés électroniques exceptionnelles du graphène afin de développer un modèle TCAD d'un transistor à effet de champ (GFET).

III.5.1 Modèle compact du transistor GFET

La **Figure III.19** montre la section transversale d'une structure de transistor à effet de champ à base de graphène. Il s'agit d'un canal à base de feuille de graphène obtenue par exfoliation placé au-dessus d'une couche de SiO₂ oxydée sur un substrat en silicium fortement dopé. La couche SiO₂ sert comme diélectrique de grille arrière et le substrat en silicium agit comme grille arrière. En appliquant une tension de grille constante, le canal de conduction peut être ajusté. Les contacts ohmiques (source/drain) sont situés au-dessus du canal de graphène. La source est liée à la masse et sert comme potentiel de référence dans le dispositif.

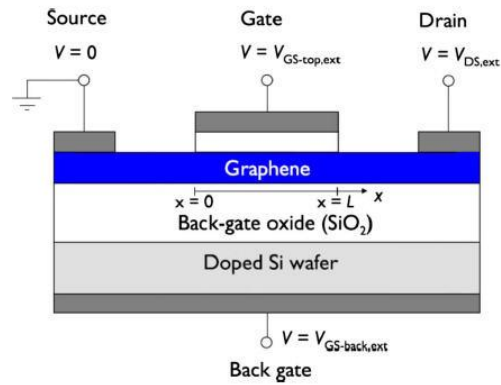


Figure III. 19 Coupe transversale d'un transistor GFET

En général, le courant I_{DS} du drain d'un transistor à effet de champ est exprimé comme suit :

$$I_D = -q\rho_{sh}(x)v(x)W = -q\rho_{sh}[V(x)]v[V(x)]W \quad (\text{III. 21})$$

Où q est la charge élémentaire, $\rho_{sh}(x)$ est la densité des porteurs libres dans le canal à la position x , v est la vitesse de dérive et W est la largeur du transistor. Pour chaque position x dans le canal correspond un certain potentiel local. Par conséquent, la dépendance de $\rho_{sh}(x)$ et de v par rapport à la position x peut être traduite par une dépendance de $V(x)$ comme indiqué dans l'équation (III.21).

III.5.1.1 Introduction de la capacité quantique

Le graphène est un matériau qui se comporte différemment par rapport aux matériaux des MOSFET conventionnels. Comme il s'agit d'un matériau 2D, plusieurs groupes [33][34] avaient introduit ce qu'on appelle la capacité quantique, cet effet quantique découle d'une densité d'états DOS limitée autour du niveau de Fermi: lorsque le graphène est chargé, les électrons commencent à occuper les états d'énergie supérieure, conduisant à un effet de capacité quantique [35]. Il est connu à partir de la théorie générale des MOS, que la capacité de la grille C_G par unité de surface d'une structure à semi-conducteur, ayant une densité d'états "DOS" finie, ne peut pas être décrite correctement par la capacité d'oxyde C_{ox} toute seule:

$$C_G \neq C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad (III.22)$$

ϵ_{ox} et t_{ox} sont respectivement, la constante diélectrique et l'épaisseur de l'oxyde de grille.

La capacité de grille doit être considérée comme un montage en série de la capacité d'oxyde, de la capacité quantique C_Q compatible pour un DOS limitée et d'une capacité C_{th} prenant en considération l'épaisseur de la couche active (**figure III.20**).

Grâce à la nature bidimensionnelle du graphène, la capacité C_{th} peut être négligée. Il est important, cependant, de prendre en compte l'effet de la capacité quantique. Par conséquent, on considère la capacité de grille comme la connexion en série de C_{ox} et C_Q . La tension aux bornes de C_Q est appelée dans ce qui suit V_{ch} .

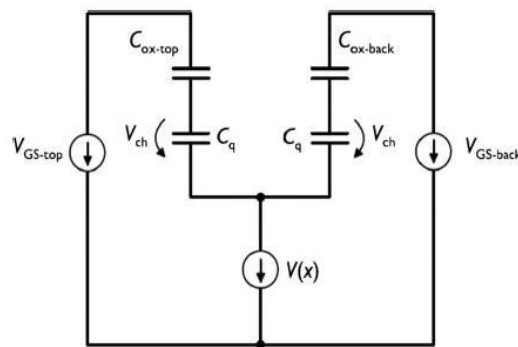


Figure III. 20 Circuit capacitif équivalent d'un GFET avec deux grilles. C_{ox-top} et $C_{ox-back}$ sont les capacités d'oxyde des deux grilles [30].

La densité des trous est donnée par l'expression suivante :

$$p = \frac{2}{\pi(\hbar v_F)^2} \int_0^{\infty} \frac{E}{\exp\left(\frac{E + E_F}{k_B T}\right) + 1} dE \quad (\text{III.23})$$

Où E est l'énergie, \hbar est la constante réduite de Planck, v_F est la vitesse de Fermi qui est égale à 10^8cm.s^{-1} [36]. La densité de charge globale Q_{sh} dans le canal de graphène est simplement la différence entre la densité des trous et la densité d'électrons multipliée par la charge élémentaire $Q_{ch} = q \times (p - n)$.

$$Q_{ch} = q \frac{2}{\pi(\hbar v_F)^2} \int_0^{\infty} E \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{E + E_F}{k_B T}\right) + 1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \right] dE \quad (\text{III.24})$$

Une approche pour le calcul de la capacité quantique de la structure GFET a été présentée dans les travaux de **Fang et al** [37]. Cette capacité est définie comme la dérivée de la densité de charge dans le canal Q_{ch} par rapport à V_{ch} :

$$C_q = -\frac{dQ_{ch}}{dV_{ch}} \quad (\text{III.25})$$

Le signe (-) provient du fait qu'une tension de grille positive conduit à une charge plus négative dans le graphène. En prenant la dérivée et en effectuant le calcul on arrive à :

$$C_q = \frac{2q^2 k_B T}{\pi(\hbar v_F)^2} \ln \left[2 \left(1 + \cosh \frac{qV_{ch}}{k_B T} \right) \right] \quad (\text{III.26})$$

Sous la condition $qV_{ch} \gg k_B T$, cette expression peut être simplifiée :

$$C_q = \frac{2q^2}{\pi} \frac{q|V_{ch}|}{(\hbar v_F)^2} \quad (\text{III.27})$$

D'après les équations (III.27) et (III.25) :

$$Q_{ch} = -\int C_q dV_{ch} = -\frac{1}{2} C_q V_{ch} \quad (\text{III.28})$$

On note que le facteur 1/2 de C_Q dans l'équation (III.29) résulte du fait que C_Q n'est pas constante, mais dépend de V_{ch} . L'équation (III.28) est résolue par la méthode self-consistent et en utilisant l'équation (III.28), on obtient finalement l'expression de la densité des porteurs dans la feuille de graphène :

$$q\rho_{sh} = Q_{sh} = \left| -\frac{1}{2}C_Q V_{ch} \right| \quad (\text{III.29})$$

III.5.1.2 Calcul du courant de Drain

Pour modéliser le courant de drain, le transport des porteurs basé sur le modèle de dérive-diffusion est supposé sous la forme : $I_{DS} = -qW\rho_{sh}(x)v(x)$

Les simulations Monte-Carlo ont montré que la vitesse de dérive des porteurs de charges dans le graphène montre une saturation [38] qui peut être approchée par l'expression :

$$v = \frac{\mu F}{1 + \frac{\mu |F|}{v_{sat}}} \quad (\text{III.30})$$

Où F est le champ électrique, μ est la mobilité à faible champ et v_{sat} est la vitesse de saturation. Dans un canal de graphène situé sur le diélectrique SiO_2 , la vitesse maximale des porteurs, c'est-à-dire la vitesse de saturation, est fortement affectée par les phonons. Avec suffisamment de précision, le phénomène peut être décrit par un seul phonon avec une énergie efficace $\hbar\Omega$ [39]. **Merici et al** ont introduit un terme de correction $AV^2(x)$ et suggèrent que l'effet des interactions porteur-phonon dans le canal du GFET peut être exprimé par :

$$v_{sat} = \frac{\Omega}{(\pi\rho_{sh})^{0.5+AV^2(x)}} \quad (\text{III.31})$$

Avec A , facteur de dimensionnement de l'ordre de 10^{-3} .

En appliquant $E = \frac{-dV(x)}{dx}$ et en combinant les équations (30), (31) et (21), le courant de drain devient :

$$I_{DS} = -q \rho_{sh} \frac{\mu \left(-\frac{dV}{dx} \right)}{1 + \frac{\mu \left(-\frac{dV}{dx} \right)}{v_{sat}}} W \quad (\text{III.32})$$

Où $V = V(x)$. La résolution de cette équation par la méthode de séparation des variables donne l'expression finale du courant de drain qui s'écrit [30]:

$$I_{DS} = -q\mu W \frac{\int_0^{V_{DS}} \rho_{sh} dV}{L - \mu \int_0^{V_{DS}} \frac{1}{v_{sat}} dV} \quad (\text{III.33})$$

III.5.2 Simulation TCAD du transistor GFET

Dans cette partie, on va étudier les caractéristiques typiques d'un transistor GFET en utilisant des simulations TCAD à deux dimensions [2]. La résolution par des éléments finis du dispositif se base principalement sur un modèle de mobilité dépendant du champ électrique qui présente une saturation des porteurs de charge et qui est la méthode spécifique au matériau graphène et aux matériaux organiques. Un terme de correction de la densité des porteurs a été aussi appliqué pour tenir compte de la capacité quantique. Les résultats de la modélisation sont présentés et comparés avec les données expérimentales de [39].

Le prototype du transistor GFET est présenté par la **Figure III.19**. Il s'agit d'un substrat en silicium fortement dopé agissant comme une grille arrière et oxydé thermiquement pour obtenir une couche isolante de SiO_2 d'une épaisseur de 285 nm. Le graphène est ensuite obtenu par exfoliation sur le dioxyde de silicium selon la méthode décrite dans la réf [39].

Les contacts drain, source, et grille sont obtenus par évaporation thermique du chrome et de l'or (Cr)/ (Au). Les paramètres de dimensions sont tels que $L = 1 \mu\text{m}$, $W = 2,1 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 15 nm de HfO_2 de permittivité égale à 16 et agissant comme un diélectrique de grille supérieure.

III.5.2.1 Vitesse de saturation

Lors de l'application d'un champ électrique fort, l'énergie cinétique des porteurs dans le graphène se relaxe suite aux collisions inélastiques avec les phonons optiques du réseau. Ce mécanisme de relaxation conduit à la saturation de la vitesse des porteurs. Les simulations Monte

Carlo ont montré que cette vitesse de saturation, qui est intrinsèque au graphène, peut être définie par l'expression (III.30) :

Ce phénomène (saturation de la vitesse des porteurs) peut être décrit comme la dégradation de la mobilité. Dans notre simulation, on va se baser sur le modèle de Canali [40] qui décrit cet effet :

$$\mu(E) = \frac{\mu_{low}}{\left[1 + \left(\frac{\mu_{low} F}{v_{sat}}\right)^\beta\right]^{1/\beta}} \quad (\text{III.34})$$

F est le champ électrique, μ_{low} est la mobilité à faible champ et v_{SAT} est la vitesse de saturation. L'exposant β dépend de la température. Pour des champs électriques élevés, la vitesse de dérive des porteurs n'est pas proportionnelle à l'intensité du champ électrique, mais se révèle être une constante finie v_{SAT} .

III.5.2.2 Prise en compte de la capacité Quantique

Les règles de mise à l'échelle pour les dispositifs submicroniques modernes exigent un oxyde plus mince et un niveau de dopage plus élevé du canal. Certains paramètres technologiques des FETs actuels (épaisseur d'oxyde, largeur de canal) ont atteint le niveau de la mécanique quantique [41]. Par conséquent, les natures d'onde des électrons et des trous ne peuvent pas être négligées [37].

Pour prendre en considération les effets de quantification dans nos simulations, on utilise une approche simple qui introduit un potentiel de correction dans l'expression classique de la densité de charge [2]:

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_c - \Lambda}{k_B T}\right) \quad (\text{III.35})$$

Où n est la densité d'électrons, T est la température du dispositif, k_B est la constante de Boltzmann, N_c est la densité d'états de la bande de conduction, E_c est l'énergie de la bande de conduction et E_{Fn} est l'énergie de Fermi des électrons. Une quantité analogue est utilisée pour les trous. Les effets les plus importants de la variation de la densité (en raison de la quantification) peuvent être modulés en utilisant un terme de correction Λ [2][42] qui est donné en termes d'une équation aux dérivées partielles:

$$\Lambda = -\frac{\gamma\hbar^2}{12m} \left\{ \nabla^2 \log n + \frac{1}{2} (\nabla \log n)^2 \right\} = -\frac{\gamma\hbar^2 \nabla^2}{6m} \quad (\text{III.36})$$

Où \hbar est la constante réduite de Planck, m est la masse effective et γ est un facteur d'ajustement. D'autres effets, par exemple les effets à un seul électron, dépassent le cadre de cette approche. Le modèle mis en œuvre dans la simulation est le modèle de gradient de densité. Il est numériquement robuste, mais beaucoup plus lent par rapport à d'autres modèles. Il peut être appliqué aux FETs, aux puits quantiques et à des structures SOI [2] et fournit une description claire des caractéristiques et de la répartition de la charge dans le dispositif.

III.5.2.3 Résultats de simulation

Les résultats de simulations sont comparés aux données expérimentales d'une structure GFET rapportée dans les travaux de la réf.[39]. Le **tableau III.5** résume les dimensions et les paramètres utilisés pour la modélisation.

Tableau III.5 Dimensions et paramètres du transistor GFET simulé

Paramètres	GFET
L (μm)	1
W (μm)	2.1
T_{xo-top} (nm)	15
T_{ox-back} (nm)	285
V_{GS-top0} (V)	1.45
V_{GS-back0} (V)	2.7
μ_n (cm²/V.s)	1700
μ_p (cm²/V.s)	1700
ħΩ (meV)	55
R_S = R_D (Ω)	900
V_{GS-Back.ext} (V)	-40

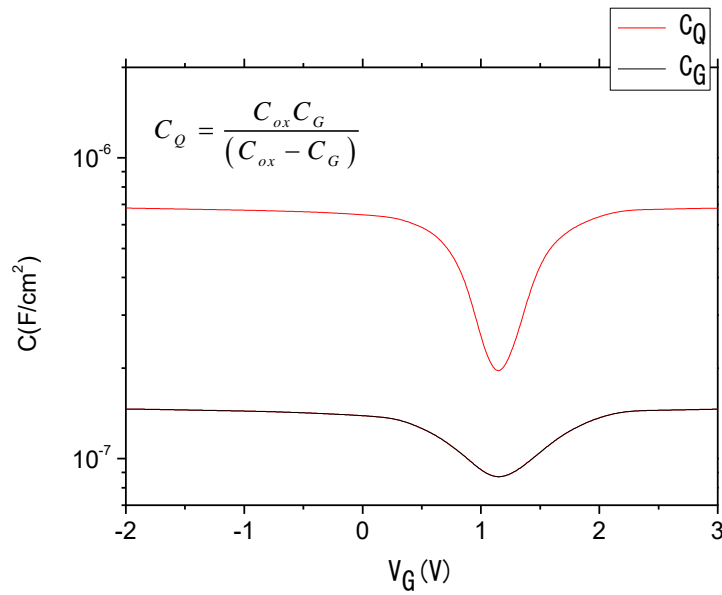


Figure III. 21 Capacité totale de grille simulée du transistor GFET et la capacité quantique extraite.

Une structure MOS constituée d'un empilement graphène/HfO₂/Au a été simulée et utilisée pour calculer la capacité quantique du graphène, comme représenté dans la figure III.21.

On remarque que pour une plage de tension de grille allant de -2V à 3V, la capacité quantique calculée varie d'un facteur de 3.5 comparée à la capacité totale C_G qui elle, varie d'un facteur de 1.5. Cela montre que la prise en compte de la capacité quantique est importante pour une modélisation précise du transistor GFET.

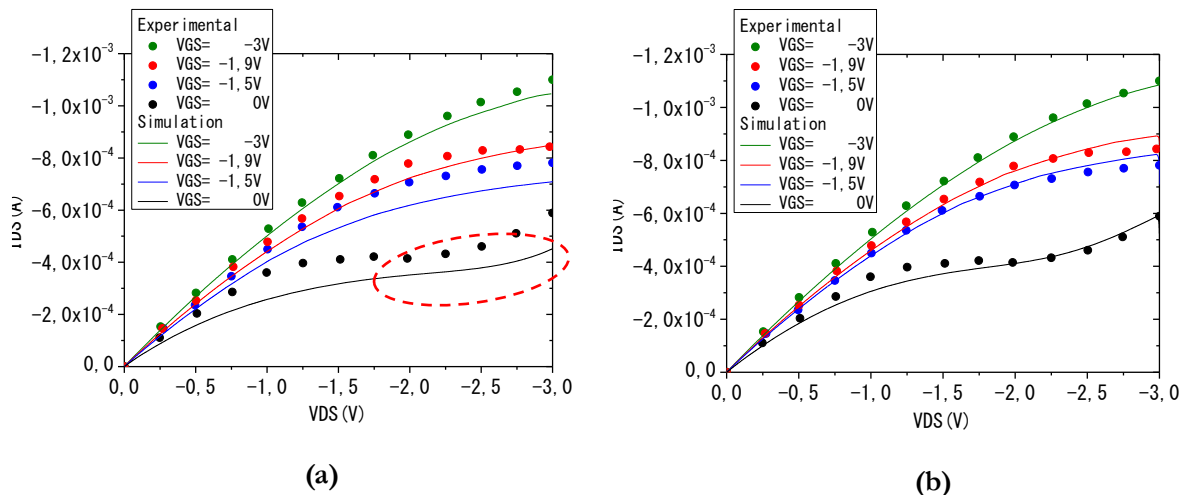


Figure III. 22 Caractéristiques de sortie simulées (traits continus) et expérimentales (pointillées) du transistor GFET a) sans l'effet de la capacité quantique b) avec effet de la capacité quantique, pour différentes valeurs de tensions V_{GS}=0 V, -1.5V, -1.9V et -3V.

La Figure III.22 montre les caractéristiques de sortie du transistor GFET. Pour une tension de grille arrière V_{backgate} = -40 V, le transistor agit comme un GFET à canal P.

Comparés aux résultats expérimentaux, les caractéristiques de sortie simulées montrent un excellent accord avec les résultats expérimentaux. En revanche, pour des petites valeurs absolues de tensions appliquées à la grille supérieure, les courants sont légèrement inférieurs aux données expérimentales. En raison du fait que le graphène possède un gap nul, les caractéristiques de sorties présentent un comportement de saturation suivi d'une seconde région linéaire pour $V_{GS} = 0$ V. Ce point d'inflexion est vu autour de $V_{DS} = -2$ V, suivi d'une augmentation du courant à des tensions élevées de drain. La transition entre la première et la seconde région linéaire peut être expliquée par le fait que le canal, qui est totalement de type P, change de comportement et devient de type N avec l'augmentation de la tension de drain V_{DS} [30]. Ce point d'inflexion est plus remarqué dans le cas en on traite l'effet de la capacité quantique.

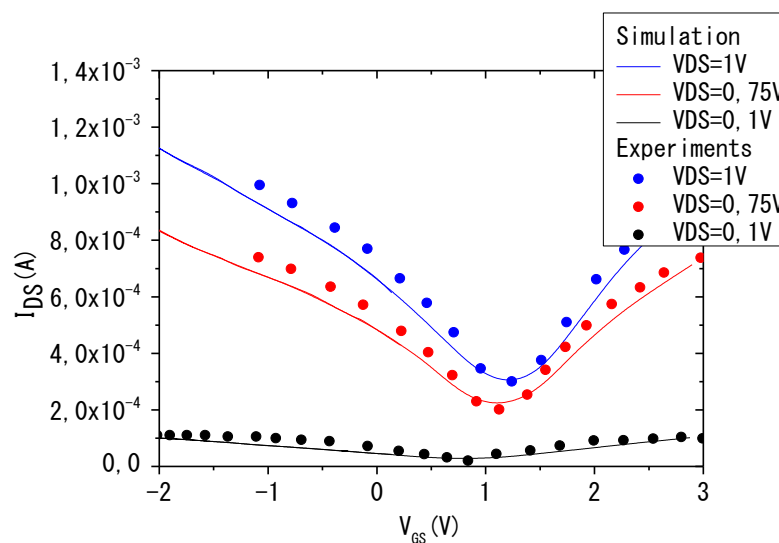


Figure III. 23 Caractéristiques de transfert simulées (traits continus) et expérimentales (pointillées) du transistor GFET pour différentes valeurs de tensions $V_{DS} = 0,1$ V, $0,75$ V et 1 V.

La **Figure III.23** montre les caractéristiques de transfert simulées du transistor GFET, pour une tension de -40 V appliquée à la grille arrière avec une tension de drain réglée sur trois valeurs différentes: $V_{DS} = 0,1$ V, $0,75$ V et 1 V. La tension de grille supérieure varie de -2 V à 3 V par un pas de $0,003$ V. À partir des résultats de simulation, on peut voir le caractère de conduction ambipolaire où le point de Dirac se déplace lorsque la tension drain-source est modifiée. La tension V_{Dirac} devient de plus en plus positive lorsque la tension de drain augmente positivement. Un tel changement est observé dans les transistors GFETs expérimentaux.

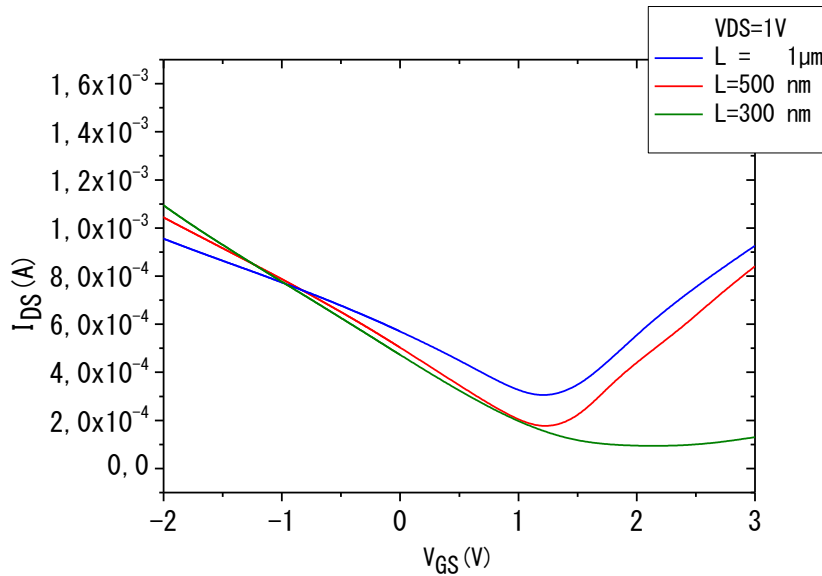


Figure III. 24 Caractéristiques de transfert simulées pour différentes valeurs de longueur de canal $L=300\text{nm}$, $L=500\text{nm}$ et $L=1\mu\text{m}$.

Une étude a également été menée en fonction de la largeur du canal. L'asymétrie et la dégradation des performances du dispositif GFET à faibles largeurs de canaux sont dues principalement aux effets des contacts qui sont la cause du potentiel qui se manifeste à l'interface graphène/métal. Ceci est différent dans le cas des dispositifs à longs canaux où le transport est dominé par le graphène [43]. Comme illustré dans la **figure III.24**, l'asymétrie entre les branches de conduction N et P est plus distincte pour les dispositifs à courts canaux où la conduction des électrons est supprimée. Une meilleure explication de ces phénomènes est illustrée pour les deux cas de dispositifs dans la **Figure III.25**.

Pour les dispositifs à canal court, on montre qu'un courant de type P apparaît dans la région de transfert de charge (CTR) à l'interface métal/graphène [**fig. III.25 (a) (c) et (e)**]. Dans ce cas, cette zone peut être considérée comme étant une résistance de grille modulée, ce qui limite la modulation et conduit à la formation de jonctions P-N à travers le transistor.

