

N° d'ordre

THESE EN COTULLE INTERNATIONALE

ENTRE

L'UNIVERSITE DE LILLE - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole doctorale Sciences Pour l'Ingénieur

Et L'UNIVERSITE DE CARTHAGE

Ecole doctorale Sciences Vie et Matière

Pour l'obtention de grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Discipline :

Electronique, microélectronique, nanoélectronique et micro-ondes

Présentée par

Khaoula FERCHICHI

Réalisation et caractérisation de diodes organiques de redressement pour la récupération de l'énergie électromagnétique

Soutenance le 29 Mars 2019 devant la commission d'examen

Composition du Jury :

M. Yvan Bonnassieux	Professeur à l'Ecole Polytechnique, Rapporteur
M. Rafik Ben Chaabane	Professeur à l'Université de Monastir, Rapporteur
M ^{me} . Christine Vidélot-Ackermann	Chargée de recherche, Université Aix- Marseille, Examinatrice
M. Kamel Besbes	Professeur à l'Université de Monastir, Examineur
	Président du jury
M. Kamal Lmimouni	Professeur à Université de Lille, Directeur de thèse
M. Ramzi Bourguiga	Professeur à Université de Carthage, Co-Directeur de thèse

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet INTERREG Luminoptex et vise à réaliser des diodes organiques de redressement pour des applications de récupération d'énergie électromagnétique pour de l'éclairage ambiant autonome sur support textile. Des diodes à base de pentacène et de polymère P3HT ont été fabriquées selon deux configurations: verticale et coplanaire en utilisant aussi bien des procédés simples et peu coûteux que des procédés de lithographie électronique. Les performances de ces diodes ont été améliorées par l'utilisation de monocouches auto assemblées SAM de PFBT (2,3,4,5-6 pentafluorobenzénethiol) qui permettent de réduire les barrières d'injection des porteurs de charges d'environ 0.5eV. Dans le cas des diodes polymères, une couche d'injection à base de P3HT dopé au Triflate de cuivre a été étudiée et utilisée pour l'amélioration de l'injection. Des rapports de rectification élevés ont été obtenus (10^7) avec des tensions de fonctionnement très faibles (de 20 à 80mV). Les travaux de simulation ont montré par ailleurs, que ces diodes peuvent atteindre des fréquences de fonctionnement de l'ordre du GHz. Ces composants ont été ensuite réalisés sur substrat flexible de papier pour un transfert sur les surfaces textiles.

Mot clés : récupération d'énergie, diode, rectification, tension de fonctionnement, monocouches auto-assemblés, dopage.

Abstract

This thesis work is a part of the INTERREG Luminoptex project and aims to produce organic rectifier diodes for electromagnetic energy harvesting applications for autonomous ambient lighting on textile support. Pentacene oligomer and P3HT polymer diodes have been fabricated in two configurations: vertical and coplanar structures using soft technology and low cost processes or electron beam lithography technique. The performance of these diodes has been improved by the use of PFBT (2,3,4,5,6 pentafluorobenzenethiol) SAM self-assembled monolayers that reduce the injection barriers of charge carriers by about 0.5eV. In the case of polymer diodes, an injection layer based on P3HT doped with copper triflate was studied and used to improve the current injection. High rectification ratios were obtained (up to 10^7) with very low operating voltages (from 20 to 80mV). Simulation study has also shown that these diodes can reach operating frequencies in the GHz range. These devices were then made on a flexible paper substrate for transfer to textile surfaces.

Keywords: diode, rectification, operating voltage, self-assembled monolayers, doping.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma mère, le symbole de la tendresse, qui a fait beaucoup de sacrifices pour mon bonheur et ma réussite. Sans elle, je ne serai pas là aujourd'hui.

A la mémoire du mon père et ma grand mère. J'aurais tant aimé qu'ils soient présents.

A mes chers et adorables frères et sœurs.

A tous ceux qui me sont chers.

Je dédie ce travail

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Institut d'Electronique de Microélectronique et Nanotechnologie de l'Université de Lille et le laboratoire Physique des Matériaux de l'Université de Carthage.

Je tiens à remercier Mr Kamel Besbes Professeur à l'Université de Monastir d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse et Messieurs Yvan Bonnassieux, Professeur à l'école polytechnique Palaiseau et Rafik Ben Chaabane, Professeur à l'Université de Monastir pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'être rapporteurs. Je remercie également Mme Christine Videlot-Ackermann chargée de recherche à l'Université d'Aix Marseille d'avoir accepté de participer à mon jury en tant qu'examinatrice.