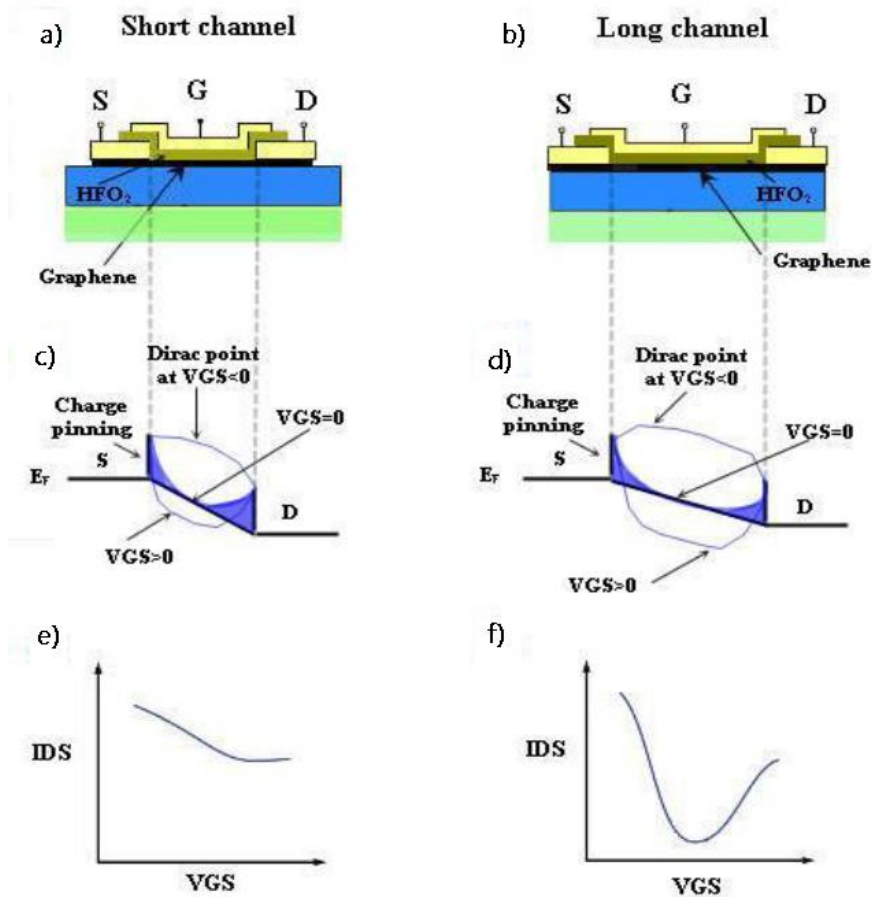


Figure III. 25 Courbes de transfert expliquant l'asymétrie et le décalage du point de Dirac pour les dispositifs à base de graphène. Représentations schématiques du phénomène de transfert de charge pour un transistor à court canal (a, c, e) et à long-canal (b, d, f).

Ceci entraîne un décalage de la tension V_{Dirac} et contribue à une asymétrie entre les branches N et P ainsi qu'une diminution du rapport ON/OFF tout en suivant la réduction de la résistance totale du dispositif. Cependant, pour un dispositif à long canal [figure III.25 (b) (d) et (f)], la zone CTR couvre seulement une petite partie de la résistance totale du canal conduisant ainsi à un petit décalage de la tension V_{Dirac} et une symétrie entre les branches, dans ce cas, le transport est dominé par le canal.

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, une modélisation TCAD du transport de charges dans des matériaux organiques a été présentée tout en tenant compte de la nature de la couche active représentée par le polymère Polyera™ N2200 et le pentacène. On a montré l'influence des pièges en volume et au niveau de ces interfaces ainsi que leur énergie par rapport à la bande de valence et de conduction de chaque type de semiconducteur. L'étude de l'impact des défauts selon leurs localisations dans la structure a permis de quantifier leurs influences. Un modèle efficace basé sur une mobilité effective a été mis en place. Ce modèle s'avère être capable de reproduire le transport par sauts des porteurs de charge à travers les semiconducteurs organiques. L'accord entre la théorie et l'expérimentation mène à dire qu'il est possible de simuler d'autres matériaux organiques et que ces modèles sont pour la plupart bien adaptés.

Une autre étude comparative entre les mesures expérimentales et les simulations TCAD des caractéristiques courant-tension d'un transistor à effet de champ à base de graphène (GFET) a été réalisée en ajoutant un terme de correction à l'expression de la densité de charge pour prendre en compte l'effet de la capacité quantique. Les caractéristiques de sortie simulées montrent un très bon accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle reproduit également le même comportement ambipolaire du transistor GFET observé expérimentalement.

Bibliographie

- [1] F. Moscatelli, A. Santocchia, B. MacEvoy, G. Hall, D. Passeri, M. Petasecca, and G. U. Pignatell, "Comprehensive device Simulation modeling of heavily irradiated silicon detectors at cryogenic temperatures," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 1759–1765, Aug. 2004.
- [2] R. Escoffier, W. Fichtner, D. Fokkema, E. Lyumkis, O. Penzin, B. Polsky, A. Schenk, and B. Schmithüsen, "DESSIS 10.0 Manual," *ISE Integr. Syst. Eng. AG, CH-Zürich*, 1996.
- [3] S. Selberherr, "The Discretization of the Basic Semiconductor Equations," in *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*, Vienna: Springer Vienna, 1984, pp. 149–201.
- [4] E. A. Silinsh and V. Čápek, "Organic Molecular Crystals Their Electronic States," *New York*, 1980.
- [5] T. Schuettfort, S. Huettner, S. Lilliu, J. E. MacDonald, L. Thomsen, and C. R. McNeill, "Surface and bulk structural characterization of a high-mobility electron-transporting polymer," *Macromolecules*, vol. 44, pp. 1530–1539, 2011.
- [6] M. Schubert, B. A. Collins, H. Mangold, I. A. Howard, W. Schindler, K. Vandewal, S. Roland, J. Behrends, F. Kraffert, R. Steyrleuthner, Z. Chen, K. Fostiropoulos, R. Bittl, A. Salleo, A. Facchetti, F. Laquai, H. W. Ade, and D. Neher, "Correlated Donor/Acceptor Crystal Orientation Controls Photocurrent Generation in All-Polymer Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 26, pp. 4068–4081, 2014.
- [7] A. R. Brown, C. P. Jarrett, D. M. de Leeuw, and M. Matters, "Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors," *Synth. Met.*, vol. 88, no. 1, pp. 37–55, 1997.
- [8] B. Ellis and R. Smith, *Polymers: A Property Database, Second Edition*. 2009.
- [9] L. Sebastian, G. Weiser, and H. Bässler, "Charge transfer transitions in solid tetracene and pentacene studied by electroabsorption," *Chem. Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 125–135, 1981.
- [10] S. Scheinert and G. Paasch, "Fabrication and Analysis of Polymer Field-Effect Transistors," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 1301, no. 6, pp. 1263–1301, 2004.
- [11] A. Skaiky, "Elaboration, caractérisation et modélisation de transistors Organiques, à base de pentacène. Application aux circuits électroniques," 2013.
- [12] J. C. Blakesley, M. Schubert, R. Steyrleuthner, Z. Chen, A. Facchetti, and D. Neher, "Time-of-flight measurements and vertical transport in a high electron-mobility polymer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 18, p. 183310, 2011.
- [13] A. Bolognesi, M. Berliocchi, M. Manenti, A. Di Carlo, P. Lugli, K. Lmimouni, and C. Dufour, "Effects of grain boundaries, field-dependent mobility, and interface trap states on the electrical characteristics of pentacene TFT," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 51, no. 12, pp. 1997–2003, 2004.
- [14] G. J. a H. Wetzelaer, M. Kuik, Y. Olivier, V. Lemaure, J. Cornil, S. Fabiano, M. A. Loi, and P. W. M. Blom, "Asymmetric electron and hole transport in a high-mobility n-type conjugated polymer," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 16, pp. 1–9, 2012.
- [15] W. L. Kalb and B. Batlogg, "Calculating the trap density of states in organic field-effect transistors from experiment: A comparison of different methods," 2009.
- [16] "Determining $n(x)$ for the Space-charge-neutral Region of a Heterojunction p-type Bottom Material," in *Solar Cell Device Physics*, Elsevier, 2010, pp. 343–345.
- [17] V. I. Arkhipov, U. Wolf, and H. Bässler, "Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. Comparison between analytic theory and simulation," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 11, pp. 7514–7520, Mar. 1999.
- [18] W. L. Kalb, S. Haas, C. Krellner, T. Mathis, and B. Batlogg, "Trap density of states in small-molecule organic semiconductors: A quantitative comparison of thin-film transistors with single crystals," *Physical Review B*, vol. 81, no. 15, pp. 1–13, 2010.

-
- [19] E. A. S. I. Muzikante, "Investigation of Local Trapping States in Organic Molecular Crystals by Method of Thermally Modulated Space-Charge Limited Current," *ACTA Phys. POLONICA A*, vol. 88, no. 2, pp. 389–399, 1995.
- [20] Y. S. Yang, S. H. Kim, J.-I. Lee, H. Y. Chu, L.-M. Do, H. Lee, J. Oh, T. Zyung, M. K. Ryu, and M. S. Jang, "Deep-level defect characteristics in pentacene organic thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 9, p. 1595, 2002.
- [21] R. A. Street, D. Knipp, and A. R. Volkel, "Hole transport in polycrystalline pentacene transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 9, pp. 1658–1660, 2002.
- [22] A. Sopczak, K. Bekhouche, C. Bowdery, C. Damerell, G. Davies, L. Dehimi, T. Greenshaw, M. Koziel, K. Stefanov, J. Walder, T. Woolliscroft, and S. Worm, "Simulations of the Temperature Dependence of the Charge Transfer Inefficiency in a High-Speed CCD," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 54, no. 4, pp. 1429–1434, Aug. 2007.
- [23] M. Sharifi and A. Bazayar, "Pentacene-Based Organic Field-Effect Transistors: Analytical Model and Simulation Methods versus Experiment Data," *ACEEE Int. J. Control Syst. Instrum.*, vol. 02, no. 03, pp. 3–7, 2011.
- [24] A. Di Carlo, A. Bolognesi, M. Berliocchi, and P. Lugli, "The interplay between barrier contact, mobility models and traps in the electrical characteristics of OTFT," *Org. F. Eff. Transistors Li*, vol. 5217, pp. 87–94, 2003.
- [25] S. Cataldo and B. Pignataro, *Polymeric Thin Films for Organic Electronics: Properties and Adaptive Structures*, vol. 6, no. 3. 2013.
- [26] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, and H. Kurz, "A graphene field-effect device," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 28, no. 4, pp. 282–284, 2007.
- [27] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Mater.*, vol. 6, no. 3. pp. 183–191, 2007.
- [28] J. Pliva, C. Carta, M. Claus, M. Schroeter, and F. Ellinger, "On the design of active downconversion mixers for wireless communications on a carbon nanotube FET technology," *2011 SBMO/IEEE MTT-S Int. Microm. Optoelectron. Conf. (IMOC 2011)*, pp. 984–988, 2011.
- [29] O. Seifarth and G. Lippert, "Graphene directly grown on SiO₂-based insulators," *Semicond.*, pp. 2–5, 2011.
- [30] S. A. Thiele, J. A. Schaefer, and F. Schwierz, "Modeling of graphene metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with gapless large-area graphene channels," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, p. 094505, 2010.
- [31] M. G. Ancona, "Electron transport in graphene from a diffusion-drift perspective," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 57, no. 3, pp. 681–689, 2010.
- [32] M. Cheli, G. Fiori, and G. Iannaccone, "A Semianalytical Model of Bilayer-Graphene Field-Effect Transistor," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 56, no. 12, pp. 2979–2986, 2009.
- [33] H. Xu, Z. Zhang, and L. M. Peng, "Measurements and microscopic model of quantum capacitance in graphene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 13, pp. 2009–2012, 2011.
- [34] J. Xia, F. Chen, J. Li, and N. Tao, "Measurement of the quantum capacitance of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 8, pp. 505–509, 2009.
- [35] C. Zhan, J. Neal, J. Wu, and D. E. Jiang, "Quantum Effects on the Capacitance of Graphene-Based Electrodes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 39, pp. 22297–22303, 2015.
- [36] V. E. Dorgan, M. Bae, and E. Pop, "Mobility and saturation velocity in graphene on SiO₂ Mobility and saturation velocity in graphene on SiO₂," vol. 082112, no. 2010, pp. 2–5, 2011.
- [37] T. Fang, A. Konar, H. Xing, and D. Jena, "Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. August, p. 092109, 2007.
-

-
- [38] R. S. Shishir and D. K. Ferry, "Velocity saturation in intrinsic graphene," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 34, p. 344201, 2009.
- [39] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, and K. L. Shepard, "Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 11, pp. 654–659, Nov. 2008.
- [40] C. Canali, G. Majni, R. Minder, and G. Ottaviani, "Electron and hole drift velocity measurements in silicon and their empirical relation to electric field and temperature," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 22, no. 11, pp. 1045–1047, 1975.
- [41] S. Kim, J. Nah, I. Jo, D. Shahrjerdi, L. Colombo, Z. Yao, E. Tutuc, and S. K. Banerjee, "Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al₂O₃ dielectric," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 6, p. 062107, 2009.
- [42] C. K. Sarkar, *Technology Computer Aided Design, Simulation for VLSI MOSFET*, (Taylor & . 2013.
- [43] B. Hafsi, A. Boubaker, N. Ismail, A. Kalboussi, and K. Lmimouni, "TCAD Simulations of graphene field-effect transistors based on the quantum capacitance effect," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 67, no. 7, pp. 1201–1207, Oct. 2015.

*Réalisation et caractérisation de dispositifs
mémoires organiques*



IV.1 Introduction

L'ingénierie neuromorphiques est une discipline, ayant comme objectif, la construction de dispositifs artificiels bio-inspirés, dans le but de créer des systèmes “génériques” d'intelligence artificielle utilisant des informations (non structurées) tirées de leur environnement et permettant de prendre des décisions et de faire des prévisions comme les humains. Récemment, de grands efforts ont été consacrés à la recherche de nouveaux paradigmes informatiques tirant profit de l'innovation des nanotechnologies qui devraient compléter et/ou proposer des solutions alternatives au modèle classique de Von Neumann [1]. Parmi les différentes propositions, les réseaux de neurones impulsionnels semblent être des bons candidats pour un traitement rapide et efficace de l'information. Bénéficiant de la miniaturisation des nanodispositifs, ils peuvent effectuer des tâches complexes dans des applications telles que la reconnaissance ou la classification.

Dans la première partie de ce chapitre, on va préciser les étapes de fabrication d'un dispositif à base de molécules organiques de type N et de nanoparticules d'or. Ce composant, appelé NOMFET (Nanoparticles Organic Memory Field Effect Transistor), combine à la fois l'effet mémoire et l'effet transistor en reproduisant le comportement principal d'une synapse biologique. Le Premier NOMFET à base de semiconducteur de type P (pentacène) ayant été réalisé dans l'équipe ces dernières années. Dans notre travail, on va démontrer que notre dispositif peut produire un apprentissage différent de celui du dispositif à base de pentacène.

Dans la deuxième partie du chapitre, une nouvelle architecture de dispositifs de mémoires hybrides à base de doubles grilles flottantes, utilisant des monofeuillets d'oxyde de graphène réduit (rGO) et de nanoparticules d'or, sera présentée. On y décrira les étapes de la fabrication des dispositifs ainsi que leur caractérisation électrique en statique et en dynamique. Les performances de nos dispositifs seront comparées aux différentes mémoires organiques publiées dans la littérature.

IV.2 Dispositifs NOMFET : Processus de fabrication

Les dispositifs NOMFETs sont des transistors organiques à base de nanoparticules d'or. On utilise un substrat en silicium fortement dopé (avec une résistivité $<10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) et recouvert d'une couche de 200 nm de dioxyde de silicium (SiO_2) (obtenue par croissance thermique) et qui va agir comme grille arrière. Des électrodes (titane/or (30/300 nm)) sont par la suite, déposées sur le substrat par évaporation sous vide, ce qui permet d'obtenir des contacts Drain/Source linéaires et interdigités avec des largeurs de canaux variant de $L=1\mu\text{m}$ à $L=50\mu\text{m}$ (voir chapitre II).

La **figure IV.1** illustre les étapes suivies pour fabrication du dispositif NOMFET.

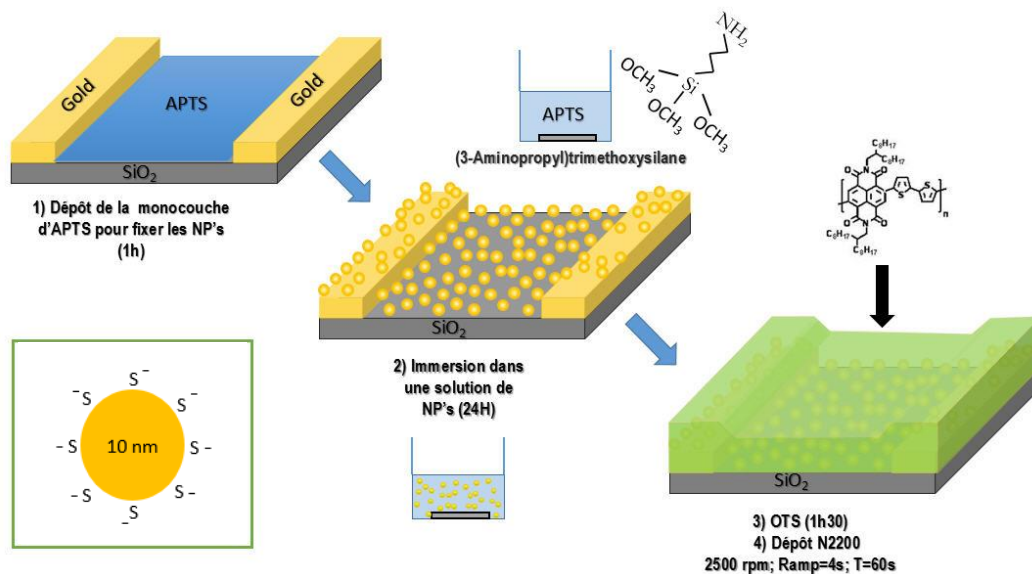


Figure IV. 1 Étapes de fabrication du dispositif NOMFET

IV.2.2 Fonctionnalisation de surface et dépôt de Nanoparticules d'or

IV.2.2.1 Synthèse de Nanoparticules d'or de 10 nm par la méthode de Turkevich

Tout d'abord, pour obtenir une solution aqueuse de 100 ml de nanoparticules d'or, une première solution est préparée en diluant 1 mL de chlorhydrate d'or ($\text{HAuCl}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ à (1% m/v)) dans 79 mL d'eau. En même temps, 20 mL d'une solution réductrice, contenant 4 ml de citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_9\text{Na}_3, 2\text{H}_2\text{O}$) à (1% m/v) et 80 μL d'acide tannique (1% m/v) dans 16 ml de H_2O dans 16 mL d'eau, est préparée.

Les deux solutions sont portées par la suite, à 60 °C puis additionnées rapidement sous vive agitation. Ensuite, le mélange est porté à la température d'ébullition pendant 10 min avant d'être refroidi à la température ambiante. La solution rougeâtre résultante contient typiquement des particules d'or de 10 nm de diamètre. Les tailles des NP's ainsi que leurs densités sur les surfaces fonctionnalisées sont vérifiées à partir des images MEB qu'on va montrer par la suite.

Les nanoparticules d'or ont tendance à s'agréger sous l'action des forces de Van der Waals. Pour éviter ce problème, des molécules ioniques de citrate désignées par le terme molécules ligands, peuvent être adsorbées sur la surface des NP's (insert de la **figure IV.1**)

Il faut bien noter, qu'il existe plusieurs types de ligands, et selon chaque type on obtient des fonctionnalités chimiques spécifiques [2].

IV.2.2.2 Fonctionnalisation de la surface « couche d'accrochage »

Afin d'améliorer la stabilité de la monocouche des nanoparticules d'or sur le substrat, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface avec des molécules d'accrochages. Pour cela on utilise des molécules, ayant des terminaisons amines $-NH_2$ ou (ammonium $-NH_3^+$) (**figure IV.2.a**), qui établissent des liaisons ioniques avec les ions citrates adsorbés sur les NP's d'or.

Immédiatement après nettoyage, le diélectrique de grille est fonctionnalisé par une monocouche auto-assemblée (SAM) d'APTS (3-aminopropyl triméthoxysilane) jouant le rôle de la couche d'accrochage [3]. La SAM est préparée à partir d'une solution d'APTS, diluées dans du méthanol avec une concentration de 1 $\mu\text{L}/\text{mL}$. La réaction dure 1h et se fait dans une boîte à gants (sous atmosphère contrôlée ($\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$)).

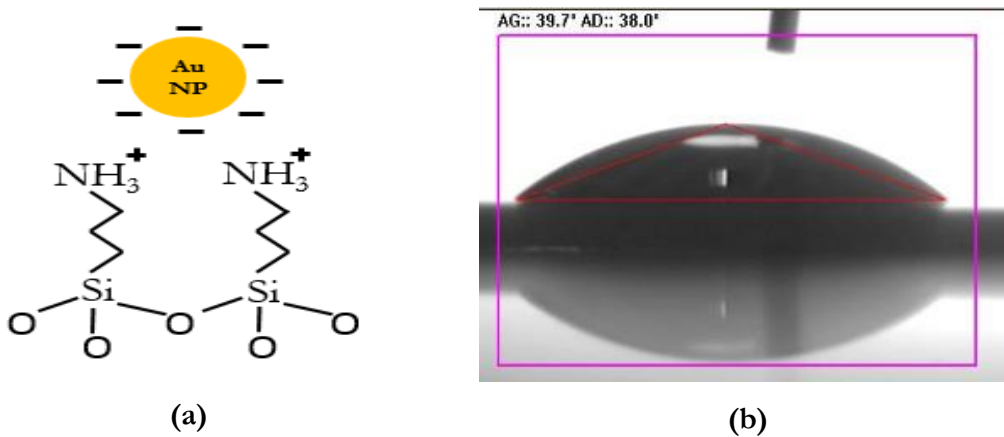


Figure IV. 2 a) accrochage des nanoparticules d'or via les liaisons ioniques entre les ions citrates et les terminaisons amines de la SAM **b)** Angle de contact de la surface de SiO₂ traitée par l'APTS.

L'excès des molécules qui n'ont pas réagi, est éliminé par rinçage sous ultrasons dans du méthanol et l'échantillon est ensuite séché avec de l'azote. L'angle de contact de la surface traitée avec l'eau montre une valeur de 39° (**figure IV.1.b**), valeur caractéristique d'une surface hydrophile à terminaison NH₂ [3].

IV.2.2.2 Dépôt des nanoparticules d'or

L'étape suivante consiste à faire tremper l'échantillon dans la solution de NP's Au stabilisées par les molécules de citrate, durant 24 heures. Cette méthode abouti à la formation d'un tapis de NP's d'or avec une densité d'environ $6.37 \cdot 10^{10} \text{ NP}/\text{cm}^2$ (**figure IV.3**).

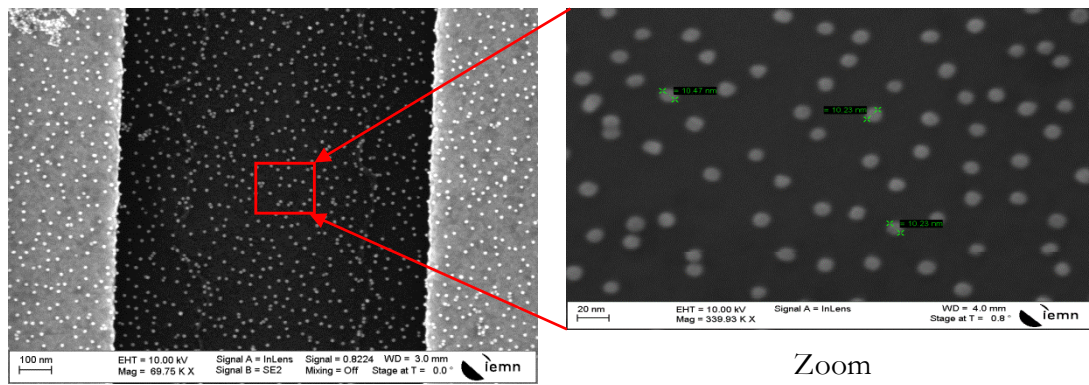


Figure IV. 3 Image MEB du réseau de nanoparticules d'or au niveau du canal drain-source avant le dépôt de la couche semiconductrice.

L'échantillon est ensuite, nettoyé avec de l'eau désionisée et de l'isopropanol, et séché sous un flux d'azote. Les nanoparticules d'or déposées sur SiO_2 forment des entités individuelles sans s'agréger et ceci est dû principalement aux forces de répulsion coulombiennes entre les molécules de citrate chargées négativement. La densité des nanoparticules d'or peut être ajustée en changeant la concentration de la solution ou bien le temps de dépôt [4]. En effet, il a été déjà démontré que la densité optimale pour observer un comportement mémoire est d'environ 10^{11} à 10^{12} NP's/cm². Au-delà de 10^{12} NP's/cm² le dispositif ne présente pas de comportement mémoire en raison des courts circuits qui peuvent se manifester entre la source et le drain [5].

IV.2.3 Dépôt de la couche active « Polyera™ N2200 »

Avant de procéder au dépôt de la couche active, le substrat est immergé pendant 2 heures dans une solution 10^{-3}M d'OTS dans un mélange de n-hexane et de dichlorométhane (70:30 v/v), cette étape est nécessaire pour la passivation de la surface de dépôt, ce qui va permettre de modifier son énergie de surface et d'améliorer la qualité du film semiconducteur déposé et par conséquent le transport de charges. Le dispositif est par la suite, rincé dans du dichlorométhane, puis séché avec un flux d'azote.

Le dépôt du film semiconducteur est effectué en suite par dépôt à la tournette du polymère N2200, en utilisant les paramètres optimisés lors de la réalisation des transistors à effet de champ et qui ont été mentionnés dans le chapitre II.

- Vitesse de dépôt : 2500 rpm
- Rampe : 4s
- Temps du dépôt : 60s

-
- Concentration 10mg/ml
 - Solvant Chloroforme CHCl_3 90%+ Dichlorobenzène 10%

L'étude morphologique par AFM, de la surface du polymère N2200 déposé, montre la présence de nanostructures fibrillaires orientées dans toutes les directions. La rugosité moyenne (RMS) mesurée d'une surface de $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ du film N2200 sur un substrat Si/SiO₂ fonctionnalisé par la SAM OTS est estimée à 1.15 nm pour une épaisseur du film obtenue est de 113 nm.

IV.3 Caractérisations électriques des dispositifs NOMFET

Dans cette section on va montrer que nos dispositifs fonctionnent à la fois comme des transistors et comme des mémoires. On va caractériser d'abord ces dispositifs comme étant des transistors, ensuite on va étudier leur fonctionnement en mode mémoire ainsi que leur cinétique de retour à l'équilibre après des processus d'écriture et d'effacement.

IV.3.1 Aspect transistor des dispositifs NOMFETs

IV.3.1.1 Protocole expérimental

L'ensemble des mesures électriques menées sur les dispositifs NOMFETs ont montré que les acquisitions expérimentales sur un seul dispositif induisent des piègeages de charges sur les dispositifs voisins. Pour avoir les mêmes conditions de mesures, on relie les électrodes de chaque composant à la masse pendant 40 s avant d'effectuer les acquisitions. Ceci va nous permettre d'évacuer les charges piégées et de retourner au même état initial avant les mesures. On a procédé à l'acquisition:

- Du courant drain-source I_{DS} en fonction de la tension drain-source V_{DS} appliquée, avec des tensions de grille variables de 0V à 60V par pas de 10V.
- Et des courants drain-source I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} appliquée, avec un balayage dans les deux sens (+/-) à une tension $V_{\text{DS}}=40\text{V}$.

IV.3.1.2 Résultats et discussions

Les **figures IV.4** et **IV.5** représentent, respectivement, les caractéristiques de sortie et de transfert d'un dispositif NOMFET en configuration Bottom contacts à base du polymère N2200.

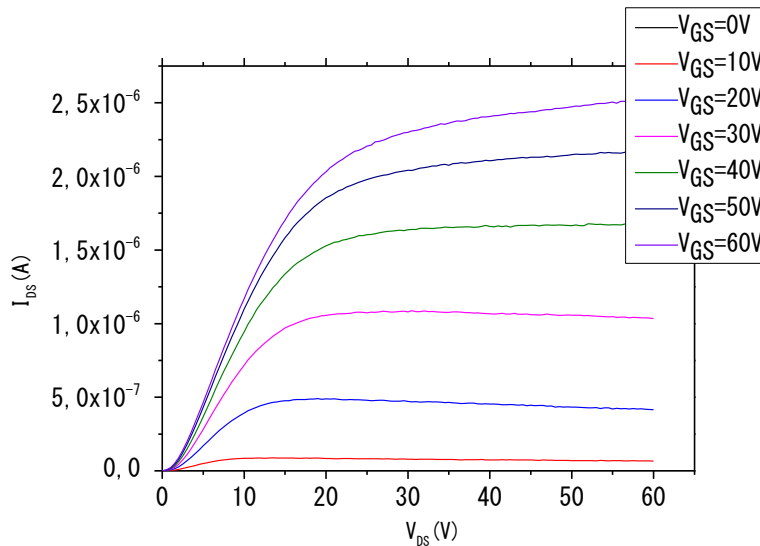


Figure IV. 4 Caractéristiques de sortie du dispositif NOMFET $L=5\mu\text{m}$, $W=1000\mu\text{m}$.

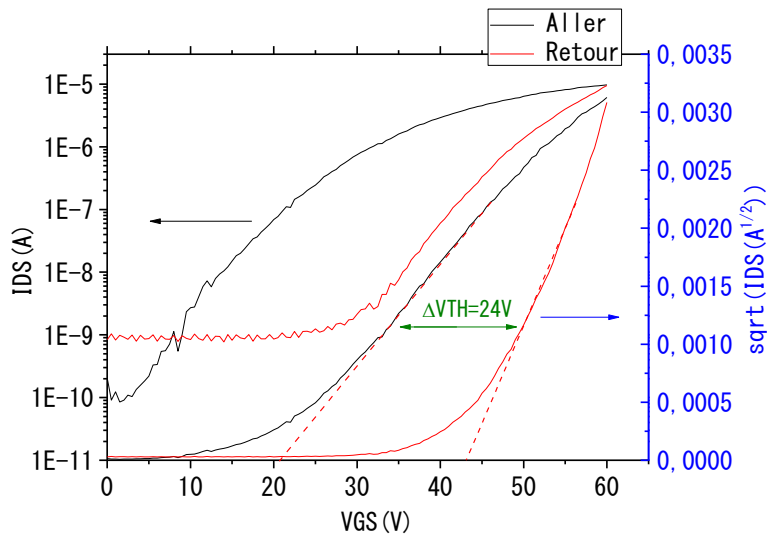


Figure IV. 5 Caractéristiques de transfert du dispositif NOMFET, $L=5\mu\text{m}$, $W=1000\mu\text{m}$.

L'ensemble des dispositifs caractérisés présente un régime linéaire et un régime de saturation, avec un courant de saturation maximal (à $V_{GS} = V_{DS} = 60\text{ V}$) de $2.5\ \mu\text{A}$ et un rapport I_{ON}/I_{OFF} de l'ordre de 10^4 . L'étude paramétrique portée sur la caractérisation électrique de 48 transistors linéaires et de 28 transistors interdigités, couvre différentes largeurs de canal allant de $L=1\mu\text{m}$ à $L=50\mu\text{m}$. Comparés aux dispositifs transistors, les dispositifs NOMFET montrent un décalage des tensions seuil ainsi qu'une augmentation des amplitudes d'hystérésis (**figure IV.6**).

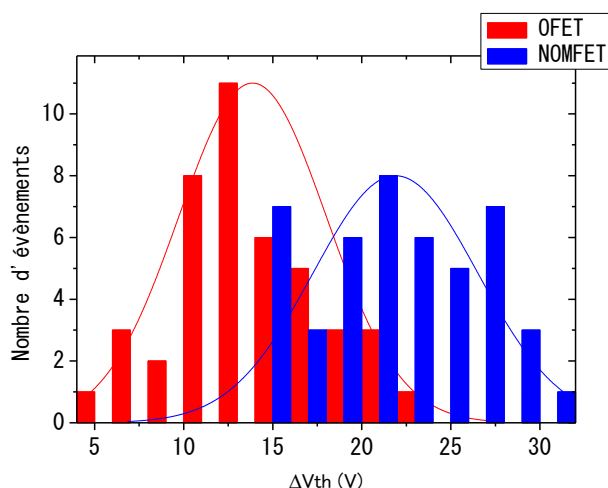


Figure IV. 6 Statistiques des variations des tensions seuil des dispositifs NOMFET comparées à celles des dispositifs transistors à effets de champ (Chapitre II).

Les valeurs des variations des tensions seuil ΔV_{th} pour les dispositifs NOMFETs sont beaucoup plus élevées que celles des dispositifs transistors, ces dernières sont d'une moyenne de $\Delta V_{th} = 22$ V contre $\Delta V_{th} = 13$ V pour les dispositifs transistors mentionnés dans le 2^{ème} chapitre. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'effet de chargement et de déchargement des nanoparticules d'or peut augmenter les valeurs de la tension seuil. En effet une tension de grille plus élevée doit être nécessaire pour compenser les charges dans les nanoparticules d'or (figure IV.5).

Les mobilités calculées en régime de saturation à $V_{DS} = 60$ V pour l'ensemble des dispositifs, sont représentées dans la figure IV.7. Les statistiques montrent des valeurs moyennes de mobilité aller et retour respectives à $5.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$. La présence des nanoparticules induit une baisse du courant I_{DS} . En effet, sous l'effet d'une tension de grille positive, les nanoparticules se chargent négativement par des électrons, entraînant ainsi une baisse du nombre de porteurs de charge au niveau du canal et par conséquent une diminution de la conduction.

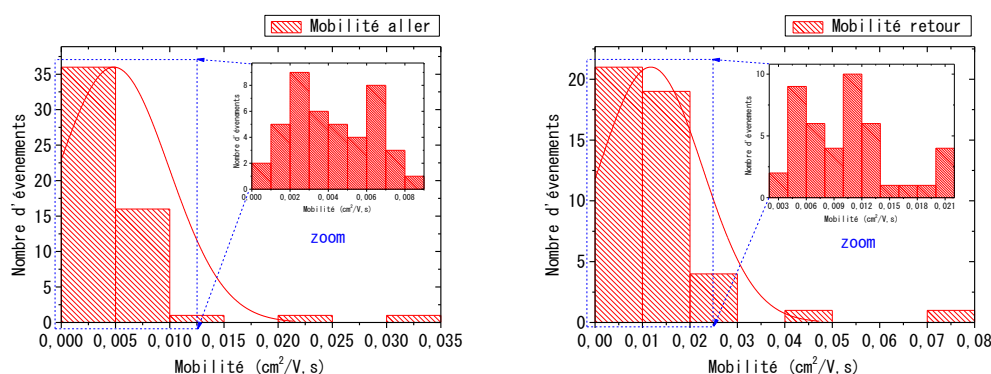


Figure IV. 7 Statistiques des mobilités du dispositif NOMFET

IV.3.2 Effet mémoire des dispositifs NOMFET

On a pu voir que la présence de nanoparticules d'or dans le canal du transistor à base de N2200, induit des effets de charge. On se propose dans la suite d'utiliser ces transistors dans des dispositifs mémoires. Pour cela, il faut étudier les caractéristiques électriques à l'état initial et après des processus de programmation et d'effacement. Ceci est assuré par l'application d'une tension de programmation V_p à l'électrode de grille.

IV.3.2.1 Protocole expérimental

Pour effectuer les mesures sur nos composants mémoires, on relie tout d'abord les électrodes source et drain à la masse et on applique une tension constante sur l'électrode de grille pendant 20 s (injection uniforme au niveau du canal). Comme précédemment, On effectue un processus de relaxation des charges, par une mise à la masse des électrodes pendant une durée de 40s. Quatre séries de mesures sont effectuées :

- Caractéristiques électriques du courant drain-source I_{DS} en fonction de la tension drain-source V_{DS} (@ $V_{GS}=40V$), avant et après l'application des tensions de programmation de +70V et -70V sur la grille.
- Caractéristiques électriques du courant drain-source I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} (@ $V_{DS}=40V$), avant et après l'application des tensions de programmation de +70V et -70V.
- Caractéristiques de transfert pour des tensions de programmation et d'effacement croissantes et décroissantes (V_{GS} variables de 10 à 90V), pour pouvoir suivre l'effet de chargement et de déchargement des nanoparticules d'or.
- Acquisition de la caractéristique de relaxation des charges en fonction du temps par mesure du courant drain-source I_{DS} en fonction du temps $I_{DS}=f(t)$ à $V_{DS}=V_{GS}=40V$.

IV.3.2.2 Résultats et discussions

La **figure IV.8** représente les caractéristiques de transfert et de sortie (insert) acquises avant et après l'application d'une tension de programmation /effacement de +70V et -70V, pour un dispositif NOMFET.

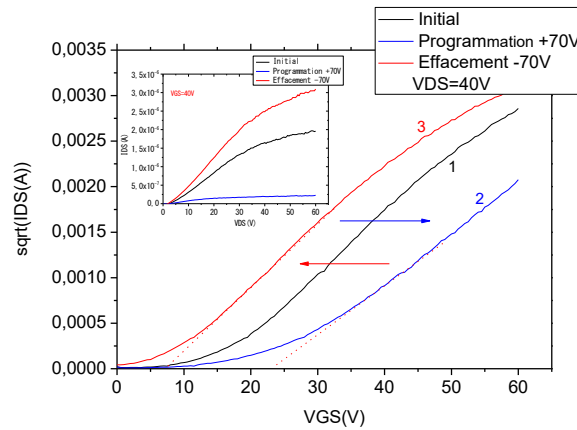


Figure IV. 8 Caractéristiques électriques du dispositif NOMFET à base de N2200. Résultats des opérations d'écriture et d'effacement.

On peut observer que lors de l'application d'une tension de 70V sur l'électrode de grille, la tension seuil se décale vers les tensions positives et on obtient une valeur de $\Delta V_{th}=16V$. Ceci correspond à une densité de porteurs de charge $Q=\Delta V_{th} \times C_{ox}=1.72 \cdot 10^{12}$ charges/cm² (27 électrons/NP's). Il faut bien noter que cet effet est plus marqué pour les dispositifs avec nanoparticules que pour les transistors (**figure IV.8**). On peut remarquer aussi que l'application de tensions d'écriture et d'effacement de manière symétrique, ne ramène pas la caractéristique de transfert à son état initial, ceci est probablement dû aux cinétiques de chargement et de déchargement qui sont différentes.

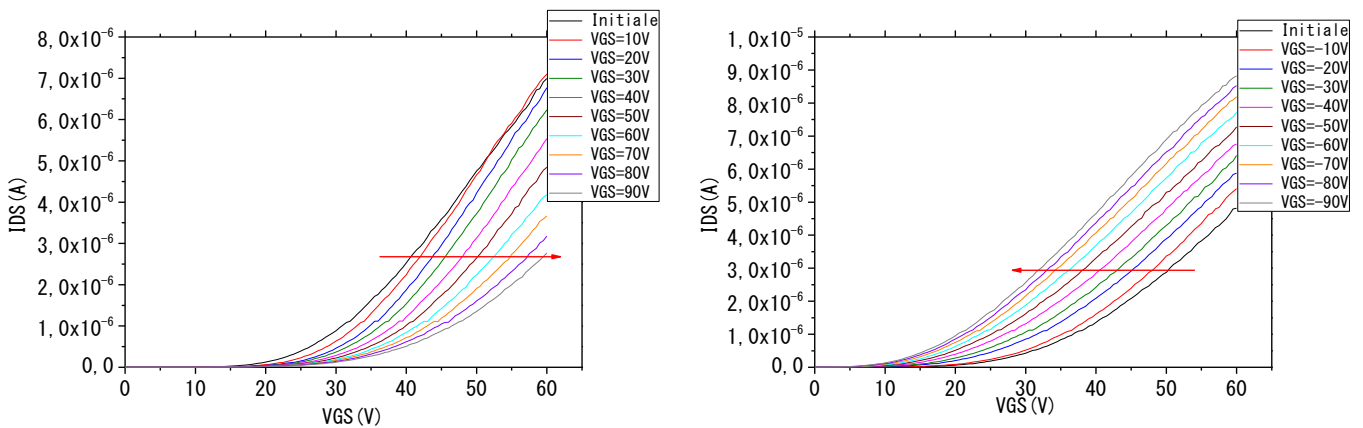


Figure IV. 9 Variation de la fonction de transfert en fonction de la polarisation a) positive b) négative au niveau de la grille (@ $V_{DS}=40V$).

De ce fait, on a étudié l'effet de chargement et de déchargement de nos dispositifs mémoires en appliquant des tensions successives de programmation et d'effacement variables.

La **figure IV.9** montre la dépendance de la tension seuil V_{th} en fonction de l'impulsion de la tension de grille V_p . Ces résultats sont obtenus à partir du changement de la tension seuil dans les courbes de transfert pour différentes tensions de grille.

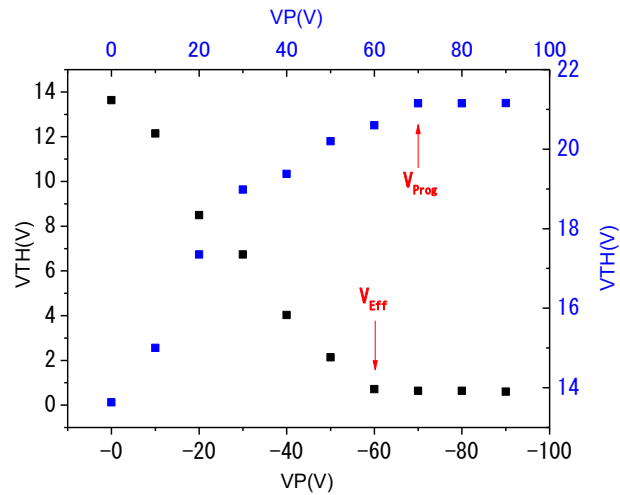


Figure IV. 10 Processus de programmation/effacement en fonction de la polarisation de la grille. La tension seuil est mesurée après l'application de différentes polarisations V_{GS} allant de 0V à 90V et de 0V à -90V, respectivement pour la programmation et l'effacement.

Lors de la programmation, V_{th} augmente progressivement. Au-delà de 70 V, la tension seuil sature indépendamment de la tension de la grille appliquée, sans doute à cause du fait que tous les sites de piégeage (Nanoparticules d'or) sont remplis par des électrons.

D'un autre côté, lors la phase d'effacement, V_{th} diminue progressivement avec l'application d'une tension de grille négative. L'application d'une tension négative de -60V provoque une libération complète des électrons piégés dans les nanoparticules. En effet, V_{th} reste presque constante à l'application d'une tension de grille supérieure à $|-60V|$. La **figure IV.10**, montre que l'opération de programmation/effacement peut être assurée respectivement par des tensions de (70V pour l'écriture et -60 V pour l'effacement).

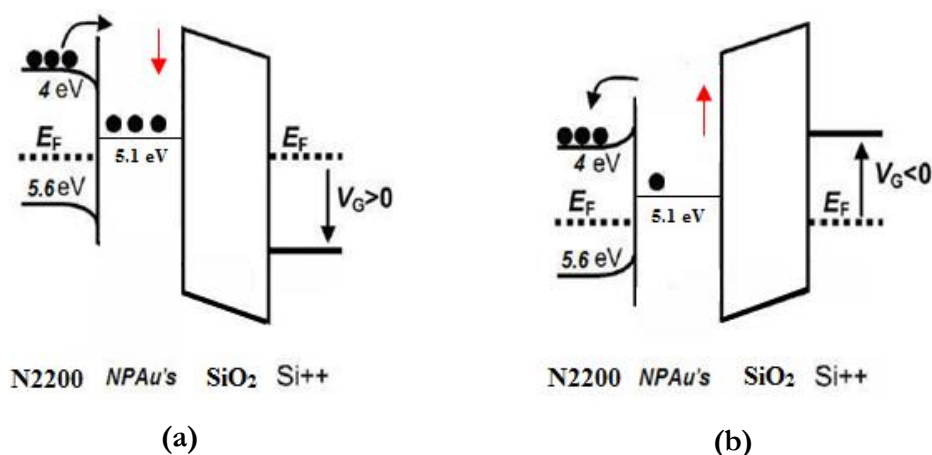


Figure IV. 11 Représentation schématique du mécanisme opérationnel du dispositif NOMFET.

En se basant sur ces résultats, le mécanisme de fonctionnement proposé pour les mémoires transistors à base de nanoparticules d'or est présenté dans la **figure IV.11**.

Lors d'une impulsion positive appliquée à l'électrode de grille, les électrons sont injectés de l'électrode d'or à travers le semiconducteur organique puis piégés dans les nanoparticules (**figure IV.11.a**). Ceci provoque l'épuisement des porteurs de charges dans le canal, et conduit à un courant plus bas, ainsi, que la variation de la tension seuil V_{th} vers les valeurs positives. Par ailleurs, les électrons piégés sont libérés des nanoparticules sous l'effet d'une impulsion de grille négative. Par conséquent, la mémoire revient à l'état initial (**Figure IV.11.b**). Dans le semiconducteur, les sites de piégeage (NP's Au) se comportent comme une grille flottante.

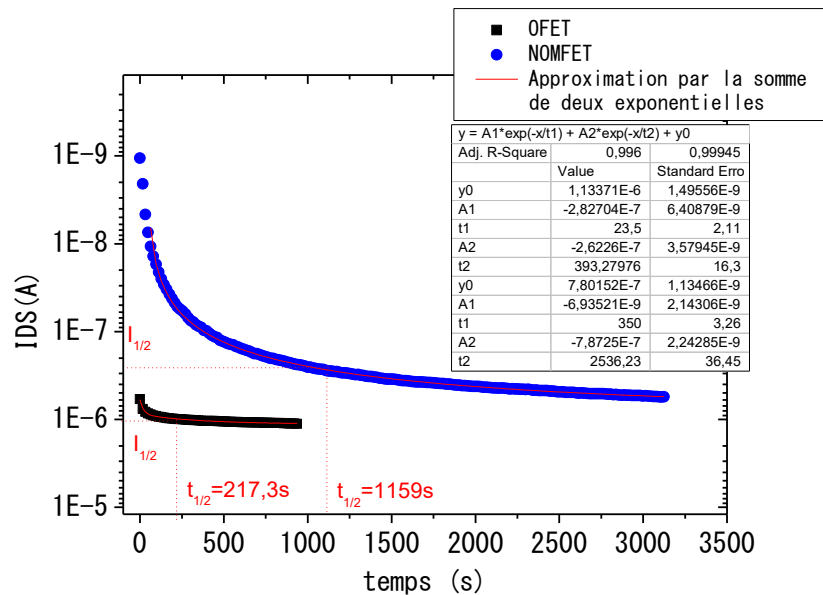


Figure IV. 12 Relaxation du courant I_{DS} après l'application d'une tension de grille pendant 20s sur un dispositif NOMFET (courbe rouge) et un dispositif OFET (courbe noir)

La **figure IV.12** illustre la dynamique de relaxation des deux types de dispositifs. On définit $t_{1/2}$ comme étant le temps au bout duquel le courant atteint la valeur de $I_{1/2}$:

$$I_{1/2} = I_{off} + I_{1/2} \times [I_{DS}(\infty) - I_{off}]$$

On peut constater que les composants NOMFET présentent une relaxation de charge moins rapide que les dispositifs transistors ($t_{1/2}=1159s$ pour les NOMFET's comparée à $t_{1/2}=217s$ pour les OFET's). Ceci s'explique par les nanoparticules qui jouent le rôle de centres de rétention de charge (comme s'il s'agit de centres plus profonds). L'approximation avec deux exponentielles à l'aide du logiciel Origin.8 valide ce comportement et indique encore que la relaxation des nanoparticules mets en jeu deux constantes de temps plus élevées dans le cas des dispositifs NOMFET.

En revanche, même si les dispositifs NOMFET montrent plus de rétention de charge comparée aux transistors OFETs, ils sont classés comme des mémoires volatiles. Ces temps de rétentions courts peuvent être un grand avantage. En effet on cherche à implémenter expérimentalement la fonction d'une synapse dynamique caractérisée par la programmabilité de son poids afin de faciliter les interconnexions vers les neurones. Et ceci en utilisant pour la première fois, un composant à base de semiconducteur de type N.

IV.3.3 Comportement synaptique

L'effet mémoire dans les dispositifs NOMFETs peut être exploité afin d'imiter le comportement d'une synapse biologique, qui présente la zone de communication entre un neurone et une autre cellule excitable (nerveuse ou musculaire). Pour différencier entre les différents comportements de plasticité synaptique, trois types d'études sont à envisager : la réponse du dispositif selon la fréquence du signal impulsionnel d'entrée ; observation du comportement dépressif ou facilitateur de la synapse et la réponse du dispositif en fonction de son historique (Plasticité synaptique à modulation temporelle relative).

IV.3.3.1 Plasticité à court terme (STP)

La dynamique de la synapse biologique obéit à des processus électrochimiques assurant une conversion d'un potentiel d'action déclenché dans le neurone précédant la cellule qui transmet ce signal pour exercer une fonction. Le potentiel d'action électrique se transforme en signal chimique au niveau de la synapse. L'apparition des neurotransmetteurs déclenche dans le neurone post-synaptique une série de réactions chimiques et selon le potentiel postsynaptique on aura un comportement excitateur ou inhibiteur.