Je tiens par ailleurs à remercier Mr Dominique Vuillaume, directeur de l'équipe Nanostructures et composants moléculaires (NCM) pour m'avoir accueillie au sein de son équipe.

Je tiens à remercier particulièrement Mr Kamal Lmimouni professeur à l'Université de Lille, directeur de cette thèse pour m'avoir encadrée et orientée durant ces trois ans, ainsi que pour son soutien, sa gentillesse, sa disponibilité et surtout pour ses qualités humaines. Je le remercie vraiment pour sa patience et pour ses précieux renseignements ainsi que les discussions fructueuses que nous avons eues et qui m'ont beaucoup appris et ont permis le bon déroulement de mon travail de thèse. Sans lui, cette thèse n'aurait pas pu réussir. Un grand Merci !!!

Je remercie également Mr Ramzi Bourguiga Professeur à l'Université de Carthage, co directeur de cette thèse pour toute son aide, pour ses conseils et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ces travaux.

Toute ma reconnaissance à Mr Sébastien Pecqueur pour son aide précieuse et ses conseils avisés. Outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de ces travaux. Je le remercie également pour sa gentillesse et toutes ses qualités humaines. Grand Merci Seb !!!

Je veux remercier également ici toute l'équipe NCM pour l'aide et la bonne humeur durant ces trois ans : Stephane Lenfant, David Guerin pour l'aspect chimie, Fabien Alibert, Sebastien Pecqueur, Louis Thomas et Magatte Gueye pour les images AFM, Mahdi Ghazal, Bilel Hafsi, Shuo Li, Tianchen Zhang, Julien Couturier, Romeo Bonnet...

Je remercie aussi tous les membres de mon groupe en Tunisie, Physique des composants et dispositifs nanométriques (PCDN) : Mounira Mahdouani, Issam Hemdana, Hana Faltakh, Meryam Zelfani, Walid Boukhili, Nawel Arfaoui, Awatef Mhamdi, Imen Houiji..

Un immense Merci à l'ensemble du personnel de la centrale de technologie IEMN, de la centrale de caractérisation RF, de la centrale de caractérisation champ proche, et tout le personnel de l'IEMN. C'était un énorme plaisir de travailler avec eux.

Je remercie tous mes ami(e)s au sein de l'IEMN pour tous les bons moments passés au sein et en dehors du travail : Natalia Turek, Nathalie Franchina et tous les membres du groupe Physique, Neila Abdelwahed, Abderrahmen Hamdi, Ghizlane Boussatour, Sarah Mhedhbi ...

Je remercie tous mes ami(e)s que j'ai rencontrés ici à Lille : Grece, Sihem, Hiba, Slah, Rachad et Adelina, Soraya, Houssam, Wissem, Wassim, Badr, Sonia, Ahmad, Ismail, Mirna, Sarah, Eliane, Faouzia ... C'est votre présence qui a facilité toutes ces années. Vous êtes une deuxième famille pour moi, je vous remercie énormément.

Je remercie aussi mes ami(e)s en Tunisie qui m'ont supporté beaucoup de soutien et qui m'ont encouragée durant toutes ces années : Safi, Marwa, Bilel et Hela.

Liste des symboles et des abréviations

IoT : Internet of Things

Rectenna : rectifying antenna

RF : radio fréquence

DC : régime continue

OLED : diode organique électroluminescente

TFT : transistor à effet de champ

HF : haute fréquence

SnO₂ : oxyde d'étain

ZnO : oxyde de Zinc

IGZO : Indium Gallium Zinc Oxide

RFID : radio frequency identification

PI : polyimide

Au : Gold

Pd : Palladium

Mo : Molybdène

Pt : Platine

Al : Aluminium

Ag : Argent

HOMO : Highest occupied molecular orbital

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PSS : poly(styrène sulfonate) de sodium

PES : polyestersulfone

MoO₃ : Molybdenum trioxide

HAT-CN : 1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphénylenehexacarbonitrile

PEN : Polyethylene naphthalate

SAM : Self assembled monolayer

PFBT : 2,3,4,5,6 pentafluorobenzénethiol

WO₃ : tungsten trioxide

HMDS : hexaméthylsilazane

DNBDT : dinaphtho[2,3-d:2',3'-d']benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene

DNTT : dinaphtho- thienothiophene

C₆₀ : fullerène

TFB : Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-N-(4-sec-butylphényl)-diphénylamine)

P3HT : poly(3-hexylthiophène)

PQT-12 : Poly[bis(3-dodecyl-2-thienyl)-2,2'-dithiophene -5,5'-diyl]

PTAA : poly(triaryl amine)

Cu : Cuivre

PS : Polystyrène

BCP : 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

F6-TCNNQ : 2,2-(perfluoronaphthalene-2,6-diylidene) dimalononitrile

W(hpp)4 : tetra-kis(1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato) ditungsten(II)

AFM : microscopie à force atomique

MEB : microscopie électronique à balayage

XPS : spectroscopie de photoélectrons X

UPS : spectroscopie photoélectronique UV

CF : chloroforme

CB : chlorobenzène

DCB : di chlorobenzène

CPW : coplanar waveguide

IPA : isopropanol

SCLC : transport limité par charge d'espace

F₄TCNQ : 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Performances des circuits de redressement à partir des oxydes métalliques.	50
Tableau I. 2: Performances des circuits de redressement à partir de matériaux organiques.	56
Tableau II. 1: Comparaison de la tension de surface obtenue avant et après greffage de la monocouche auto-assemblée	72
Tableau II. 2: Propriétés physiques des solvants utilisés.	77
Tableau II. 3: Paramètres de la structure coplanaire.	83
Tableau II. 4: Paramètres de dépôt de la résine.	85
Tableau II. 5: Paramètres de dépôt de la résine.	87
Tableau III. 1: Comparaison des paramètres électriques des diodes réalisées à base de pentacène.	101
Tableau V. 1: Etat de l'art des diodes organiques réalisés sur substrat flexible.	144

Liste des figures

Figure I. 1: Bloc fonctionnel d'une rectenna.	35
Figure I. 2: Schéma équivalent d'une diode Schottky.	36
Figure I. 3: Illustration des différentes puissances du rectenna.	38
Figure I. 4 : Rendement de conversion en fonction de la puissance à l'entrée du redresseur. ²	38
Figure I. 5: Circuit de conversion en topologie série.....	41
Figure I. 6: Photographie de la rectenna. ⁶	41
Figure I. 7: Circuit de conversion en topologie parallèle.....	42
Figure I. 8: Topologie de la rectenna en doubleur de tension.	42
Figure I. 9: Photographie d'une rectenna en topologie doubleur de tension. ¹¹	43
Figure I. 10: a) Circuit multiplieur de tension, b) Circuit en pont de diodes.	43
Figure I. 11: Rectenna en pont de diodes. ¹²	44
Figure I. 12: Layout de différentes topologies de réseaux de rectennas : a) série, b) parallèle et c) cascade. ¹³	44
Figure I. 13: Rendement de conversion et tension de sortie pour : a) une diode série, b) une diode parallèle, c) une topologie en pont de diodes. ¹⁰	45
Figure I. 14: Figure de mérite en fonction de la puissance RF pour différentes structures. ⁵	46
Figure I. 15 : Représentation de la synthèse de la nano-membrane de silicium. ¹⁴	47
Figure I. 16 : (a) structure du transistor réalisé, (b)-(c) image microscopique et (d) image du transistor réalisé sur du PET sous pliage. ¹⁷	47
Figure I. 17 : a) dispositif de mesure, b) tension de sortie en fonction de la puissance émise par l'antenne à partir de différentes distances antenne-circuit de rectification, c) tension de sortie et puissance de sortie mesurées à partir d'une distance de 2m. ²⁹	49
Figure I. 18: a) génération 1 transpondeur 64-bits, b) plaquette de silicium 6 pouces comprenant les puces transpondeurs, c)génération 2 transpondeurs à 128 bits. ³⁸	51
Figure I. 19: a) Caractéristique électrique de la diode avec et sans PFBT, b) circuit de redressement, c) tension de sortie en fonction de la fréquence, d) tension de sortie obtenue pour une fréquence de 1 GHz. ⁴⁰	52
Figure I. 20: Orientation des molécules de pentacène sur a) une surface non traitée, b) sur une surface traitée, c)Images MEB résultantes dans les deux cas. ⁴⁰	53
Figure I. 21: a) Caractéristique électrique de la diode utilisant le mélange C60 : PS, b)Circuit de redressement, c) Tension de sortie résultante à une fréquence de 13.56 MHz, d)tension de sortie en fonction de différentes fréquences montrant la fréquence de coupure. ³²	54
Figure I. 22: a) Images illustrant le dispositif de redressement sur substrat flexible, b) tension de sortie de la diode à base de PQT-12 pour la fréquence 13.56 MHz, c)images montrant l'alimentation du LED à partir du circuit de redressement. ⁵⁵	55
Figure I. 23: a) Illustration du dispositif électro chrome, b) Caractéristique électrique de la diode obtenue, c) tension de sortie en fonction de la fréquence. ⁶¹	58
Figure I. 24: Différents matériaux utilisés dans la littérature pour des applications RF.	59
Figure II. 1: Structure chimique du pentacène C ₂₂ H ₁₄	66