L'idée de trouver une analogie entre les synapses biologiques et les dispositifs NOMFETs, a été proposée pour la première fois par **Alibart et al** [4]. En utilisant le pentacène comme couche active, ils arrivent à reproduire expérimentalement les effets de plasticité synaptique à court terme.

Notre étude repose sur le même principe, il s'agit d'exprimer le courant de sortie de nos dispositifs en tenant compte des effets de chargement des NP's. Étant donné que le N2200 est un semiconducteur de type N, les dispositifs NOMFETs sont actifs pour des tensions de grilles positives seulement. Cette tension a deux effets: pour un fonctionnement de transistor, elle crée des électrons à l'interface isolant/semiconducteur et charge négativement les nanoparticules d'or.

- *Protocole expérimental*

D'un point de vue fonctionnel, l'application d'une tension à l'électrode de grille pour une période bien déterminée, s'identifie par la programmation de notre synapse impulsionnelle (**figure IV.13.a**). A l'issue de l'étape de programmation, on étudie la réponse de notre dispositif à un signal impulsionnel. Pour effectuer ces mesures, le composant est utilisé comme un pseudo dispositif à deux bornes (**figure IV.13.b**): les électrodes drain (D) et grille (G) sont reliées entre elles et utilisées en tant que borne d'entrée, et la source (S) est utilisée en tant que borne de sortie.

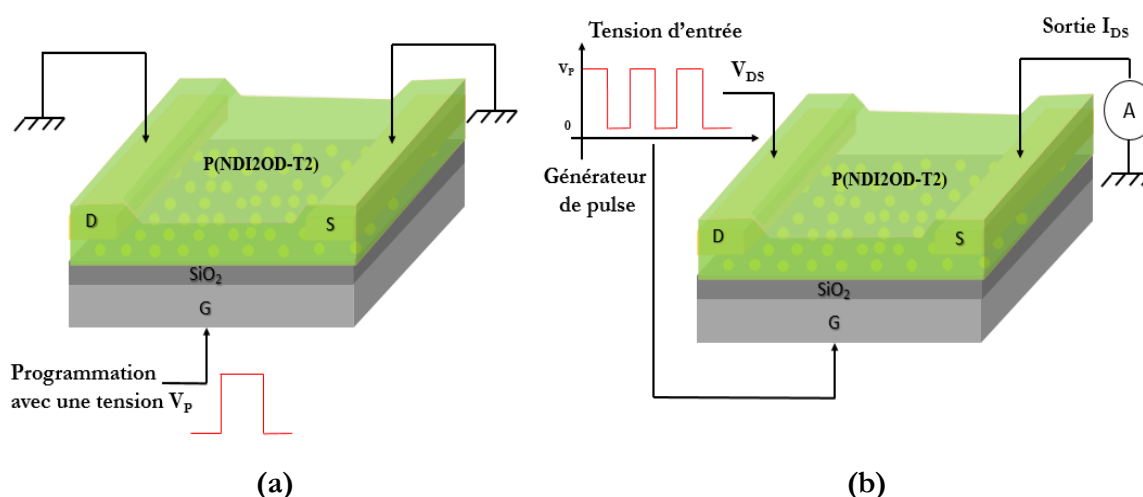


Figure IV. 13 a) Étape de programmation du dispositif b) Configuration du composant durant le mode opératoire, les électrodes drain et grille reçoivent un signal impulsionnel avec différentes fréquences. Le signal de sortie est le courant I_{DS} au niveau de l'électrode source.

Il s'agit donc d'appliquer une séquence d'impulsion ayant une amplitude V_p à différentes fréquences, à l'entrée G/D. Les charges stockées dans les Nanoparticules d'or sont modélisées par les poids synaptiques W_{ij} , ainsi pour étudier leur évolution, on mesure la réponse du courant post-synaptique I_{DS} .

- *Résultats*

Les **figures IV.16 a, b, c, d** montrent la réponse des composants NOMFETs à un train de pulse de différentes séquences de fréquences (0.5Hz ; 5Hz ; 1Hz ; 0.5Hz ; 2Hz) et ceci pour différentes largeurs de canaux. Comme il a été rapporté précédemment, pour des composants NOMFET de type p [5][6], le comportement STP (short term plasticity/plasticité à court terme) est clairement mis en évidence dans les cas des dispositifs à base de semiconducteur de type N, imitant ainsi le comportement d'une synapse biologique [7].

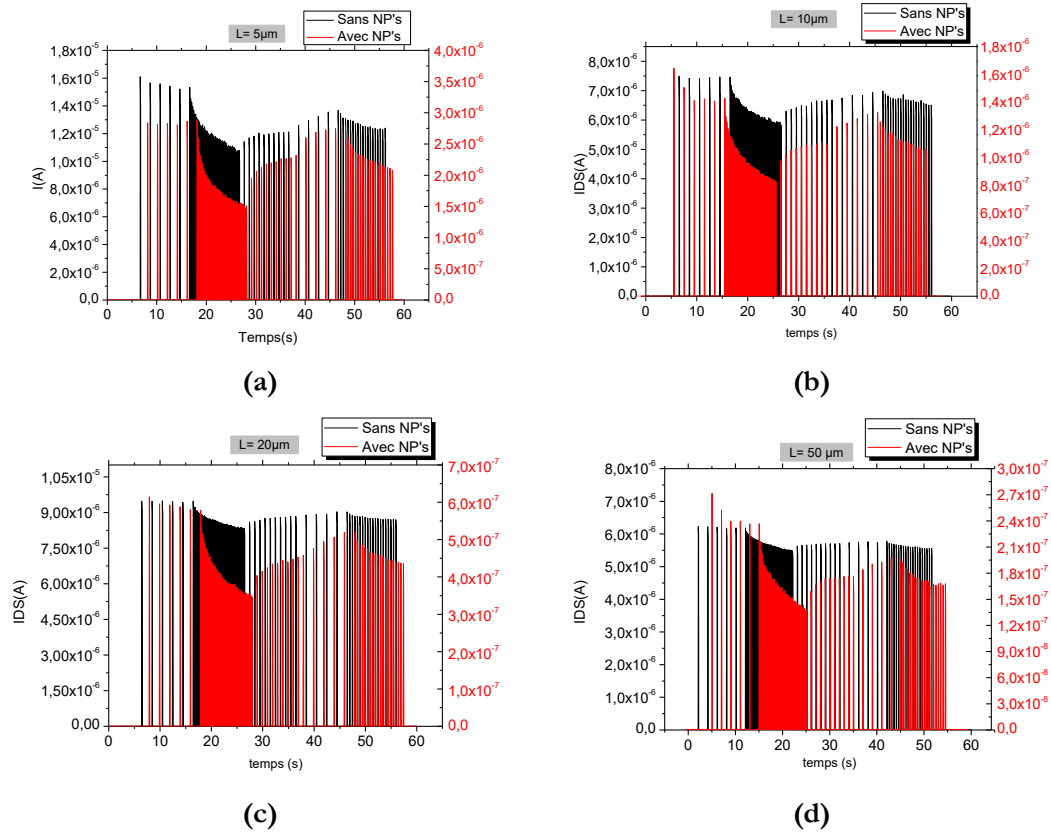


Figure IV. 14 Réponse électrique (courant de drain) du NOMFET à des séquences d'impulsions de différentes fréquences, pour différentes largeurs de canaux (a) $L=5\mu\text{m}$ (b) $L=10\mu\text{m}$ (c) $L=20\mu\text{m}$ (d) $L=50\mu\text{m}$ (tension de programmation $V_p=40\text{V}$) @ (0.5Hz ; 5Hz ; 1Hz ; 0.5Hz ; 2Hz).

En effet, le courant de sortie (ou de manière équivalente la conductance du composant NOMFET) montre un comportement dépressif (diminution du courant avec le nombre d'impulsions appliquées) et ceci pour des fréquences élevées et un comportement facilitateur (augmentation du courant) pour les plus basses fréquences, ce qui est similaire au changement des poids synaptiques (transmission du signal à travers la synapse) d'une synapse biologique. Cet effet est beaucoup plus prononcé pour les composants contenant des nanoparticules d'or.

Dans le but de mettre en évidence l'effet de la variation de la longueur du canal, on a testé différents échantillons pour différentes largeurs de canaux de type N. Pour une même polarisation de pulse $V_{DS}=V_{GS}=40\text{V}$, on a mesuré $I_{DS}=f(t)$ pour différentes longueurs du canal ($L=5\mu\text{m}$; $L=10\mu\text{m}$; $L=20\mu\text{m}$ et $L=50\mu\text{m}$). On remarque que plus la largeur du canal augmente plus l'effet de plasticité à court terme s'intensifie (figure IV.17.b), ce qui est évident du fait que le nombre de nanoparticules d'or augmente ainsi que les charges (électrons) piégées qui vont jouer le rôle des neurotransmetteurs. On constate aussi que le niveau du courant diminue dans le cas des grandes largeurs de canaux ou l'augmentation de la densité des NP's d'or influe directement sur le nombre de charges au niveau du canal (figure IV.17.b).

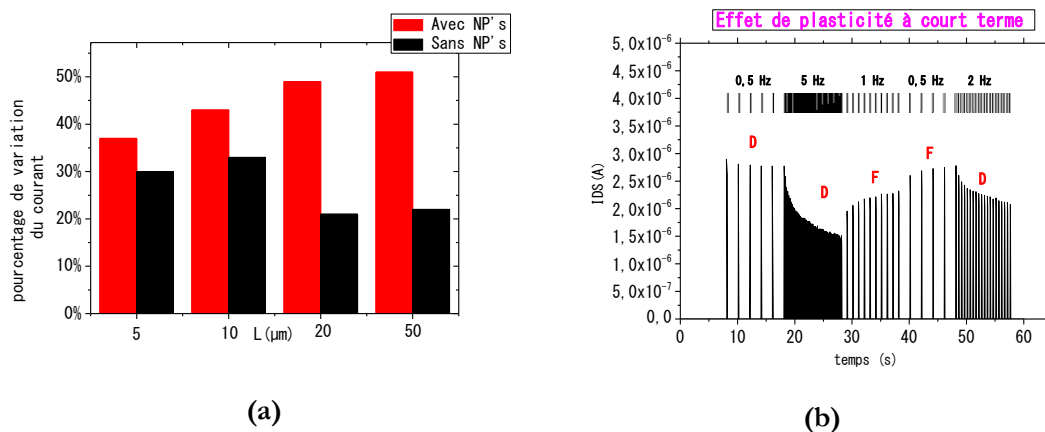


Figure IV. 15 a) Statistiques de la variation du comportement dépressif pour des dispositifs avec et sans nanoparticules d'or b) Réponse électrique (courant de drain) du NOMFET à des séquences d'impulsions de différentes fréquences pour $L=5\mu\text{m}$.

La **figure IV.17.b** montre la dépendance du courant de sortie des différentes fréquences du train de pulses appliqué. Dans un premier temps, on a une trame d'impulsions nulles ce qui se traduit par un courant de sortie nul. Pour un espacement temporel important (2s), on a un comportement dépressif mais avec une faible amplitude. On constate que le temps de décharge entre deux valeurs de courant de sortie consécutives est important. Dans le cas de faibles espacements temporels (200ms) et (500ms) c.-à-d. pour des fréquences relativement grandes, on remarque qu'on a un comportement dépressif avec des amplitudes différentes. Le temps de décharge des électrons entre deux valeurs de courant de sortie consécutif est très faible. En effet, les charges induites par une impulsion compensent complètement la relaxation des charges issues de la programmation du dispositif.

Maintenant, dans le cas d'un faible espacement temporel (1s) c.-à-d. pour une fréquence de « 1Hz » qui est plus faible par rapport à la gamme précédente. On remarque qu'on a un comportement facilitateur. Malgré que la deuxième et la cinquième trame présentent la même fréquence (0.5 Hz) on n'a pas le même comportement, ceci est dû au fait que le comportement synaptique dépend de l'historique de la fréquence de la trame précédente. Ainsi, suivant la fréquence du créneau de la tension appliquée, on peut observer une cinétique croissante ou décroissante du courant mesuré.

L'intensité du flux transmis à un instant t dépend principalement de la quantité de neurotransmetteurs disponibles à cet instant dans la synapse. Ce qui nous ramène à dire, qu'il lui faut un certain temps τ_d pour reformer sa population initiale après une décharge. La réponse de la synapse à un train de pulse va donc dépendre de l'intervalle T entre deux pulses :

- Si $T < \tau_d$, après chaque pulse, la synapse n'a pas le temps de reconstituer le nombre de neurotransmetteurs avant l'arrivée du deuxième pulse. La population de neurotransmetteurs va donc décroître ainsi que l'amplitude du signal transmis : on dit que la synapse a un comportement dépressif.
- Si $T > \tau_d$, le nombre de neurotransmetteurs va augmenter entre chaque pulse et le signal sera de plus en plus intense : on dit alors que la synapse a un comportement facilitateur.

- *Modèle Itératif*

Pour mieux comprendre ce comportement, on se base sur l'expression du courant I d'une impulsion électrique au niveau du neurone postsynaptique, développée par **Varela et al** [8] :

$$I = \tilde{I} F_1 \dots F_n D_1 \dots D_m \quad (\text{IV.1})$$

Les termes F et D sont attribués aux différents mécanismes de facilitation et de dépression. A chaque impulsion incidente les termes facilitateurs sont augmentés d'une valeur $F_n > 1$ puis décroissent exponentiellement vers 1 avec une constante de temps τ_{Fi} , A chaque impulsion incidente les termes de dépressions sont multipliés par des termes $D_m < 1$ puis relaxe exponentiellement vers 1 avec des constantes de temps τ_{Di} . \tilde{I} est l'intensité intrinsèque du signal délivrée par la synapse (l'intensité du premier signal après une longue période de repos).

A chaque impulsion arrivant à l'entrée, la sortie est calculée en combinant le facteur D de dépression et la quantité de charges récupérée entre deux impulsions successives. Ce modèle quantitatif a montré un bon accord avec le comportement de la synapse biologique [8]. En adaptant la théorie de la percolation de **Vissenberg** et **matters** [9] pour les transistors à couches minces organiques, on peut exprimer le courant I_{DS} par :

$$I_{DS} = G V_{DS} \text{ avec } G = A_0 e^{\beta \epsilon_F} e^{-\beta \Delta} \text{ et } \beta = \frac{1}{k_B T} \theta \quad (\text{IV.2})$$

Où G est la conductance de canal, θ est la température, A_0 est un paramètre dépendant de la température, ϵ_F est l'énergie de Fermi fixée par la tension de la grille et Δ est la variation de l'énergie de Fermi induite par les NP's chargées. Le terme $e^{-\beta \Delta}$ décrit les interactions de répulsions électrostatiques entre les électrons piégés dans les NP's et ceux dans le N2200.

Par analogie avec les synapses biologiques, les électrons jouent le rôle des neurotransmetteurs, ils modifient le signal de sortie I_{DS} , en suivant le terme Δ : plus il y a d'électrons stockés dans les nanoparticules plus le courant sera réduit, plus la tension seuil se décale vers les tensions positives.

En se basant sur l'équation (IV.2) qui décrit le courant de sortie, on a adapté le modèle itératif de Varela et al.[8][10] pour simuler le comportement dynamique du NOMFET. Une impulsion induit des charges négatives dans les nanoparticules d'or, ce qui conduit à une réduction de la conductance au niveau du canal par un facteur multiplicatif $K < 1$. Entre chaque impulsion, les nanoparticules ont tendance à se décharger avec un temps t_d caractéristique. L'équation générale décrivant le modèle itératif est :

$$I_{n+1} = I_n K e^{-\frac{(T-P)}{t_d}} + I \left(1 - e^{-\frac{(T-P)}{t_d}} \right) K \quad (IV.3)$$

Avec I_{n+1} et I_n sont les courant à la fin des $(n+1)^{ème}$ et $n^{ème}$ impulsions appliquées au NOMFET, I est le courant intrinsèque du drain, soit le courant pour lequel les charges dans les NP's sont conservées dans la configuration d'équilibre (à savoir, après une longue période de repos, sans chargement), T est la période entre deux impulsions et P est la largeur des impulsions.

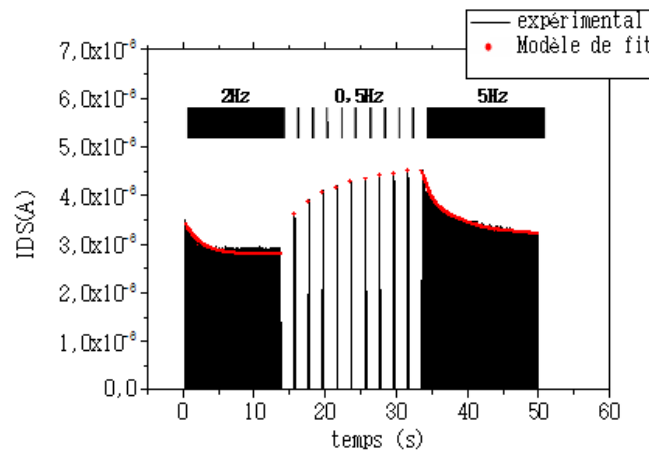


Figure IV. 16 Réponse électrique (courant de drain) du NOMFET à des séquences d'impulsions de différentes fréquences (2Hz ; 0.5Hz ; 5Hz) pour $L=5\mu m$, la courbe rouge correspond au modèle de calcul itératif et les lignes noires sont les mesures du courant de sortie.

Après ajustement des paramètres (I , K , t_d) on trouve que le modèle itératif est en bon accord avec les résultats expérimentaux pour des valeurs de I , K et t_d égales à $4,5 \cdot 10^{-6} A$, 0,99 et 3,8s respectivement (figure IV.15). En considérant le système au début d'une séquence particulière de période T ($T= 0,5$ s ou $F=2$ Hz **Figure IV.18**), où les nanoparticules d'or contiennent des charges.

Pour $T \ll t_d$, le premier terme de la fonction itérative, $I_n K e^{-\frac{(T-P)}{t_d}}$ est le plus important et la séquence d'impulsions présente un comportement dépressif ($I_{n+1} < I_n$). D'un autre côté, pour une plus grande période T ($T=2s$, $F=0.5$ Hz), le deuxième terme $I \left(1 - e^{-\frac{(T-P)}{t_d}} \right) K$ devient plus important et la trame d'impulsions présente un comportement facilitateur ($I_{n+1} > I_n$). Encore une fois, le comportement dépressif pour ($T=0.2s$ ou $F=5$ Hz) est bien reproduit par le modèle.

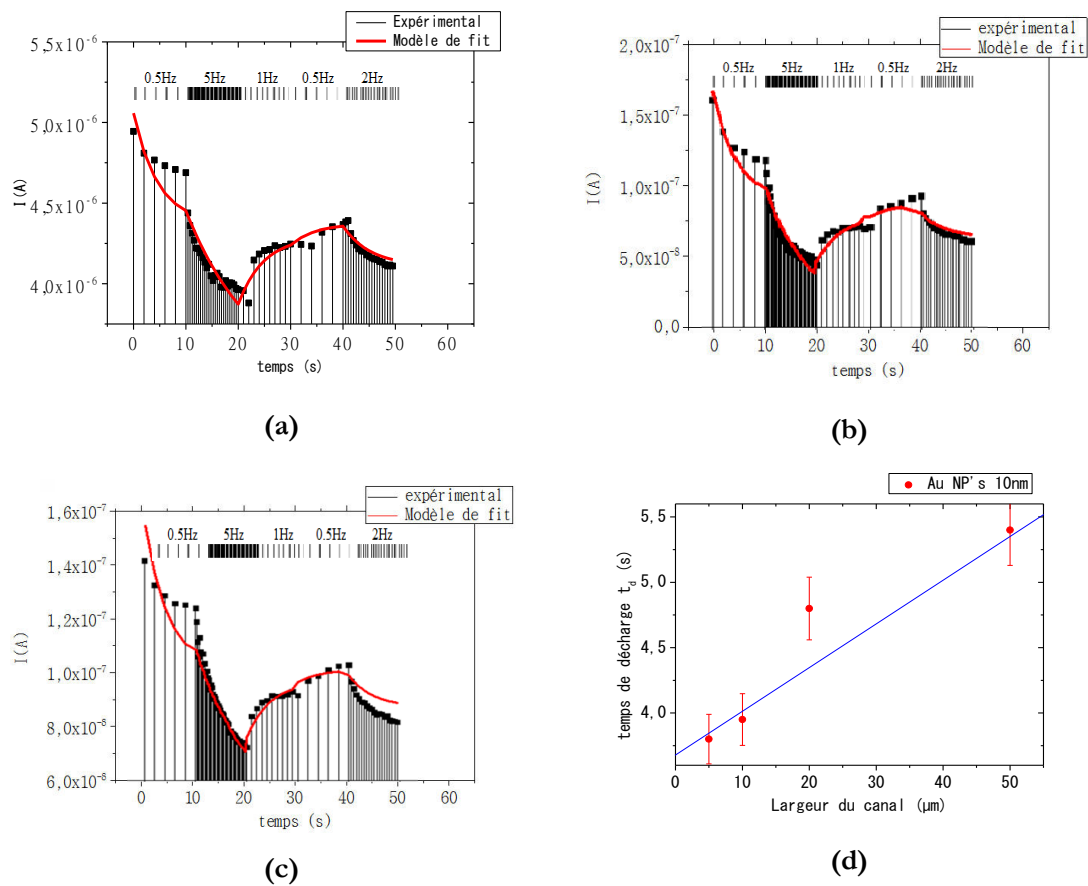


Figure IV. 17 Réponse électrique (courant de drain) du NOMFET à des séquences d'impulsions de différentes fréquences (0.5Hz ; 5Hz ; 1Hz ; 0.5Hz ; 2Hz) pour a) $L=10\mu m$ b) $L=20\mu m$, c) $L=50\mu m$. la courbe rouge correspond au modèle de calcul itératif et les lignes noires sont les mesures expérimentales. d) évolution du temps de décharge en fonction de la largeur du canal.

On a aussi ajusté le modèle itératif pour simuler le comportement de différents dispositifs NOMFET avec différentes largeurs de canaux (traits rouges dans les figures IV.19.a, b et c). Les paramètres ajustés \tilde{I} et K , et t_d , et qui sont respectivement donnés dans le tableau IV.1, montrent un accord entre le modèle et les résultats expérimentaux.

Tableau IV.1 Paramètres caractéristiques obtenus à partir du modèle de fit

	L=5μm	L=10μm	L=20μm	L=50μm
I (A)	2.03642E-6	4.38532E-6	1.0952E-7	1.1367E-7
K	0.90253	0.99043	0.98066	0.99267
t_d (s)	3.8 s	3.95 s	4.8 s	5.4s
W (μm)	0.1	0.1	0.1	0.1
I₀ (A)	3.5239E-6	5.1967E-7	1.94988E-7	1.586E-7

À partir de ces résultats, on peut constater que le temps de déchargement t_d est toujours dans le même ordre de grandeur pour les différents dispositifs étudiés, sa valeur peut être ajustée en modifiant la valeur de la largeur du canal L . En effet, la constante de temps de déchargement dépend principalement de la résistance du canal qui est fonction de L et de la capacité des nanoparticules qui est fonction du diamètre D , $C_{NP}=2\pi\epsilon D$, avec ϵ la constante diélectrique. La dépendance de la constante de déchargement est bien observée pour les différentes valeurs de L (plus L augmente plus la valeur de t_d aussi augmente **figure IV.19.d**). En revanche l'effet de la capacité totale qui est égale à NC_{NP} (N nombre de nanoparticules d'or), dépend de la densité des NP's d'or qui varie d'un dispositif à un autre, ce qui crée une difficulté pour trouver une relation entre le temps de déchargement et la capacité totale.

IV.3.3.3 Plasticité synaptique à modulation temporelle relative

Dans cette partie, on va focaliser notre étude sur la dépendance du poids synaptique en fonction du décalage temporel entre les potentiels d'action pré- et postsynaptiques. Cette forme de plasticité est appelée **plasticité synaptique à modulation temporelle relative (STDP** ou Spike-Timing-Dependent Plasticity). La **STDP** est un modèle d'apprentissage permettant l'émergence de dynamiques plus proches de celles mesurées en biologie sur la plasticité des synapses [11], c'est une forme temporelle asymétrique de l'apprentissage **Hebbien**. Elle se base généralement sur un apprentissage non supervisé.

Comme dans le système biologique, l'apprentissage dépend du décalage entre les potentiels d'action pré- et post-synaptiques. Le poids synaptique dépend donc de ce décalage qui est défini comme $\Delta t = t_{post} - t_{pre}$:

$$W_{ij}(t+1) = W_{ij}(t) + k / \Delta t \quad (IV.4)$$

La **figure IV.20.a** montre que lorsque le signal postsynaptique atteint la synapse avant le potentiel présynaptique (c-à-d $\Delta t = t_{post} - t_{pre} > 0$), la synapse montre une potentiation à long terme

(LTP) : la connexion entre les deux neurones augmente (augmentation du poids synaptique) en proportion inverse du temps qui sépare les deux signaux pré- et post-synaptique (plus le délai entre les deux signaux est court, plus la variation est importante). Inversement, si le potentiel d'action post-synaptique atteint la synapse après le potentiel d'action présynaptique (c-à-d $\Delta t = t_{\text{post}} - t_{\text{pre}} < 0$), le poids de la synapse subit une dépression à long terme (LTP) qui s'accroît en proportion inverse de Δt .

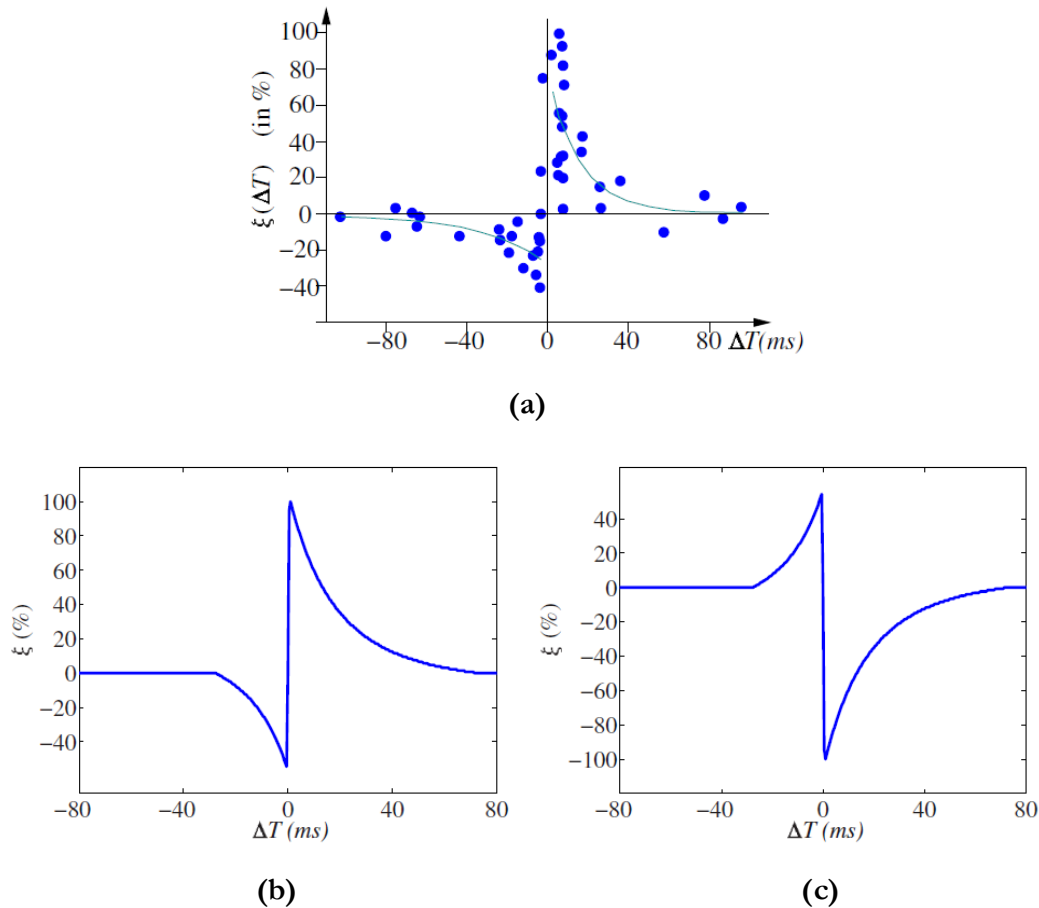


Figure IV. 18 a) Fonction STDP mesurée expérimentalement $\xi_i(\Delta T)$ sur des synapses biologiques [11] b) la fonction STDP idéale utilisée dans les modèles de calcul de L'apprentissage synaptique c) Fonction d'apprentissage Anti-STDP pour des synapses inhibitrices [12].

La découverte de l'aspect temporel du changement synaptique a mis en évidence la fonction de la plasticité synaptique, mais elle ne conclut pas le mécanisme de plasticité. En effet, d'autres formes de plasticité, à titre d'exemple *anti-Hebbiennes* (figure IV.20.c), ont été observées (Bell, 1997). Dans ce cas, l'efficacité synaptique change d'une façon globalement antagoniste à celle illustrée dans la figure IV.20.a et b. Zamarreño et al ont montré, en se basant sur des simulations, comment on peut changer de la STDP à l'anti-STDP en changeant les polarités des impulsions [13][12]. Il a été aussi montré que les paramètres de la plasticité tels que l'amplitude de changement et la fenêtre de dépression, dépendent de la localisation dendritique [14].

- *Protocole expérimental*

Expérimentalement, pour étudier les propriétés de plasticité à modulation temporelle relative, on procède avec la même dynamique de charge et de décharge pour moduler la quantité des électrons piégés dans les NP's lorsque deux impulsions sont appliquées, l'une à l'entrée et l'autre à la sortie du NOMFET, séparées par un intervalle de temps donné. Plus précisément, la **figure IV.14** montre les deux différentes formes des impulsions qui sont appliquées au NOMFET. Ces impulsions sont conçues de telle sorte que lorsqu'elles sont appliquées séparément, elles ne provoquent pas de variation significative de la conductivité. Cela signifie que le chargement et le déchargement des nanoparticules sont bien équilibrés entre les parties positives et négatives de l'impulsion.

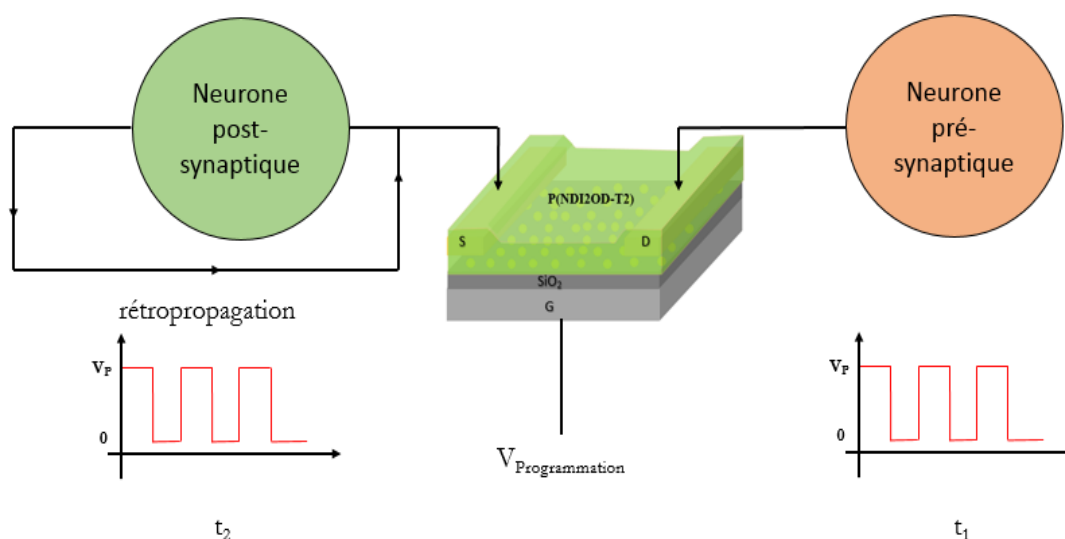


Figure IV. 19 L'impulsion appliquée au dispositif NOMFET est assimilée à une superposition d'un signal provenant d'un neurone présynaptique à l'instant t_1 et d'un signal rétropropagé d'un neurone post-synaptique à l'instant t_2 .

Pour faciliter les mesures sous pointes, l'impulsion post-synaptique (qui doit être appliquée à l'électrode source du dispositif), est inversée et appliquée à l'électrode présynaptique (drain). Ainsi, le signal (**Figure IV.15 (trait rouge)**) appliqué devient équivalent à l'application de l'impulsion présynaptique au niveau du drain et de l'impulsion post-synaptique au niveau de la source (comme un signal rétropropagé). On note que la forme du signal post-synaptique est légèrement différente de celle du signal présynaptique afin de tenir compte de l'asymétrie de la fonction de conductance g du composant.

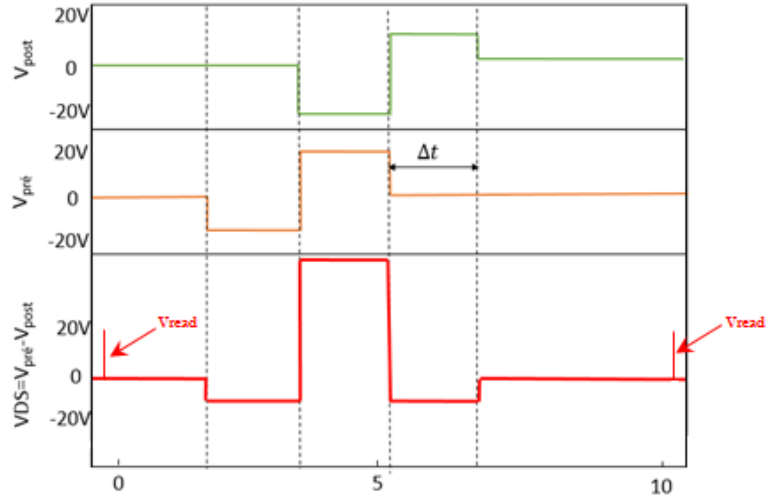


Figure IV. 20 Impulsions pré (en orangé) et post-synaptique (en vert) le potentiel effectif à travers le dispositif NOMFET est $V_{pré} - V_{post}$ ($\Delta t=2s$). Notez que l'impulsion post-synaptique est $V=-20$ V et $V+ = 20V$ pour tenir compte de l'asymétrie de la fonction mémristive g du NOMFET.

Dans la suite, on applique les signaux pré- et post-synaptiques avec un décalage de temps fixe Δt , ces impulsions ont une fréquence de 0,1 Hz. La conductivité du NOMFET est lue avec une impulsion courte (100ms) avant et après la fin de la séquence du pic pré/post-synaptique qui est d'une amplitude V_p et d'une durée de 1s. La superposition des impulsions pré et post-synaptiques conduit à une tension efficace à travers le dispositif NOMFET dans lequel les contributions positives et négatives ne sont plus égales. Cette contribution permet reproduire le principe de base de la STDP.

- *Résultats et discussions*

On sait que le comportement STP (plasticité à court terme) est obtenu en exploitant respectivement, le chargement (lors de l'application d'une impulsion à la borne d'entrée) et le déchargement des nanoparticules d'or (entre deux impulsions successives à la borne d'entrée). Le NOMFET est un pseudo composant à deux contacts (Drain lié à Grille « contact d'entrée» et la Source « contact de sortie », selon la formulation proposée par Chua [15] le courant drain-source est donné par :

$$I_{DS}(t) = G(Q_{NP}(t), V_{DS}(t), t) V_{DS}(t) \quad (IV.5)$$

$$\dot{Q}_{NP}(t) = g(Q_{NP}(t), V_{DS}(t), t) \quad (IV.6)$$

Où G est la conductance du dispositif qui inclut l'effet de champ, $V_{DS}(t)$ est le signal appliqué avec une forme variable en fonction du temps, et $Q_{NP}(t)$ les charges piégées dans les

nanoparticules d'or. $Q_{NP}(t)$ est un terme significatif pour le comportement mémristif du NOMFET et la dérivée première de $Q_{NP}(t)$ représente la fonction de conductance g .

Pour caractériser le comportement mémristif du NOMFET, on mesure le changement de Q_{NP} en appliquant un pulse V_{DS} avec une amplitude V_P avec une durée de 10 s (**figure IV.21.a**). La valeur de 10s est fixée pour maximiser l'effet des charges dans les nanoparticules (temps supérieur au temps de chargement et de déchargement qui est de 2-3s). Les courants de sortie avant et après l'application du pulse ($I_{initial}$, I_{after}) sont mesurés par des pulses de lecture d'une durée de 100ms, ce temps est assez court pour ne pas modifier les états de charge et de décharge des nanoparticules.

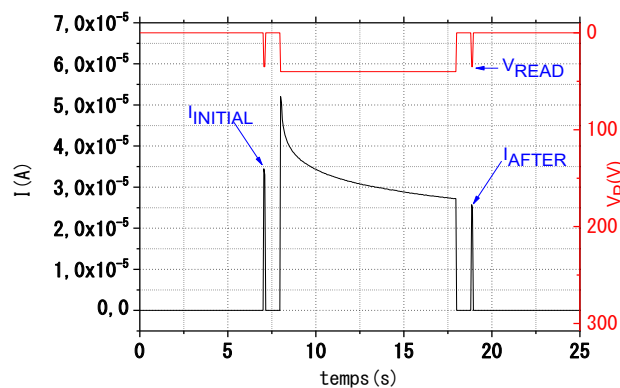


Figure IV. 21 Mesure d'une seule impulsion utilisée pour caractériser le dispositif NOMFET comme un dispositif mémristif.

Donc l'étude des phénomènes de chargement et de déchargement des électrons revient à étudier l'évolution de la fonction de conductance g ($\Delta I/I$) en fonction du décalage pré et post-synaptique $t_{post}-t_{pré}$. Le rapport $(I_{After} - I_{Initial}) / I_{initial}$ est proportionnel à $\delta Q_{NP} = Q_{NP}^{After} - Q_{NP}^{Initial}$.

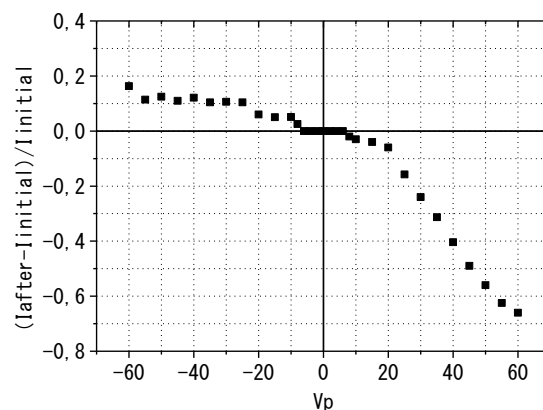


Figure IV. 22 Variation relative du courant en fonction de l'amplitude de la tension VP appliquée.

La fonction conductance est donc une fonction memristive qui décrit comment $Q_{NP}(t)$ est mise à jour en fonction des états internes ainsi que la tension et le temps t . Cette fonction présente

3 régions (**figure IV.21.b**), chacune est caractérisée par un changement conductance. Pour des polarisations positives, les nanoparticules sont chargées par des électrons. La répulsion coulombienne entre les charges négatives et le semiconducteur organique diminue la densité des électrons dans le canal de conduction. Ce qui conduit à une diminution de la conductivité du composant. Pour des tensions intermédiaires, l'effet des tensions d'entrée sur l'état de charge des nanoparticules est nul, en revanche, pour des tensions négatives, les électrons sont déchargés des nanoparticules conduisant à un effet inverse ce qui explique l'augmentation de la conductivité. La non-linéarité de la fonction g est très intéressante pour l'implémentation de l'effet STP et STDP.

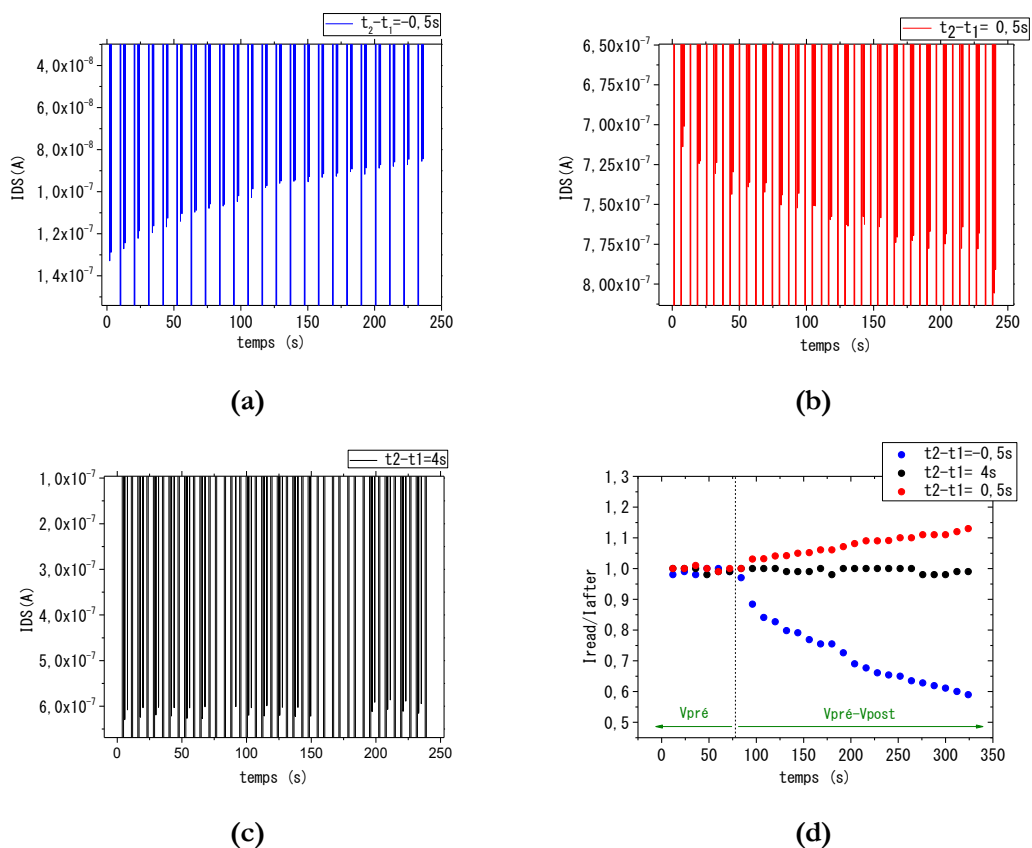


Figure IV. 23 Mesure du STDP : Impulsions pré- et post-synaptiques sont appliquées pour a) $\Delta t = -0.5s$ b) $\Delta t = 0.5s$ c) $\Delta t = 4s$ d) illustration des mesures STDP, à gauche 7 impulsions présynaptiques sont appliquées seules à 0,1 Hz, afin de vérifier que la conductivité ne soit pas modifiée, à droite 21 impulsions pré- et post-synaptiques appliquées simultanément.

Les mêmes mesures sont appliquées au dispositif NOMFET mais pour plusieurs séquences successives d'impulsions carrés. Les **figures IV.23.a, b et c** montrent l'évolution de la conduction suite à l'application de ces impulsions pour différents décalages temporels post- et présynaptiques.

Il faut bien noter que lorsque le neurone présynaptique est activé tout seul, le poids de la synapse n'est pas modifié et la conductivité du NOMFET reste dans son état initial (**figure IV.23.d** (mention « $V_{pré}$ »)).

En revanche, lorsqu'une impulsion présynaptique est corrélée avec une impulsion post-synaptique, la conductivité du NOMFET augmente (« $V_{\text{pré}}-V_{\text{post}}$ », $\Delta T = -0.5\text{s}$) en raison d'une contribution la plus importante de la partie négative de la tension efficace à travers le NOMFET (dans ce cas les nanoparticules d'or sont progressivement déchargées). Le poids synaptique est renforcé. D'un autre côté, lorsque les impulsions des neurones post et présynaptique sont appliquées avec un décalage $\Delta T = (0.5\text{s})$, la conductivité diminue, la contribution de la partie potentiellement positive domine, et dans ce cas, les nanoparticules sont progressivement chargées. Le poids synaptique subit une dépression.

La courbe d'apprentissage STDP est obtenue en traçant les mêmes données $\Delta I/I$, mais maintenant en fonction de Δt (**figure IV.24**) pour une séquence de 16 impulsions carrées successives.

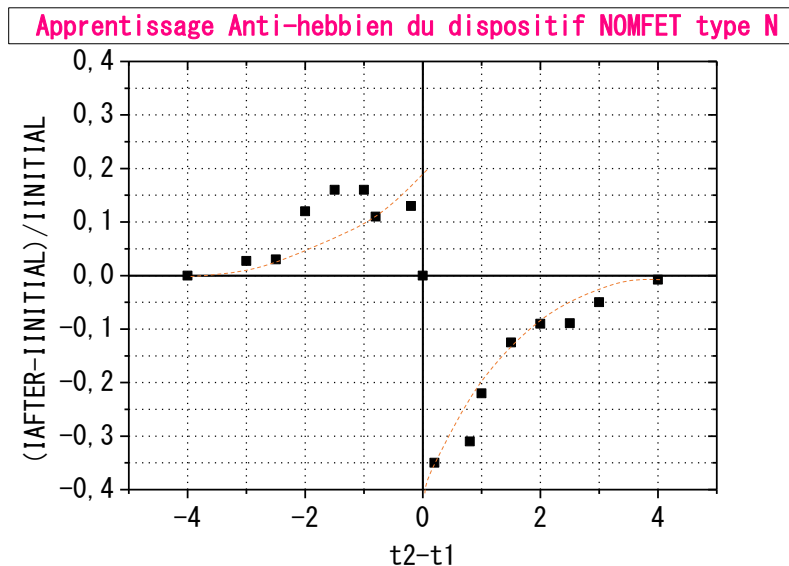


Figure IV. 24 Variation relative du courant pour différentes valeurs de Δt : fonction STDP obtenue avec des impulsions carrées. Les points noirs correspondent aux mesures expérimentales $(I_{\text{AFTER}} - I_{\text{INITIAL}}) / I_{\text{INITIAL}}$.

Les résultats de la **Figure IV.24** obtenus en appliquant une série d'impulsions rectangulaires montrent une fonction d'apprentissage anti-STDP dont la forme de la fenêtre peut être modulée en changeant la forme des impulsions. Nos résultats montrent un bon accord avec le comportement prévu par Linares-Barranco pour un dispositif memristif [16][13]. Il faut bien noter que le comportement anti-STDP a été obtenu en appliquant les mêmes polarisations d'impulsion utilisées pour le dispositif NOMFET de type P (à base de pentacène) [4]. L'exploitation du transport des électrons au lieu des trous a conduit à une forme d'apprentissage caractéristique d'une synapse inhibitrice.

IV.4. Application mémoire non-volatile

Après s'être intéressé aux matériaux organiques et principalement à l'utilisation du N2200 dans des dispositifs mémoires volatiles de type NOMFET, avec la possibilité de les utiliser dans des applications neuromorphiques pour mimer le fonctionnement d'une synapse biologique, on s'intéressera par la suite, à la réalisation et la caractérisation de mémoires non-volatiles à base de transistors.

Plusieurs types de mémoires Flash organiques ont été reportées dans la littérature. Dans ces dispositifs, les grilles flottantes assurant le stockage de l'information, peuvent être soit des couches continues ou bien des nanostructures réalisées avec différentes technologies. La majorité des dispositifs mémoires organiques de type Flash cités en littérature sont à base de semiconducteurs organiques de type P, en revanche peu de mémoires à base de semiconducteurs de type N sont signalées. Ceci est dû principalement l'instabilité des matériaux de type N. On propose de réaliser par la suite des mémoires de type Flash à simple et à double grille flottante à base de semiconducteur de type N.