Figure II. 2: Images AFM de films de pentacène obtenus avec des vitesses de dépôt différentes : (a) 6nm/min, (b) 1.1 nm/min, (c) 0.4 nm/ min (passage de la forme cubique de grains à une forme dendritique en diminuant la vitesse de dépôt).....	66
Figure II. 3: Les quatre couplages possibles du thiophène substitué.....	67
Figure II. 4: Structure d'une monocouche auto-assemblée.	68
Figure II. 5: Mécanisme de l'élaboration de la monocouche auto-assemblée : a) structure chimique de la molécule, b) Etapes de la réalisation de la SAM.....	69
Figure II. 6: Schéma de principe de la mesure d'épaisseur par ellipsométrie.	70
Figure II. 7: a)Tensions interfaciales provenant d'une goutte de liquide déposée sur une surface, b) Schéma de principe de la mesure de l'angle de contact, c) angle de contact de l'or, d) angle de contact de l'or traité avec le PFBT.....	71
Figure II. 8: Spectre XPS obtenu pour la couche Au-PFBT.....	73
Figure II. 9: Direction du moment dipolaire dans le cas du traitement avec le PFBT.	74
Figure II. 10: Caractérisation par spectroscopie UPS de l'Or traité et non traité avec le PFBT.....	75
Figure II. 11: Photographie intérieure du bâti d'évaporation MBraun.	76
Figure II. 12: Schéma du principe de dépôt à la tournette (Spin coating).	77
Figure II. 13: a) Principe du profilomètre, b) Image du profilomètre utilisé.	78
Figure II. 14: Schéma de principe de microscopie à force atomique.	79
Figure II. 15: Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage.....	80
Figure II. 16: a) schéma de la structure verticale, b) masque mécanique utilisé pour la métallisation, c) image microscopique de la diode en structure verticale.	81
Figure II. 17: Schéma d'une structure coplanaire.	82
Figure II. 18: a) motifs dessinés sur Layout editor, b) images au microscope optique de quelques motifs.....	83
Figure II. 19: Masque complet de la diode réalisé sou Layout Editor.	84
Figure II. 20: Illustration des différentes étapes de la 1ère lithographie électronique.	85
Figure II. 21: a) motifs pour le dépôt de l'Or, b) les motifs d'Or après lift Off.	86
Figure II. 22: Illustration des étapes de la 2ème lithographie électronique.	87
Figure II. 23: Images microscopiques correspondant à la gravure du 1 ^{er} parylène.	88
Figure II. 24: Illustration des différentes étapes de la 3ème lithographie électronique.....	88
Figure II. 25: Images microscopiques correspondant à la gravure du 2ème parylène.	89
Figure II. 26: a) Décollement du deuxième parylène, b) Images microscopique des dispositifs réalisés.	89
Figure III. 1: Exemple de la caractéristique électrique de la diode à base de pentacène.	95
Figure III. 2: Représentation de la densité de courant-tension en échelle log.	97
Figure III. 3: Caractéristique courant-tension, b) Diagramme de bande d'énergie des structures avec et sans PFBT.....	98
Figure III. 5: Image MEB coupe transversale de pentacène évaporé sur une surface non fonctionnalisée et une surface fonctionnalisée.	99
Figure III. 4: Image AFM de pentacène évaporé sur : a) une surface non fonctionnalisée, b) une surface fonctionnalisée.	99
Figure III. 6: Distribution statistique du a), rapport de rectification, b) tension seuil.....	100