IV.4.1 Processus de fabrication

Dans cette partie, on présentera les procédés de fabrication de deux types de dispositifs mémoires (**figure IV.25**):

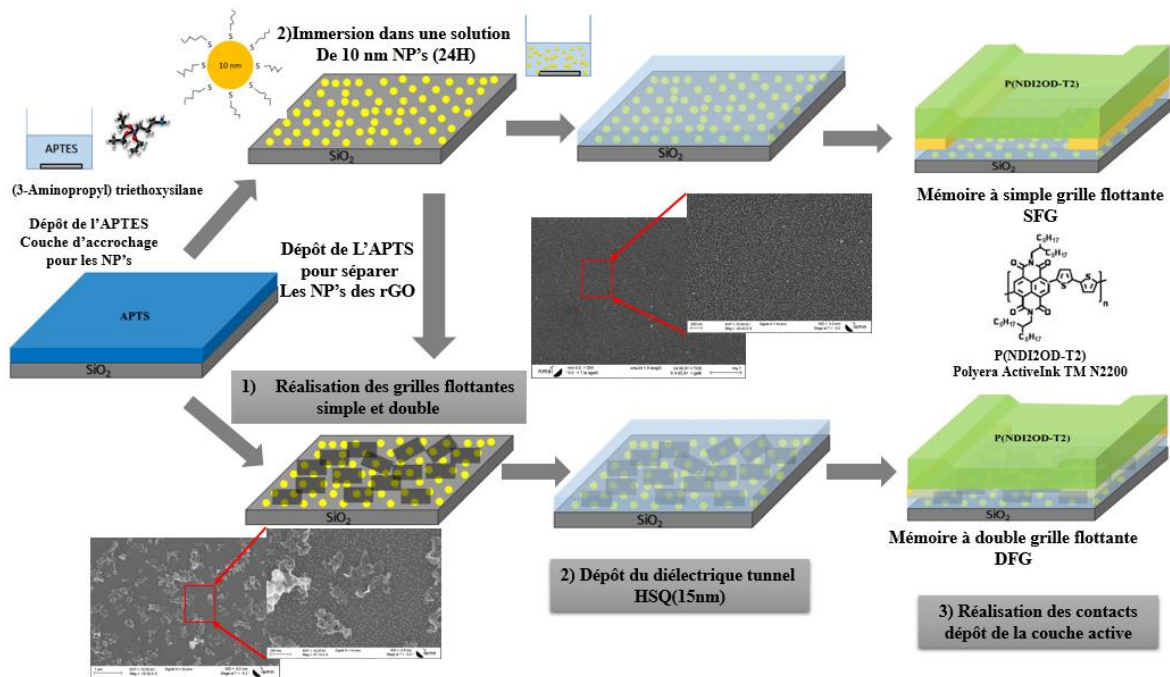


Figure IV. 25 Processus de fabrication des dispositifs mémoires organiques SFG et DFG.

-
- La mémoire à simple grille flottante (Single Floating Gate SFG), avec des nanoparticules d'or jouant le rôle du matériau de stockage.
 - La mémoire à double grille flottante (Double Floating Gate DFG), en utilisant structure hybride composée d'un tapis de nanoparticules d'or et de monofeuillets d'oxyde de graphène réduit (rGO).

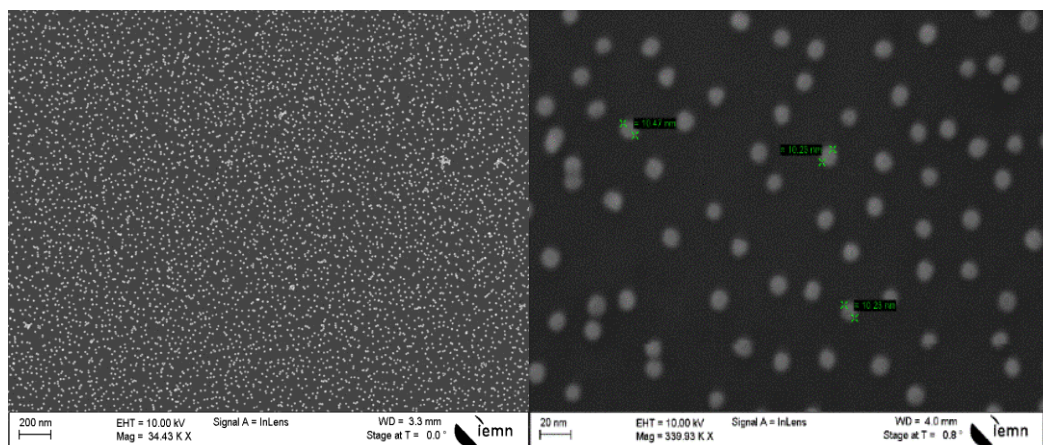
Les dispositifs sont fabriqués sur un substrat en silicium de type N fortement dopé, recouvert d'un dioxyde de silicium d'une épaisseur de 200 nm, qui va nous servir de diélectrique de blocage. Dans une première étape, les échantillons sont d'abord dégraissés et nettoyés par deux bains successifs avec de l'acétone et de l'isopropanol sous ultrason pendant 10 min chacun et séché par la suite par un jet d'azote. Le processus de nettoyage est complété par un traitement UV ozone pendant 15 min. L'échantillon est transféré par la suite dans une solution de piranha (H_2SO_4 / H_2O , 2: 1 V) pour une durée de 15 minutes.

IV.4.1.1 Réalisation des grilles flottantes

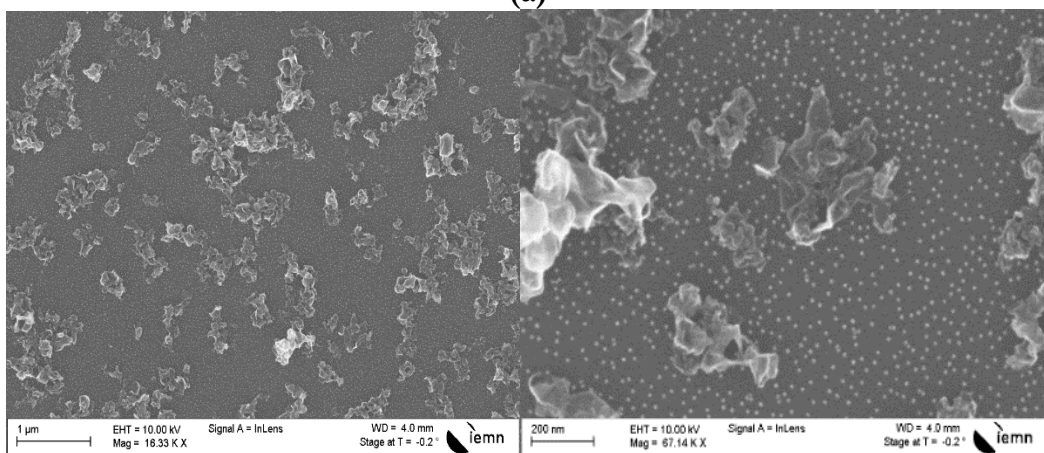
Les substrats sont ensuite immergés dans une solution de (3-aminopropyl) triméthoxysilane (**APTS**) formant une monocouche auto-assemblée (**SAM**) chargée positivement (NH_3^+). Cette SAM va faire office de couche d'accrochage pour les nanoparticules d'or. Les échantillons sont par la suite plongés dans une solution de nanoparticules d'or modifiées par des molécules de citrate chargées négativement pour fabriquer la première grille flottante ou ce qu'on va appeler la grille flottante inférieure.

Pour les mémoires DFG, une autre monocouche auto-assemblée d'APTS est formée au-dessus de la monocouche de NP's d'or. Cette étape est suivie par le dépôt des monofeuillets d'oxyde de graphène réduit (rGO) qui vont former la seconde grille flottante ou la grille flottante supérieure. Il s'agit de dépôts multiples de gouttes « drop casting » (cinq reprises), afin d'obtenir une quantité suffisante couvrant la surface de l'échantillon, suivie par un recuit à 100 °C pendant 5 min pour éliminer les traces de solvants.

La solution rGO est une solution commerciale de concentration 1mg/mL, contenant des monofeuillets de graphène dispersés dans de l'éthanol avec des dimensions latérale de (150-3000 nm). Ces monofeuillets sont utilisés comme des centres de rétention supplémentaires pour le piégeage de charges [17]. Il faut bien noter que la deuxième couche d'APTS a été employée pour favoriser l'adsorption des monofeuillets de graphène au-dessus des nanoparticules d'or.



(a)



(b)

Figure IV. 26 a) Image MEB de la monocouche de nanoparticules d'or auto-assemblées de diamètre de 10 nm avec une densité d'environ $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. b) Image MEB des monofeuillets d'oxyde de graphène réduit rGO adsorbés sur la monocouche de NP's Au. La couverture du RGO est d'environ 25-45%.

La **figure IV.26 a** montre l'image au microscope électronique à balayage (**MEB**) du tapis de NP's Au. Les nanoparticules adsorbées sont de taille uniforme avec très peu d'agrégats observés, en raison de la répulsion électrostatique entre les particules. La densité de nanoparticules calculée est d'environ $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Cette densité a été obtenue après immersion du substrat dans une solution de NP's Au colloïdales pendant 24 H, ce qui est adéquat pour avoir un effet mémoire. La distance moyenne entre les nanoparticules est supérieure à 5 nm ce qui limite aussi tout écoulement latéral des charges. Pour la mémoire à double grille flottante, la **figure IV.26.b** montre l'image MEB des monofeuillets de graphène (rGO) déposés au-dessus de la monocouche de NP's Au sous deux échelles d'agrandissement. Les monofeuillets de graphène montrent une couverture de surface maximale de ($\approx 45\%$). Ce taux de couverture peut être amélioré en augmentant le nombre des reprises de dépôt [18].

IV.4.1.2 Dépôt de la couche diélectrique tunnel

Une couche de 15 nm d'hydrogénosilésquioxane (HSQ) est par la suite déposée à la tournette et mise sous recuit à 90°C pendant 30 min pour former le diélectrique tunnel. L'utilisation de la HSQ comme diélectrique tunnel est principalement liée au choix d'un processus de dépôt en solution. Il est possible de réduire l'épaisseur du diélectrique tunnel afin de conserver un bon contrôle électrostatique du canal et d'éviter les effets de canaux courts, or il a été démontré qu'au-dessous de 6 nm, le courant de fuite à travers cet oxyde est très important pour permettre le maintien de la charge plus longtemps et peut conduire à sa dégradation lors des cycles d'écriture et d'effacement.

IV.4.1.3 Dépôt des contacts et de la couche active

Après la construction de l'oxyde tunnel, des électrodes source et drain en Titane/or (30/300nm) ont été thermiquement évaporées au-dessus de ces empilements. Pour améliorer les performances du dispositif, la surface du diélectrique a été traitée avec une monocouche auto-assemblée d'octadecyltrichlorosilane (OTS). Enfin, un film semiconducteur de type N de N2200 a été déposé à la tournette. La concentration de la solution est de 10 mg/ml dans un mélange de chloroforme et de dichlorobenzène, on a gardé les mêmes conditions de dépôt utilisées pour les dispositifs transistors et NOMFET.

IV.4.2 Caractérisations électriques des dispositifs mémoires

IV.4.2.1 Protocole expérimental

Les mesures électriques menées sur les dispositifs mémoires ont montré que les acquisitions expérimentales sur un seul dispositif induisent des piègeages de charges sur l'ensemble des dispositifs voisins. Pour s'assurer qu'on a les mêmes conditions de mesures, on relie les électrodes de chaque composant à la masse pendant 40 s avant d'effectuer les acquisitions. Ceci va nous permettre d'évacuer les charges piégées et de retourner au même état initial avant les mesures. On a procédé à l'acquisition de ces caractéristiques électriques :

- Courant drain-source I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} appliquée, avec un balayage dans les deux sens allant de $\pm 30V$ à $\pm 100V$ à une tension $V_{DS}=40V$.
- Courbes des processus d'écriture/effacement, en appliquant respectivement une tension $V_{GS}=-70V$ et $V_{GS}=+70V$ pour 1s à une tension $V_{DS}=40V$.

- Courbes de rétention des mémoires à l'état ON et à l'état OFF après l'application de $-70V$ et de $+70V$ respectivement pour la phase de programmation et d'effacement. Les courants de l'état ON et OFF ont été mesurés avec un intervalle de lecture de 1s à $V_{DS}=30V$ et $V_{GS}=0V$.
- Les propriétés d'endurance des dispositifs de mémoire en mesurant la tension V_{th} sur plusieurs cycles de programmation et d'effacement avec des impulsions de polarisation continue de $+70/-70V$ pour une durée de 1s chacune.

Les mesures ont été effectuées sur un panel de (8×4 transistors linéaires), (4×6 transistors interdigités) pour chaque type de dispositif mémoire, soit un totale de 56 transistors pour chaque échantillons, avec des longueurs de canal différentes allant de $L = 5 \mu m$ à $L=50 \mu m$.

IV.4.2.2 Caractéristiques mémoires

La figure IV.27 montre les caractéristiques électriques de mémoire de nos dispositifs SFG et DFG.

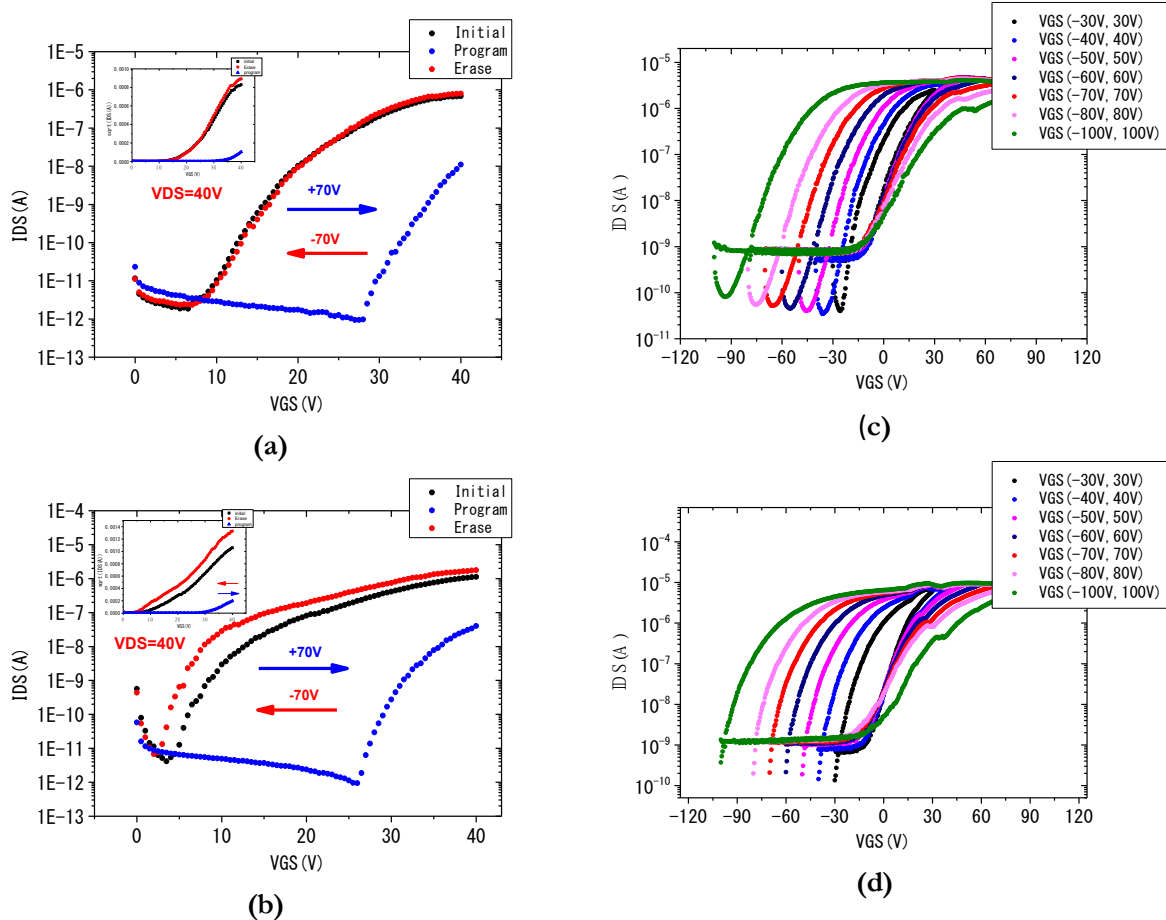


Figure IV. 27 Fenêtre de polarisation hystérésis et de mémoire, obtenue à $V_{DS} = 40 V$ avec un balayage V_{GS} allant de $\pm 30 V \pm 100 V$ pour: a) dispositifs à simple grille flottante SFG b) dispositifs à double grilles flottantes DFG. Résultats des opérations d'écriture/effacement à $V_{DS} = 40 V$, @ $V_{GS}=-70 V$ et $+70 V$ respectivement pour les processus d'écriture et d'effacement pour : c) les dispositifs SFG (d) les dispositifs DFG.

Pour un dispositif mémoire à une seule grille flottante, lors d'une impulsion positive appliquée à la grille, les électrons sont injectés à partir de l'électrode à travers le semiconducteur organique P (NDI2OD-T2) et ensuite piégés dans les nanoparticules. Ceci provoque une zone d'appauvrissement à l'intérieur du canal, et résulte d'un courant plus faible, ainsi qu'un décalage de la tension de seuil vers la droite par rapport à la courbe initiale (**Figure IV.26.a**). En revanche, après l'application d'une tension négative à l'électrode de grille de commande, les électrons stockés dans les NP's Au sont éjectés de ces dernières vers la couche active P (NDI2OD-T2), résultant en un décalage de la tension seuil V_{th} vers les tensions négatives (côté gauche). Par conséquent, la mémoire a tendance à revenir à l'état initial. Le nombre d'électrons ΔQ stockés dans les nanoparticules [18][19], peut être estimé à partir de l'équation:

$$\Delta Q = C_{ox} \times \Delta V_{TH} \quad (IV.7)$$

Où C_{ox} et ΔV_{th} représente respectivement, la capacité d'oxyde de grille et la variation de la tension de seuil. C_{ox} , et ΔV_{th} sont respectivement égales à $1,72 \cdot 10^{-8}$ F/cm² et 15 V (**figure IV.26.c**), pour des tensions de programmation et l'effacement de 70 V et de -70 V avec un temps d'impulsion de 5 s étant appliquées à la grille. Cela correspond à une densité de charge de $1.6 \cdot 10^{12}$ NP's/cm².

Dans le cas d'un dispositif DFG (**figure IV.26.b**), les tensions seuil après l'opération de programmation et d'effacement, sont respectivement égales à 5 V et 28 V, ce qui aboutit à une fenêtre mémoire d'environ 23 V à peu près une fois et demie celle du dispositif SFG et ce qui correspond à une densité de charge de $2.4 \cdot 10^{12}$ NP's/cm².

Les **figures IV.26.c** et **d** montrent les caractéristiques de transfert des deux dispositifs mémoires avec un balayage dans les deux sens allant de $\pm 30V$ à $\pm 100V$ à une tension $V_{DS}=40V$. En comparant ces caractéristiques on trouve que la mémoire SFG, présente une fenêtre de mémorisation étroite comparée à celle du dispositif DFG.

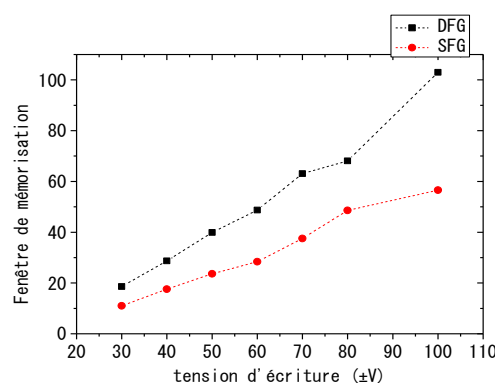


Figure IV. 28 Variation de la fenêtre de mémorisation pour différentes tensions de programmation.

En effet, cette fenêtre augmente d'une quantité proportionnelle à la tension V_{GS} appliquée, mais cette augmentation atteint un maximum de 56 V pour les mémoires SFG et 103 V pour les mémoires DFG et ceci après l'application d'une tension V_{GS} égale à ± 100 V. Ces larges boucles d'hystérésis révèlent que les caractéristiques des mémoires, dans le cas des mémoires à double grilles flottantes, peuvent être expliquées par la présence de charges supplémentaires piégées dans les monofeuillets de graphène.

L'étude statistique présentée dans les **figure IV.29.a et b** met en évidence l'amélioration des caractéristiques mémoires dans le cas des dispositifs à double grille flottante.

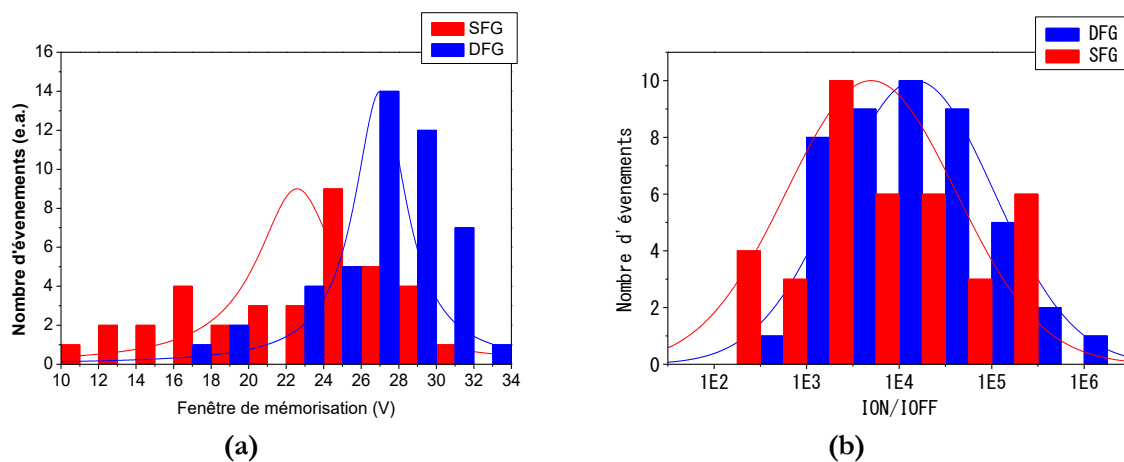


Figure IV. 29 Statistique de a) la fenêtre de mémorisation et b) rapport I_{ON}/I_{OFF} à une tension $V_{DS} = 40$ V.

En prenant en compte les dispositifs de mémoires fonctionnels, les valeurs moyennes respectives de la fenêtre de mémorisation ainsi que du rapport ON/OFF sont $\approx 28V (\pm 6 V)$ et $\approx 10^4$ pour les dispositifs DFG, et $\approx 24V (\pm 6 V)$ et $\approx 10^3$ pour les dispositifs SFG. Par conséquent, on vient de réaliser plus de 90.74% de dispositifs fonctionnels. Ces résultats pourraient être expliqués par le fait que les monofeuillets de rGO agissent en tant que couche tampon pour diminuer ainsi la rugosité de surface de la couche de charge de piégeage de NP's Au ainsi que la probabilité que ces dernières perturbent la couche active, par conséquent, on observe une amélioration du comportement électrique dans les dispositifs de mémoires DFG. Il faut bien noter que la disparité des données de mesures peut provenir de la non homogénéité des monofeuillets de graphène rGO, qui présentent des tailles différentes ainsi qu'un taux de couverture variable.

On a également mesuré les performances de nos mémoires en termes d'endurance tout en maintenant les états de programmation/effacement à des cycles répétés (**figure IV.30.a et b**).

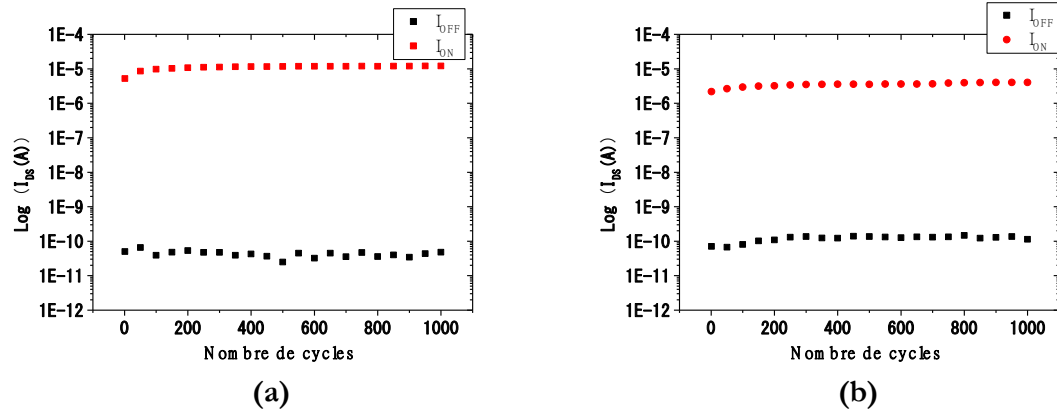


Figure IV. 30 Caractéristiques d'endurance des dispositifs mémoires organiques a) DFG, b) SFG, mesurées en appliquant des cycles d'écriture/effacement.

Les structures SFG et DFG ne montrent pas de dégradation après 10^3 cycles d'écriture et d'effacement. En revanche, les dispositifs DFG montrent des caractéristiques de stockage de charge très stables ainsi qu'un temps de rétention plus élevé comparé à celui des dispositifs SFG.

Les **Figures IV.31.a et b** montrent les caractéristiques de rétention des deux types de dispositifs de mémoire. Comparés aux mémoires SFG les dispositifs DFG montrent la meilleure conservation des données ($>10^8$ s).

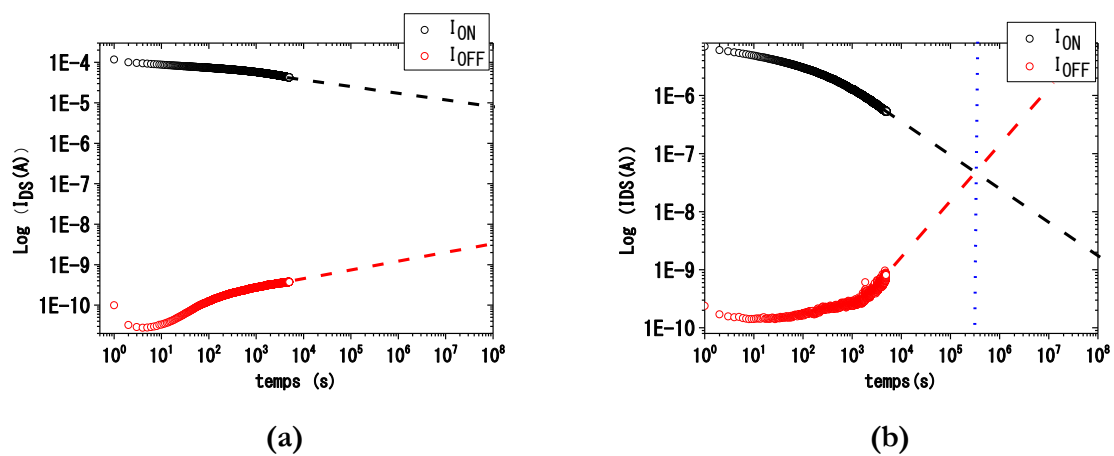


Figure IV. 31 Caractéristiques de rétention de mémoire à l'état ON (cercles noirs) et l'état OFF (cercles rouges) des dispositifs de mémoires organiques c) SFG d) DFG. Les courants pour les états ON et OFF ont été mesurés sur un intervalle de temps de 1 s à une tension $V_{DS} = 40$ V.

Les valeurs de tension de commande sont élevées, néanmoins elles sont du même ordre de grandeur que celles signalées dans d'autres travaux [20][21]. Ces tensions élevées sont dues au fait que les épaisseurs du diélectrique de blocage sont très importantes (200 nm).

La capacité de stockage de nos mémoires organique DFG, est mieux que celle récemment rapportée pour les dispositifs mémoires basés sur les semi-conducteurs de type N avec une configuration BG / TC (voir tableau IV.2).

Tableau IV.2 tableau comparatif des différentes mémoires de type FLASH

Réf	Structure	ΔV_{th} @ $V_p = \pm 70V$	I_{ON}/I_{OFF}	Rétention	Cycles P/E	Bending
[22]	Si (n+) / SiO ₂ / P α MS / PENTACENE / Au	26	10 ⁵	10 ⁵	50	N/A
[23]	PES/Au/PVP/AuNP/PVP/ PENTACENE / Au	10	10 ³	10 ⁵	700	1000
[21]	Glass/Au/ P (NDI2O D- T2) /PS/ Au NP's/PMMA/Al	52	>10 ⁵	10 ⁵	500	N/A
[20]	PES/PEDOT:PSS/PMMA/rGO/ PMMA/ PEDOT:PSS / P (NDI2O D-T2)	9	>10 ⁴	10 ⁵	50	1000
[24]	Si (n+)/SiO ₂ / (PAD/TOA-Au NP's) ₁ /PS/ PENTACENE	70	>10 ⁶	>10 ⁵	200	N/A
[24]	Si (n+)/SiO ₂ / (PAD/TOA-Au NP's) ₄ /PS/ PENTACENE	100	>10 ⁶	>10 ⁵	200	N/A
SFG	Si (n+)/SiO ₂ / Au NP's/ HSQ/ P (NDI2O D-T2)	48	~10 ⁴	10 ⁴	1000	N/A
DFG	Si (n+)/SiO ₂ / Au NP's/APTS/ rGO/HSQ/ P (NDI2O D-T2)	68	>10 ⁴	>10 ⁵	1000	N/A

Pour expliquer l'augmentation de la fenêtre de mémorisation dans le cas des mémoires DFG, on suggère que l'utilisation de nanoparticules d'or induit une saturation, de sorte que l'intégration d'une seconde grille flottante conduit à un piégeage supplémentaire de porteurs de charges [17][25]. Yu et al [26], montrent dans leurs travaux de simulation que les porteurs de charges sont tout d'abord stockés dans la grille flottante inférieure à travers les niveaux d'énergie des nanoparticules par effet tunnel [17]. Toute fois ces nanoparticules atteignent une saturation, ce qui fait que des charges supplémentaires vont se stocker dans les monofeuillets de graphène.

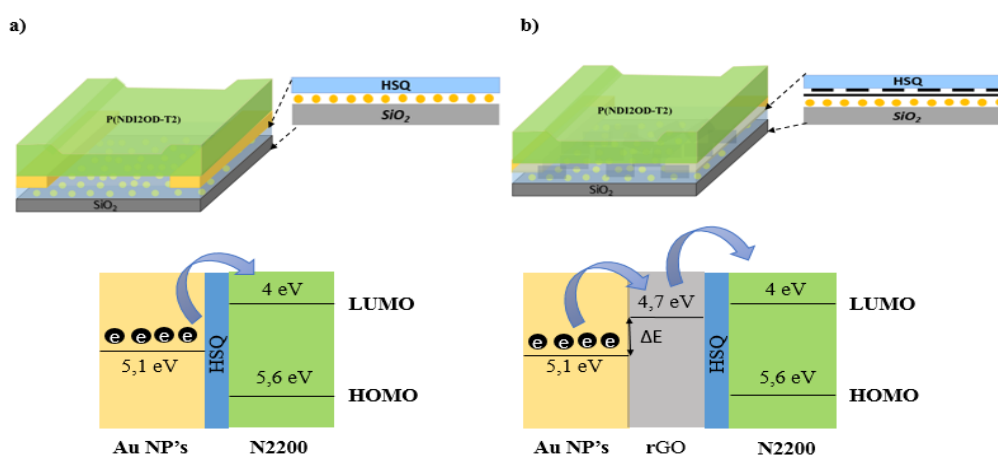


Figure IV. 32 (a) configuration schématique du dispositif de mémoire organique fabriqué et diagramme de bande d'énergie associé montrant le mécanisme de fonctionnement (a) pour les dispositifs SFG (b) Pour les dispositifs DFG.

Dans le dispositif à double grille flottante, le travail de sortie calculée pour le graphène est de 4,3 eV [27], et pour les monofeuillets d'oxyde de graphène réduit (rGO) cette valeur est un peu plus élevée, autour de ≈ 4.7 à 4.8 eV [17][28] et inférieure à celle de l'or ($\approx 5,1$ eV), de sorte qu'une barrière énergétique supplémentaire ΔE (**figure IV.22.b**), qui présente la différence entre les niveaux de Fermi du rGO et de l'or doit être surmontée par les porteurs de charges qui vont se déplacer depuis la grille flottante inférieure vers le canal. Toutefois, dans le cas d'une grille flottante unique (**figure IV.32.a**), les porteurs de charges stockées dans les NP's Au pourraient facilement passer à travers l'oxyde vers canal par effet tunnel parce qu'il n'y a qu'un seul niveau d'énergie entre le niveau de Fermi de l'or et le niveau LUMO (≈ 4 eV) du semiconducteur.

IV.5. Conclusion

On vient de démontrer que nos dispositifs NOMFET présentent un comportement neuro-inspirés « plasticité à court terme (STP) » avec des constantes de temps petites (~ 4 s). Il est possible d'améliorer le comportement neuro-inspirés de ces synapses et de les utiliser au future dans des circuits et des architectures informatiques neuro-inspirés. Ces améliorations qui vont être focalisées surtout sur l'échelle de temps de réponse, afin d'être plus proche de celle d'une synapse biologique), peuvent probablement être réalisable en changeant la nature des molécules entourant les NPs ou bien en optimisant le dépôt de la couche active afin d'augmenter la mobilité des porteurs de charge.

On a réussi aussi à fabriquer une nouvelle architecture de dispositifs mémoires à haute performance, en intégrant une grille flottante hybride à base de mono feuillet d'oxyde de graphène réduit rGO et de nanoparticule d'or, comme couches de piégeage de charges. Ces bicouches électriquement séparées les uns des autres, peuvent non seulement fournir des dispositifs avec une bonne capacité de piégeage, mais aussi de supprimer la fuite des charges stockée. Nos dispositifs présentent des caractéristiques de mémoire non volatile fiables, qui comprennent, une grande fenêtre de mémorisation, un temps de rétention élevé ($>10^8$ s) et des propriétés d'endurance robustes. En outre, nos résultats montrent que l'utilisation de la double grille flottante pour la réalisation de dispositifs de mémoire flash organiques offre une voie prometteuse pour le développement de l'électronique organique.

Bibliographie

- [1] N. J.V, “Probabilistic logics and the synthesis of reliable organisms from unreliable Components,” *Princet. Univ. Press. Princet. N.J*, pp. 43–98, 1956.
- [2] P. M. Mendes, Y. Chen, R. E. Palmer, K. Nikitin, D. Fitzmaurice, and J. a Preece, “Nanostructures from nanoparticles,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 42, pp. S3047–S3063, 2003.
- [3] D. F. Siqueira Petri, G. Wenz, P. Schunk, and T. Schimmel, “An Improved Method for the Assembly of Amino-Terminated Monolayers on SiO₂ and the Vapor Deposition of Gold Layers,” *Langmuir*, vol. 15, no. 13, pp. 4520–4523, 1999.
- [4] F. Alibart, S. Pleutin, O. Bichler, C. Gamrat, T. Serrano-Gotarredona, B. Linares-Barranco, and D. Vuillaume, “A memristive nanoparticle/organic hybrid synapstor for neuroinspired computing,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 609–616, 2012.
- [5] F. Alibart, S. Pleutin, D. Guérin, C. Novembre, S. Lenfant, K. Lmimouni, C. Gamrat, and D. Vuillaume, “An organic nanoparticle transistor behaving as a biological spiking synapse,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 330–337, 2010.
- [6] S. Desbief, A. Kyndiah, D. Guérin, D. Gentili, M. Murgia, S. Lenfant, F. Alibart, T. Cramer, F. Biscarini, and D. Vuillaume, “Low voltage and time constant organic synapse-transistor,” *Org. Electron.*, vol. 21, pp. 47–53, 2015.
- [7] P. Grail and H. M. Test, “The neural code between neocortical pyramidal neurons depends,” no. 2, pp. 565–568, 1997.
- [8] J. a Varela, J. a Varela, K. Sen, K. Sen, J. Gibson, J. Gibson, J. Fost, J. Fost, L. F. Abbott, L. F. Abbott, S. B. Nelson, and S. B. Nelson, “A quantitative description of short-term plasticity at excitatory synapses in layer 2/3 of rat primary visual cortex,” *J. Neurosci.*, vol. 17, no. 20, pp. 7926–40, 1997.
- [9] M. C. J. M. Vissenberg and M. Matters, “Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 20, p. 13, 1998.
- [10] B. F. Alibart, S. Pleutin, D. Guérin, C. Novembre, S. Lenfant, K. Lmimouni, C. Gamrat, and D. Vuillaume, “To be published in DOI: 10.1002/adfm. An organic-nanoparticle transistor behaving as a biological spiking synapse ** By,” pp. 1–38.
- [11] G. Bi and M. Poo, “SYNAPTIC MODIFICATION BY CORRELATED ACTIVITY : Hebb’s Postulate Revisited,” *Annu. Rev. Neurosci.*, vol. 24, pp. 139–166, 2001.
- [12] S. Saïghi, C. G. Mayr, T. Serrano-Gotarredona, H. Schmidt, G. Lecerf, J. Tomas, J. Grollier, S. Boyn, A. F. Vincent, D. Querlioz, S. La Barbera, F. Alibart, D. Vuillaume, O. Bichler, C. Gamrat, and B. Linares-Barranco, “Plasticity in memristive devices for spiking neural networks,” *Front. Neurosci.*, vol. 9, no. March, p. 51, 2015.
- [13] C. Zamarreño-Ramos, L. A. Camuñas-Mesa, J. A. Pérez-Carrasco, T. Masquelier, T. Serrano-Gotarredona, and B. Linares-Barranco, “On Spike-Timing-Dependent-Plasticity, Memristive Devices, and Building a Self-Learning Visual Cortex,” *Front. Neurosci.*, vol. 5, no. March, pp. 1–22, 2011.
- [14] R. C. Froemke, M. Poo, and Y. Dan, “Spike-timing-dependent synaptic plasticity depends on dendritic location,” *Nature*, vol. 2033, no. May 2004, pp. 2032–2033, 2005.
- [15] L. Chua, “Memristor-The missing circuit element,” *IEEE Trans. Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, 1971.
- [16] B. Linares-Barranco and T. Serrano-Gotarredona, “Exploiting Memristance in Adaptive Asynchronous Spiking Neuromorphic Nanotechnology Systems,” *Nanotechnol. (IEEE-NANO), 2009 9th IEEE Conf.*, vol. 06, pp. 601–604, 2009.
- [17] S. Han, Y. Zhou, C. Wang, L. He, and V. A. L. Roy, “Layer-by-Layer-Assembled Reduced Graphene

Oxide / Gold Nanoparticle Hybrid Double-Floating-Gate Structure for Low- Voltage Flexible Flash Memory,” 2012.

- [18] J. Li and F. Yan, “Solution-Processable Low-Voltage and Flexible Floating-Gate Memories Based on an n-Type Polymer Semiconductor and High- ϵ Polymer Gate Dielectrics,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 12815–12820, 2014.
- [19] M. Kang, Y.-A. Kim, J.-M. Yun, D. Khim, J. Kim, Y.-Y. Noh, K.-J. Baeg, and D.-Y. Kim, “Stable charge storing in two-dimensional MoS₂ nanoflake floating gates for multilevel organic flash memory,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 21, pp. 12315–12323, 2014.
- [20] C. Kim, J. Song, J.-S. Lee, and M. J. Lee, “All-solution-processed nonvolatile flexible nano-floating gate memory devices,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 1, p. 014016, Jan. 2014.
- [21] M. Kang, K. J. Baeg, D. Khim, Y. Y. Noh, and D. Y. Kim, “Printed, flexible, organic nano-floating-gate memory: Effects of metal nanoparticles and blocking dielectrics on memory characteristics,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 28, pp. 3503–3512, 2013.
- [22] K. J. Baeg, Y. Y. Noh, J. Ghim, B. Lim, and D. Y. Kim, “Polarity effects of polymer gate electrets on non-volatile organic field-effect transistor memory,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 22, pp. 3678–3685, 2008.
- [23] S. Kim and J. Lee, “Flexible Organic Transistor Memory Devices,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 2884–2890, Aug. 2010.
- [24] I. Cho, B. J. Kim, S. W. Ryu, J. H. Cho, and J. Cho, “Transistor memory devices with large memory windows, using multi-stacking of densely packed, hydrophobic charge trapping metal nanoparticle array,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 50, p. 505604, 2014.
- [25] H. Chang, C. Lu, C. Liu, and W. Chen, “Single-Crystal C 60 Needle / CuPc Nanoparticle Double Floating-Gate for Low-Voltage Organic Transistors Based Non-Volatile Memory Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 27, pp. 27–33, 2014.
- [26] L. W. Yu, K. J. Chen, H. L. Ding, J. Xu, K. Liu, W. Li, X. Wang, and X. F. Huang, “Modeling and simulation for the enhancement of electron storage in a stacked multilayer nanocrystallite silicon floating gate memory,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 014501, 2007.
- [27] K. C. Kwon, B. J. Kim, J.-L. Lee, and S. Y. Kim, “Effect of anions in Au complexes on doping and degradation of graphene,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 2463–2469, 2013.
- [28] S. D. F. S. Memories, X. Tang, C. Krzeminski, L. Etangs-levallois, Z. Chen, E. Dubois, E. Kasper, A. Karmous, N. Reckinger, D. Flandre, L. A. Francis, J. Colinge, and J. Raskin, “Energy-Band Engineering for Improved Charge Retention in Fully Self-Aligned Double Floating-Gate Single-Electron Memories,” no. Figure 1, pp. 4520–4526, 2011.



Conclusion générale

Dans cette thèse on a étudié des transistors organiques à effet de champ à base d'un polymère de type N "Polyera™ N2200". L'étude a porté en particulier sur des transistors en configuration (Back Gate/Bottom contact) avec une large gamme de largeurs de canaux L_g . On a montré que le greffage de monocouches autoassemblées (OTS) améliore de façon remarquable le transport de charges dans ces dispositifs. Des meilleures performances ont été obtenues suite à notre étude d'optimisation : mobilités maximales de $0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et des rapports $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}} > 10^5$.

On a également mené une étude de simulation à l'aide du logiciel ISE TCAD®, un logiciel basé sur un modèle 2D à effet de champ et de dérive-diffusion. On a montré l'influence des pièges en volume et au niveau des interfaces oxyde/semiconducteur ainsi que l'influence de leur niveau d'énergie sur les caractéristiques de transfert et de sortie de nos transistors. L'étude de l'impact des défauts selon leur localisation dans la structure a également été abordée. L'équation de transport Poole Frenkel prise en compte dans notre simulation s'avère être capable de reproduire le transport par sauts des porteurs de charge à travers les semiconducteurs organiques. L'accord entre la théorie et l'expérimentation mène à dire qu'il est possible de simuler d'autres matériaux organiques et que ces modèles sont pour la plupart parfaitement adaptés.

Une autre étude comparative entre des mesures expérimentales et des simulations TCAD des caractéristiques courant-tension d'un transistor à effet de champ à base de graphène (GFET), a été réalisée. L'idée principale était l'ajout d'un terme de correction à l'expression de la densité de charge pour prendre en compte l'effet de la capacité quantique. Les caractéristiques de sortie simulées montrent un très bon accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle a permis de reproduire le comportement ambipolaire du transistor GFET expérimental.

Nos transistors ont été ensuite utilisés comme brique de base pour la réalisation de nos dispositifs mémoires volatiles et non volatiles. En effet, on y incorporant une couche de nanoparticules d'or (NP's Au), on a réussi à développer des composants mémristifs couplant à la fois l'effet transistor et l'effet mémoire. Ces composants appelés « NOMFET » miment le comportement d'une synapse biologique tout en reproduisant les effets dépressifs et facilitateurs avec une amplitude relative de 50% et une réponse dynamique de l'ordre de 4s. En étudiant la dynamique de charge des NP's d'or par l'application de trains d'impulsions (pré- et post-synaptiques), on a mis en évidence une fonction d'apprentissage anti-Hebbienne, un des mécanismes fondamentaux de l'apprentissage non supervisé d'une synapse inhibitrice dans un réseau de neurones biologiques.

Finalement, on a réussi aussi à fabriquer une nouvelle architecture de dispositifs mémoires, en intégrant une grille flottante hybride à base de mono-feuillets d'oxyde de graphène réduit rGO

et de nanoparticules d'or. Ces bicouches peuvent non seulement fournir des dispositifs avec une bonne capacité de piégeage, mais aussi de supprimer la fuite des charges stockées. Nos dispositifs présentent des caractéristiques de mémoire non volatile fiables, qui comprennent, une grande fenêtre de mémorisation (68V), un temps de rétention élevé ($>10^8$ s) et des propriétés d'endurance robustes. Nos résultats montrent que l'utilisation de la double grille flottante pour la réalisation de dispositifs de mémoire flash organiques offre une voie prometteuse pour le développement de l'électronique des dispositifs mémoires organiques.

Listes des Figures

Figure I. 1 Exemple de polymères conducteurs et de petites molécules organiques.....	14
Figure I. 2 Structure chimique du pentacène $C_{22}H_{14}$	15
Figure I. 3 Images AFM de films de pentacène obtenus avec des vitesses de dépôt différentes : (a) 6 nm/ min, (b) 1,1 nm/ min, (c) 0,4 nm/ min [14].....	16
Figure I. 4 a) Structure chimique de la molécule de P (NDI2OD-T2) _n b) Image microscopie optique en lumière polarisée d'un film de P (NDI2OD-T2) _n déposé à partir d'une solution de toluène [18].....	16
Figure I. 5 Représentation graphique montrant les chemins de porteurs de charge (a) configuration Edge-ON et (b) configuration mixte Edge-ON Face-ON, d'un film mince de P (NDI2OD-T2) _n [21].....	17
Figure I. 6 Quelques allotropes de carbone [24].....	18
Figure I. 7 Position des atomes dans un plan de Graphène a) la maille unité grisée, contient deux atomes de carbone. b) Réseau réciproque du Graphène.....	19
Figure I. 8 Image AFM d'un nano-ruban de graphène obtenu par l'ouverture d'un nanotube de carbone.....	20
Figure I. 9 a) Image AFM des mono-feuillets d'oxyde de graphène (GO) sur un substrat de silicium b) structure chimique du GO proposée par Ajayan et al [31].....	21
Figure I. 10 Configuration électronique de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité puis vers une hybridation sp^2 , en bas à gauche un exemple d'une molécule d'éthylène où figurent les orbitales (π) et (σ) de la molécule C_2H_4	22
Figure I. 11 Représentation schématique de la double liaison entre deux atomes de carbone, les orbitales π et π^* représentent respectivement l'HOMO et la LUMO de la molécule organique.....	24
Figure I. 12 Diagramme de bande des orbitales moléculaires. Évolution du diagramme des bandes en fonction du nombre de molécules qui constituent la chaîne [34].....	25
Figure I. 13 Structure des bandes d'énergie du graphène.....	25
Figure I. 14 Architectures d'un OFET : (a) grille haute/contacts bas ; (b) grille haute/contacts hauts ; (c) grille arrière/contacts bas, (d) grille arrière/contacts hauts.....	29
Figure I. 15 Caractéristiques d'un transistor OFET (a) régime de déplétion (b) régime linéaire (c) régime de saturation.....	30
Figure I. 16 Courbe de transfert d'un transistor organique à canal N (transistor à base de Polyera™ N2200).....	31
Figure I. 17 Courbe $I_{DS}=f(V_{GS})$ d'un transistor organique à canal N (transistor à base de Polyera™ N2200).....	32
Figure I. 18 Courbe $\log(I_{DS})=f(V_{DS})$ d'un transistor organique à canal N (transistor à base de Polyera™ N2200).....	34
Figure I. 19 Architecture de la machine de Von Neumann.....	35
Figure I. 20 Architecture d'un perceptron.....	37
Figure I. 21 Structure du neurone biologique [73].....	39
Figure I. 22 Structure de la synapse biologique [73].....	40
Figure I. 23 Mesure STP d'une synapse biologique [77].....	41
Figure I. 24 a) Impulsion neuronale (neurone présynaptique et du neurone postsynaptique) [75] b) Modification synaptique induite par des impulsions répétitives pré et post-synaptiques appariés dans les couches 2/3 du cortex visuel d'un rat [80].....	42
Figure I. 25 Classification des mémoires.....	43
Figure I. 26 a) cellule RAM dynamique b) Cellule RAM statique [86].....	44
Figure I. 27 Structure de la cellule FLASH.....	47
Figure I. 28 a) Dispositif mémoire OFET, avec différentes couches de piégeage de charges: b) grille électret, d) grille ferroélectrique (e) grille métallique (semiconductrice).....	48
Figure I. 29 a) Mémoire FLASH à l'état initial, b) processus d'écriture, c) processus d'effacement.....	49
Figure I. 30 a) Mémoire à grille flottante continue b) Mémoire à nanocristaux.....	50
Figure I. 31 a) Structure moléculaire des nanoparticules d'or b) mémoire hybride à base de nanoparticules d'or [86][99].....	51
Figure I. 32 Illustration schématique du processus de fabrication de la mémoire FLASH à base de nano-grilles flottantes [100].....	52