Figure III. 7: a) Caractéristiques électriques courant –tension en fonction de l'épaisseur, b) Image AFM de pentacène évaporée sur de l'or traité par PFBT.	101
Figure III. 8: Représentation schématique des modèles équivalents.	102
Figure III. 9: Banc expérimental de la mesure de spectroscopie d'admittance.	103
Figure III. 11: Evolution des éléments en série pour une tension de polarisation nulle.....	103
Figure III. 10: Evolution des éléments en parallèle pour une tension de polarisation nulle.....	103
Figure III. 12: Diagramme Cole Cole du dispositif.	104
Figure III. 13: Schéma électrique équivalent de la diode.	104
Figure III. 14: Circuit utilisé pour la simulation du comportement de la diode.	106
Figure III. 15: Réponse en fréquence de la diode.....	106
Figure III. 16: Influence de a)la capacité de jonction, b) et de la résistance série, sur la tension de sortie pour différentes fréquences.	107
Figure III. 17: a) Caractéristique électrique de la diode réalisée par masque mécanique, b) quelques images microscopiques de la diode réalisée.....	108
Figure III. 18 : Caractéristiques électriques des diode réalisées par lithographie électronique.....	109
Figure III. 19: Image microscopique illustrant le court-circuit résultant d'un mauvais décollement du parylène.....	110
Figure III. 21: Evolution des éléments en parallèle pour une tension de polarisation nulle.....	111
Figure III. 20: Evolution des éléments en série pour une tension de polarisation nulle.....	111
Figure III. 22: Représentation du diagramme Cole Cole.....	112
Figure III. 24 : Schéma électrique équivalent.	113
Figure III. 25: Simulation de la réponse en fréquence de la diode en structure coplanaire.	113
Figure III. 23: Evolution des éléments série en fonction de la surface de la diode :a) sans fonctionnalisation, b) avec fonctionnalisation.....	112
Figure IV. 1: Caractéristique électrique de la diode à base de P3HT.	119
Figure IV. 2: a) Diagramme de bande correspondant, b) Caractérisation par microscopie à force atomique.	120
Figure IV. 3: Caractéristique électrique de la diode à base de P3HT pour différentes surfaces.....	121
Figure IV. 4: Distribution statistique du rapport de rectification pour 110 nm et 70 nm de P3HT....	121
Figure IV. 5: Caractéristique électrique de la diode à base de P3HT en fonction du solvant.	123
Figure IV. 6: Spectres UV-visible du film du P3HT déposé à partir du CB, CF et DCB.....	123
Figure IV. 7: Evolution des éléments en série pour une tension de polarisation nulle.....	124
Figure IV. 8: Evolution des éléments en parallèles pour une tension de polarisation nulle.....	124
Figure IV. 9: Evolution de la réactance en fonction de la résistance série pour une tension de polarisation nulle.....	125
Figure IV. 10: a) Circuit équivalent de la diode à base de P3HT, b) Variation de la tension de sortie en fonction de la fréquence.	125
Figure IV. 11: a) Structure chimique de Cu (OTf) ₂ , b) Structure réalisée, c) Masque utilisé pour la mesure de conductivité.....	127
Figure IV. 12: Tracé de la résistance en fonction de la largeur du canal par méthode TLM.....	128
Figure IV. 13: Variation de la conductivité en fonction de différents rapports de fractions moléculaires.	128
Figure IV. 14: a) Spectres d'absorption du P3HT non dopé (pristine) et du P3HT dopé avec différents pourcentages de Cu(OTf) ₂ , b) Variation de l'intensité d'absorption en fonction de la conductivité pour le pic centré à 600 nm.	130