Figure I. 33 a) Caractéristiques de transfert du dispositif mémoire à base de nanoparticules d'or b) caractéristique de transfert du composant référence sans nanoparticules c) rétention de charge du dispositif mémoire à base de nanoparticules [100].	52
Figure I. 34 a) Représentation schématique de la structure de mémoire à base de nanoparticules d'or b) Caractéristique d'endurance de la mémoire.	53
Figure I. 35 a) Représentation schématique 3D du dispositif mémoire OFET à base de multicouche de NP's d'or [101].	54
Figure I. 36 a) Caractéristique de transfert de la mémoire OFET préparée à partir de 4 couches de NP's d'or (PAD/TOA-AUNP) ₄ b) test du temps de rétention, du dispositif de mémoire OFET préparé à partir de 4 couches de NP's Au (PAD / TOA-AUNP) ₄ [101].	55
Figure I. 37 a) Structure 3D de la mémoire FLASH b) Structures chimiques des différentes molécules utilisées c) Image AFM de la grille flottante en C ₆₀ [109].	56
Figure I.38 a) Caractéristique de transfert du dispositif mémoire à base de pentacène b) Caractéristique d'endurance de la mémoire c) Caractéristique de rétention de mémoire [109].	57
Figure I. 39 a) Représentation schématique du dispositif de mémoire organique flexible à base de rGO b) Image MEB des mono-feuillets de graphène (rGO) c) Caractéristiques de mémoire programmables, après l'application de tension d'écriture et d'effacement d) Propriétés de rétention de données du dispositif [114].	57
Figure I. 40 a) Caractéristiques de transfert du dispositif de mémoire SFG b) rétention de la mémoire SFG c) Caractéristiques de transfert du dispositif de mémoire DFG d) rétention de la mémoire DFG [112].	58
Figure II. 1 Étapes de la lithographie optique	69
Figure II. 2 Masque de la cellule transistors. Le Nombre de motifs par wafer est égal à 16, b) électrodes interdigitées (L _g = 10, 20μm) c) électrodes linéaires (L _g = 10, 20, 50μm).	71
Figure II. 3 Transistors en configuration Bottom gate.	72
Figure II. 4 Schéma de principe d'un dispositif expérimental de dépôt à la tournette.	73
Figure II. 5 Monocouche moléculaire auto-assemblée [8].	74
Figure II. 6 Procédure de nettoyage et d'hydroxylation du SiO ₂ .	75
Figure II. 7 Mécanisme chimique de silanisation [11].	75
Figure II. 8 Schéma de principe de l'ellipsométrie, b) forme elliptique du faisceau réfléchi	76
Figure II. 9 a) Représentation du principe de mesure de l'angle de contact lors du mouillage d'un substrat Si/SiO ₂ traité par des monocouches auto-assemblées d'OTS, b) exemple de mesure d'angle de contact sur une surface diélectrique traitée par des SAMs d'OTS.	77
Figure II. 10 Profilomètre permettant de mesurer l'épaisseur de la couche déposée.	78
Figure II. 11 Schéma de principe de la microscopie à champ proche	79
Figure II. 12 Représentation des différentes forces rencontrées par la pointe.	80
Figure II. 13 Banc expérimental des mesures électriques.	81
Figure II. 14 Caractéristiques de sortie pour un oxyde non fonctionnalisé L=5μm, W=1000μm.	82
Figure II. 15 Caractéristiques de transfert pour un oxyde non fonctionnalisé L=5μm, W=1000μm.	83
Figure II. 16 Hystérésis causée par le piégeage des porteurs de charges minoritaires pour un transistor à canal N.	83
Figure II. 17 Mesure de l'angle de contact a) avant traitement b) après traitement avec de l'OTS	86
Figure II. 18 Caractéristiques de sortie pour un oxyde fonctionnalisé avec de l'OTS L=5μm, W=1000μm.	87
Figure II. 19 Caractéristiques de transfert pour un oxyde fonctionnalisé avec de l'OTS L=5μm, W=1000μm.	88
Figure II. 20 Graph d'extraction de la résistance de contact pour les dispositifs transistors avec et sans fonctionnalisation de surface.	88
Figure II. 21 Statistique des mobilités des transistors à effet de champ a) et b) avec diélectrique non fonctionnalisé c) et d) avec oxyde fonctionnalisé	89
Figure II. 22 Variation de la valeur de l'hystérésis en fonction de la largeur du canal des transistors à effet de champ avec et sans fonctionnalisation de surface.	90

Figure II. 23 Statistique des valeurs de la pente sous le seuil des transistors à effet de champ, en noir dispositif avec diélectrique non fonctionnalisé en rouge dispositifs avec oxyde fonctionnalisé.....	92
Figure II. 24 Caractéristiques de transfert du a) Transistor T' avec $e=123\text{ nm}$ b) du transistor T'' avec $e=118\text{ nm}$, $L=5\mu\text{m}$, $W=1000\mu\text{m}$	94
Figure II. 25 Statistique des a) mobilités aller b) mobilités retour des transistors à effet de champ avec différentes épaisseurs de couche active.....	95
Figure II. 26 Caractéristiques de transfert du transistor T* $L=5\mu\text{m}$, $W=1000\mu\text{m}$ "solvant Chloroforme 90% Dichlorobenzène 10%".....	97
Figure II. 27 Caractéristiques de transfert du transistor T* $L=5\mu\text{m}$, $W=1000\mu\text{m}$ "solvant Chloroforme 90% Dichlorobenzène 10%".....	97
Figure II. 28 Statistique de a) mobilité aller b) mobilité retour des transistors à effet de champ avec différentes compositions de solvant (CHCl3 Vs CHCl3+DCB).	98
Figure II. 29 Statistique des a) valeurs de variations des tensions seuil b) Statistique des valeurs de la pente sous le seuil de transistors à effet de champ avec différents composition de solvant	99
Figure III. 1 Étapes de simulation électrique [2]......	106
Figure III. 2 Représentation du maillage d'une structure de transistor à film mince.....	107
Figure III. 3 Structure 3D de transistor organique à effet de champ à base de a) N2200 b) pentacène.	115
Figure III. 4 a) Structure du transistor OFET b) Zoom de la couche déposé de pentacène (grain de pentacène de $0.1\mu\text{m}$).....	116
Figure III. 5 a) Représentation du maillage de la structure. b) Zoom sur le maillage de la structure.....	116
Figure III. 6 Caractéristiques de sortie de transistor OFET à base de pentacène (modèle de mobilité classique "mobilité constante").....	117
Figure III. 7 Caractéristiques de sortie du transistor OFET simulées avec le modèle de mobilité Poole-Frenkel.....	118
Figure III. 8 Caractéristiques de transfert du transistor OFET à base de pentacène pour différentes valeurs de densité de charges d'interfaces.....	119
Figure III. 9 Caractéristiques de sortie d'un transistor OFET à base de pentacène ($V_{DS}=30\text{ V}$ et une énergie $E=0.19\text{ eV}$) pour différentes valeurs de densité de pièges de trous en volume.....	120
Figure III. 10 Caractéristiques de sortie d'un transistor OFET à base de pentacène ($V_{DS}=30\text{ V}$ et une densité $N=2.5 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$) pour différentes valeurs d'énergie de pièges de trous en volume.	120
Figure III. 11 Image AFM d'un film mince de pentacène déposé par évaporation sous vide [13].	121
Figure III. 12 Caractéristique de sortie du transistor OFET à base de pentacène pour différentes densités de pièges d'interfaces des grains.....	122
Figure III. 13 a)Caractéristiques de sortie simulées (traits continus) et expérimentales (pointillées) du transistor OFET à base de pentacène pour différentes valeurs de tension de drain-source b) Caractéristiques de transfert simulées (trait continu) et expérimentales (pointillées) pour deux tensions $V_{DS}=-8\text{ V}$ et $V_{DS}=-30\text{ V}$	122
Figure III. 14 Caractéristiques de transfert du transistor OFET à base de N2200 pour différentes valeurs de densité de charges d'interfaces.....	123
Figure III. 15 Caractéristiques de transfert d'un transistor OFET à base du polymère Polyera™ N2200 ($V_{DS}=60\text{ V}$ et une densité $N=10^{17}\text{ cm}^{-3}$) pour différentes valeurs d'énergie de pièges d'électrons en volume.....	124
Figure III. 16 Caractéristiques de sortie d'un transistor OFET à base de N2200 ($V_{DS}=60\text{ V}$ et une énergie $E=0.05\text{ eV}$) pour différentes valeurs de densités de pièges d'électrons en volume.....	124
Figure III. 17 Caractéristiques de sortie simulées (traits continus) et expérimentales (pointillées) du transistor OFET à base de N2200 pour différentes valeurs de tension de drain-source b) Caractéristiques de transfert simulées (trait continu) et expérimentales (pointillées) pour une tension $V_{DS}=60\text{ V}$	125
Figure III. 18 Caractéristiques de transfert simulées de transistors OFET à base de N2200 (trait continu) et expérimentales (pointillées) pour trois valeurs de largeur de canal $L=5\mu\text{m}$, $L=20\mu\text{m}$ et $L=50\mu\text{m}$	126
Figure III. 19 Coupe transversale d'un transistor GFET	128

Figure III. 20 Circuit capacitif équivalent d'un GFET avec deux grilles. C_{ox-top} et $C_{ox-back}$ sont les capacités d'oxyde des deux grilles [30].....	129
Figure III. 21 Caractéristiques de transfert simulées (traits continus) et expérimentales (pointillées) du transistor GFET pour différentes valeurs de tensions $V_{DS}=0.1 V, 0.75V$ et $1V$ [42].....	136
Figure III. 22 Capacité totale de grille simulée du transistor GFET et la capacité quantique extraite de l'équation (III.38).....	135
Figure III. 23 Caractéristiques de sortie simulées (traits continus) et expérimentales (pointillées) du transistor GFET, pour différentes valeurs de tensions $V_{GS}=0 V, -1.5V, -1.9V$ et $-3V$ [42].....	135
Figure III. 24 Caractéristiques de transfert simulées pour différentes valeurs de longueur de canal $L=300nm, L=500nm$ et $L=1\mu m$	137
Figure III. 25 Courbes de transfert expliquant l'asymétrie et le décalage du point de Dirac pour les dispositifs à base de graphène. Représentations schématiques du phénomène de transfert de charge pour un transistor à court canal (a, c, e) et à long-canal (b, d, f) [42].....	138
Figure IV. 1 Étapes de fabrication du dispositif NOMFET.....	146
Figure IV. 2 a) accrochage des nanoparticules d'or via les liaisons ioniques entre les ions citrates et les terminaisons amines de la SAM b) Angle de contact de la surface de SiO_2 traitée par l'APTS.....	147
Figure IV. 3 Image MEB du réseau de nanoparticules d'or au niveau du canal drain-source avant le dépôt de la couche semiconductrice.....	148
Figure IV. 4 Caractéristiques de sortie du dispositif NOMFET $L=5\mu m, W=1000\mu m$	150
Figure IV. 5 Caractéristiques de transfert du dispositif NOMFET, $L=5\mu m, W=1000\mu m$	150
Figure IV. 6 Statistiques des variations des tensions seuil des dispositifs NOMFET comparées à celles des dispositifs transistors à effets de champ (Chapitre II).....	151
Figure IV. 7 Statistiques des mobilités du dispositif NOMFET.....	151
Figure IV. 8 Caractéristiques électriques du dispositif NOMFET à base de N2200. Résultats des opérations l'écriture/ effacer lors de l'application d'une tension de grille $V_{GS}=-70V$ et $+70V$ à $V_{DS} = 40 V$ respectivement pour l'écriture et l'effacement.....	153
Figure IV. 9 Variation de la fonction de transfert en fonction de la polarisation a) positive b) négative au niveau de la grille (@ $V_{DS}=40V$).....	153
Figure IV. 10 Processus de programmation/ effacement en fonction de la polarisation de la grille. La tension seuil est mesurée après l'application de différentes polarisations V_{GS} allant de $0V$ à $90V$ et de $0V$ à $-90V$, respectivement pour la programmation et l'effacement.....	154
Figure IV. 11 Représentation schématique du mécanisme opérationnel du dispositif NOMFET.....	154
Figure IV. 12 Relaxation du courant I_{DS} après l'application d'une tension de grille pendant 20s sur un dispositif NOMFET (courbe rouge) et un dispositif OFET (courbe noir).....	155
Figure IV. 13 a) Étape de programmation du dispositif b) Configuration du composant durant le mode opératoire, les électrodes drain et grille reçoivent un signal impulsionnel avec différentes fréquences. Le signal de sortie est le courant I_{DS} au niveau de l'électrode source.....	157
Figure IV. 16 Réponse électrique (courant de drain) du NOMFET à des séquences d'impulsions de différentes fréquences, pour différentes largeurs de canaux (a) $L=5\mu m$ (b) $L=10\mu m$ (c) $L=20\mu m$ (d) $L=50\mu m$ (tension de programmation $V_p=40V$).....	158
Figure IV. 17 a) Statistiques de la variation du comportement dépressif pour des dispositifs avec et sans nanoparticules d'or b) Réponse électrique (courant de drain) du NOMFET à des séquences d'impulsions de différentes fréquences pour $L=5\mu m$	159
Figure IV. 18 Réponse électrique (courant de drain) du NOMFET à des séquences d'impulsions de différentes fréquences ($2Hz; 0.5Hz; 5Hz$) pour $L=5\mu m$, la courbe rouge correspond au modèle de calcul itératif et les lignes noires sont les mesures du courant de sortie.....	161

Figure IV. 19 Réponse électrique (courant de drain) du NOMFET à des séquences d'impulsions de différentes fréquences (0.5Hz; 5Hz; 1Hz; 0.5Hz; 2Hz) pour a) L=10μm b) L=20μm, c) L=50μm. la courbe rouge correspond au modèle de calcul itératif et les lignes noires sont les mesures expérimentales. d) évolution du temps de décharge en fonction de la largeur du canal.....	162
Figure IV. 20 a) Fonction STDP mesurée expérimentalement $\xi(\Delta T)$ sur des synapses biologiques [11] b) la fonction STDP idéale utilisée dans les modèles de calcul de L'apprentissage synaptique c) Fonction d'apprentissage Anti-STDP pour des synapses inhibitrices [12].	164
Figure IV. 14 L'impulsion appliquée au dispositif NOMFET est assimilée à une superposition d'un signal provenant d'un neurone présynaptique à l'instant t_1 et d'un signal rétropropagé d'un neurone post-synaptique à l'instant t_2	165
Figure IV. 15 Impulsions pré (en orange) et post-synaptique (en vert) le potentiel effectif à travers le dispositif NOMFET est $V_{pré} - V_{post}$ ($\Delta t=2s$). Notez que l'impulsion post-synaptique est $V=-20V$ et $V+=20V$ pour tenir compte de l'asymétrie de la fonction mémristive g du NOMFET.....	166
Figure IV. 21 Mesure d'une seule impulsion utilisée pour caractériser le dispositif NOMFET comme un dispositif mémristif.	167
Figure IV. 21 Variation relative du courant en fonction de l'amplitude de la tension V_P appliquée.....	167
Figure IV. 23 Mesure du STDP : Impulsions pré- et post-synaptiques sont appliquées pour a) $\Delta t=-0.5s$ b) $\Delta t=0.5s$ c) $\Delta t=4s$ d) illustration des mesures STDP, à gauche 7 impulsions présynaptiques sont appliquées seules à 0,1 Hz, afin de vérifier que la conductivité ne soit pas modifiée, à droite 21 impulsions pré- et post-synaptiques appliquées simultanément.....	168
Figure IV. 24 Variation relative du courant pour différentes valeurs de Δt : fonction STDP obtenue avec des impulsions carrées. Les points noirs correspondent aux mesures expérimentales $(I_{AFTER} - I_{INITIAL}) / I_{INITIAL}$	169
Figure IV. 25 Processus de fabrication des dispositifs mémoires organiques SFG et DFG.....	170
Figure IV. 26 a) Image MEB de la monocouche de nanoparticules d'or auto-assemblées de diamètre de 10 nm avec une densité d'environ $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. b) Image MEB des monofeuillets d'oxyde de graphène réduit rGO adsorbés sur la monocouche de NP's Au. La couverture du RGO est d'environ 25-45%.	172
Figure IV. 27 Fenêtre de polarisation hystérésis et de mémoire, obtenue à $V_{DS} = 40V$ avec un balayage V_{GS} allant de $\pm 30V \pm 100V$ pour: a) dispositifs à simple grille flottante SFG b) dispositifs à double grilles flottantes DFG. Résultats des opérations d'écriture/effacement à $V_{DS} = 40V$, @ $V_{GS}=-70V$ et $+70V$ respectivement pour les processus d'écriture et d'effacement pour : c) les dispositifs SFG (d) les dispositifs DFG.....	174
Figure IV. 28 Variation de la fenêtre de mémorisation pour différentes tensions de programmation.	175
Figure IV. 29 Statistique de a) la fenêtre de mémorisation et b) rapport I_{ON}/I_{OFF} à une tension $V_{DS} = 40V$	176
Figure IV. 30 Caractéristiques d'endurance des dispositifs mémoires organiques a) DFG, b) SFG, mesurées en appliquant des cycles d'écriture/effacement.....	177
Figure IV. 31 Caractéristiques de rétention de mémoire à l'état ON (cercles noirs) et l'état OFF (cercles rouges) des dispositifs de mémoires organiques c) SFG d) DFG. Les courants pour les états ON et OFF ont été mesurées sur un intervalle de temps de 1 s à une tension $V_{DS} = 40V$	177
Figure IV. 32 (a) configuration schématique du dispositif de mémoire organique fabriqué et diagramme de bande d'énergie associé montrant le mécanisme de fonctionnement (a) pour les dispositifs SFG (b) Pour les dispositifs DFG.....	178

Liste des symboles et des abréviations

- AFM: Microscopie à Force Atomique
- Alq₃: Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum
- Al: Aluminum
- ANN: Artificial Neural Network
- APTS: 3-(Aminopropyl) TriethoxySilane
- Au: Gold
- CMOS: Complementary Metal Oxide Semiconductor
- CNT: Carbon Nano-Tube
- Cu: Cooper
- DCB: Dichlorobenzène
- DFG: Double Floating Gate
- DLTS: Deep-level transient spectroscopy
- DOS: Density of States
- DRAM: Dynamic Random Access Memory
- E_0 : profondeur des pièges
- EEPROM: Electrically-Erasable Programmable Read-Only Memory
- E_F : Niveau de Fermi
- E_g : Largeur de la bande interdite
- FRAM: Ferroelectric Random Access Memory
- GFET: Graphene Field Effect Transistor
- HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital
- HRS: High Resistive State
- HSQ: Hydrogen SilsesQuioxane
- LBL: Layer By Layer
- IPA: Isopropanol
- LRS: Low Resistive State
- I_{DS} : courant Drain-source
- I_{ON}/I_{OFF} : Rapport entre le courant à l'état passant et le courant à l'état bloqué
- ISE-TCAD: Integrated System Engineering- Technology Aided Design
- ITO: Indium Tin Oxide
- LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- MEB: Microscopie Electronique à Balayage

MLGNR: Multi-Layers Graphene Nano-Ribbons
MRAM: Magnetic Random Access Memory
 N_C : Densité effective des états de bande de conduction
NDR: Negative Differential Resistance
 N_i : Concentration intrinsèque
NOMFET: Nanoparticle Organic Memory Field Effect Transistor
NPs: Nanoparticles
 N_t : Densité des pièges
 N_V : Densité effective des états de bande de valence
NV-RAM: Non Volatil Random Access Memory
OFET: Organic Field Effect Transistor
OLED: Organic Light Emitting Diode
OTS: OctadecylTrichloroSilane
PAD: Poly (Amidoamine) Dendrimère
PAH: Poly (Allylamine) Hydrochloride
PCM: Phase Change Material
PET: Poly (Ethylene Terephthalate)
PMMA: Poly Methyl MethAcrylates
PRAM: Phase change Random Access Memory
P (VDF-TrFE): Poly (Vinylidene Fluoride-TriFluoroEthylene)
PVK: Poly (9-vinylcarbazole)
PVP: Polyvinylpyrrolidone
RAM: Random Access Memory
RF: Radio-Frequency
rGO: reduced Graphene Oxide
RMS: Root Mean Square
ROM: Read Only Memory
RRAM: Resistive Random Access Memory
SAM: Self Assembled Monolayer
SFG: Single Floating Gate
 SiO_2 : Dioxyde de silicium
SRAM: Static Random Access Memory
STDP: Spike-timing-Dependent plasticity
STP: Short Term Plasticity

TOA: TetraOctylAmmonium
UVEPROM: Ultraviolet-Erasable Programmable Read-Only Memory
 V_{DS} : différence de potentiel Drain-Source
V-RAM: Volatil Random Access Memory
 V_{th} : Tension seuil
W: Largeur du canal de conduction
WORM: Write Ones Read Many
ZnPc: Zinc Phtalocyanine
 ϵ : Permittivité
 μ_0 : Mobilité à faible champ
 χ : Affinité électronique

Résumé

Les dispositifs organiques émergents tels que les transistors et les mémoires connaissent ces dernières années un développement considérable et inspirent de plus en plus les chercheurs. Cette thèse aborde une approche originale de réalisation de composants organiques (transistors, mémoires volatiles et non volatiles) à base d'un semiconducteur de type N "Polyera™ N2200". Tout d'abord, des transistors à effet de champ ont été fabriqués et optimisés en améliorant notamment les interfaces diélectrique/semiconducteur par des monocouches autoassemblées et en changeant certains paramètres technologiques (dépôt, recuit, solution ...). Par la suite, ces transistors ont été simulés à l'aide du logiciel ISE TCAD®, un logiciel basé sur un modèle 2D à effet de champ et de dérive-diffusion. Les propriétés électriques de ces dispositifs organiques ont été étudiées en fonction de l'influence de la mobilité des porteurs, des densités des pièges, et de leur énergie... Les effets des pièges d'interface ont également été pris en considération dans la simulation.

Ces transistors ont été ensuite utilisés comme brique de base pour la réalisation de nos dispositifs mémoires volatiles et non volatiles. En effet, on y incorporant une couche de nanoparticules d'or (NP's Au), on a réussi à développer des composants mémristifs couplant à la fois l'effet transistor et l'effet mémoire. Ces composants appelés « NOMFET » miment le comportement d'une synapse biologique tout en reproduisant les effets dépressifs et facilitateurs avec une amplitude relative de 50% et une réponse dynamique de l'ordre de 4s. En étudiant la dynamique de chargement et de déchargement des NP's d'or, notamment, par l'application de trains d'impulsions (pré- et post-synaptiques) séparées par des intervalles de temps Δt , on a mis en évidence une fonction d'apprentissage anti-Hebbienne, un des mécanismes fondamentaux de l'apprentissage non supervisé d'une synapse inhibitrice dans un réseau de neurones biologiques. Finalement, des mémoires FLASH non volatiles, ont été réalisées en combinant des nanoparticules d'or avec des monofeuillets d'oxyde de graphène réduit (rGO). Ces mémoires appelées mémoires à double grille flottante montrent une large fenêtre de mémorisation ($\sim 68V$), un temps de rétention élevé ($>10^8s$) et d'excellentes propriétés d'endurance (1000 cycles d'écriture/effacement).

Mots clés :

- Semiconducteurs organiques
- Mémoire volatile/ non-volatile
- Graphène (rGO)
- Transistor à effet de champ
- STP/Anti-STDP
- Polyera™ N2200
- Simulation TCAD
- Synapse
- Nanoparticules d'or

Abstract

Emerging organic devices such as transistors and memories are of great interest to inspire new circuits and neuromorphic systems. The subject of this thesis addresses an original approach to realize new components (transistor, volatile and non-volatiles memory) based on N type organic semiconductor “Polyera™ N2200”. First, we have fabricated and optimized organic field effect transistors by modifying gate dielectric with self-assembled monolayers (OTS) and modifying some technological parameters related to fabrication such us (deposition rate, annealing, solvents...). Then, we have analyzed their electrical properties with the help of two-dimensional drift-diffusion simulator using ISE-TCAD®. We studied the fixed surface charges and the effect of the organic semiconductor/oxide interface traps. The dependence of the threshold voltage on the density and energy level of the trap states has been also considered. We found a good agreement between the output and transfer characteristics for experimental and simulated data.

These transistors were used as a basic building block to realize our volatile and non-volatiles memory devices. Indeed, by incorporating gold nanoparticles in these devices, we have developed a new devices which combine the transistor and the memory effect. These “NOMFETs” (nanoparticles organic memory field effect transistors) mimic the behavior of biological synapse by reproducing a facilitating and a depressing drain current with a relative amplitude of about 50% and a dynamic response of about 4s. Studying the charging/discharging dynamics, we modulated the amount of charges trapped in the Au NP’s by applying a train of (pre- and post- synaptic) pulses separated by different time intervals Δt . We demonstrated a typical anti-Hebbien learning function, one of the fundamental mechanisms of the unsupervised learning in biological neural networks.

Finally, we developed nonvolatile “FLASH” memory devices, by combining metallic gold nanoparticles and reduced graphene oxide (rGO) monolayer flakes. This double floating gate architecture provided us a good charge trapping ability which include a wide memory window ($\sim 68V$), a long extrapolated retention time ($> 10^8$ s) and strong endurance properties (1000 write/erase cycles).

Key words :

- Organic semiconductor
- OFET Transistors
- TCAD simulation
- volatile/ non-volatile memory
- STP/Anti-STDP
- Synapse
- Graphene (rGO)
- Polyera™ N2200
- Au nanoparticle