Figure IV. 15 : Images AFM (2 μ m*2 μ m) de la topographie de P3HT dopé avec différentes fractions moléculaires variant entre 0.0078 et 0.33.	131
Figure IV. 16: a) Stabilité du courant pour 1 :64 (distance inter-électrodes 50 μ m), b) stabilité de la conductivité en fonction du temps, c) stabilité de la conductivité après une période de 10 jours....	132
Figure IV. 17: Etat de l'art du dopage de P3HT.	132
Figure IV. 18: Structure des diodes P3HT réalisées : a) sans couche d'injection de charges, b) avec couche d'injection de charges.....	133
Figure IV. 19: Caractérisation électrique des diodes à base de P3HT avec et sans dopage.....	133
Figure IV. 20: Statistique effectuée en fonction de la surface active sur l'évolution du courant maximal.	134
Figure V. 1: Applications du papier dans le domaine de l'électronique.....	139
Figure V. 2: Test de pliage des transistors organiques réalisé sur papier. ¹³⁹	140
Figure V. 3: Test de pliage de l'OLED : image du dispositif a) plat, b) plié, c) Caractéristique J-V de la diode avant et après pliage avec un rayon de courbure de 1.5 mm. ¹⁴¹	141
Figure V. 4: Photographie du Tag RFID réalisé sur substrat papier. ¹⁴²	141
Figure V. 5: Test de stabilité du papier de transfert dans les différents solvants.....	142
Figure V. 6: Caractérisation par microscopie à force atomique du substrat papier.	142
Figure V. 7: a) Caractéristique électrique de la diode à base de Au- PFBT-pentacène- Al, b) Microscopie à force atomique du pentacène déposé sur papier.	143
Figure V. 8: Caractéristique électrique de la diode à base de Au-PFBT/ P3HT/Al.....	144
Figure V. 9: Photographie de la diode sous pliage (rayon de courbure : 1.4 cm).	145
Figure V. 10: Caractéristique électrique de la diode avant et après pliage à base de : a) pentacène, b) P3HT.	145
Figure V. 11: Procédé de transfert sur textile.	146

Sommaire

Introduction générale.....	25
Chapitre I : Généralités et état de l'art.....	33
I.1. Introduction	35
I.2. Système de conversion RF-DC	35
I.2.1. Structure d'une rectenna.....	35
I.2.2. Performances d'une rectenna	36
I.2.2.1 Fréquence de fonctionnement.....	36
I.2.2.2. Rendement de conversion.....	37
I.3. Élément redresseur	39
I.3.1. Transistor à effet de champ	39
I.3.2. Diodes Schottky	40
I.4. Topologie des circuits de conversion	41
I.4.1. Topologie série	41
I.4.2. Topologie parallèle.....	42
I.4.3. Topologie en doubleur de tension	42
I.4.4. Topologie multi-diodes	43
I.4.5. Réseau de rectennas.....	44
I.5. Les matériaux flexibles pour applications RF	46
I.5.1. Matériaux inorganiques	46
I.5.2. Matériaux organiques	50
I.5.3. Matériaux hybrides.....	57
I.5.4. Bilan sur les différents matériaux.....	58
I.6. Conclusion.....	59
Chapitre II : Réalisation des différentes structures de diodes organiques	63
II.1. Introduction	65
II.2. Réalisation des diodes	65
II.2.1. Les matériaux semi conducteurs organiques utilisés.....	65
II.2.1.1. Le pentacène.....	66
II.2.1.2. Le P3HT	67
II.2.2. Fonctionnalisation de surface par monocouches auto-assemblées (SAM).....	68
II.2.2.1 Méthode d'élaboration.....	68
II.2.2.2. Technique de caractérisation	70
II.2.3. Les semi-conducteurs organiques.....	75

II.2.3.1.	Procédure de dépôt	75
II.2.3.2.	Caractérisation des couches minces	78
II.3.	Diode en structure verticale.....	81
II.4.	Diode en structure coplanaire.....	82
II.4.1.	Description	82
II.4.2.	Réalisation du masque mécanique.....	83
II.4.3.	Réalisation par lithographie électronique	84
II.5.	Conclusion.....	90
Chapitre III : Caractérisation statistique et dynamique des diodes à base de pentacène et interprétation des résultats.....		93
III.1.	Caractérisation électrique des diodes en structure verticale	95
III.1.1.	Caractéristique électrique et modèles de transport de charges	95
III.1.2.	Effet de la fonctionnalisation de surface	98
III.1.3.	Effet de la réduction de la couche active de pentacène	101
III.2.	Etude du comportement en fréquence des diodes	102
III.2.1.	Mesures de spectroscopie d'admittance	102
III.2.2.	Etude par simulation du comportement de la diode en fréquence.....	105
III.3.	Caractérisation des diodes en structure coplanaire.....	108
III.3.1.	Caractérisation électrique des diodes coplanaires	108
III.3.2.	Caractérisation par spectroscopie d'impédance	110
III.4.	Conclusion.....	114
Chapitre IV : Caractérisation statistique et dynamique des diodes à base de polymères et interprétation des résultats.....		117
IV.1.	Introduction	119
IV.2.	Caractérisation des diodes en structure verticale.....	119
IV.2.1.	Effet de la fonctionnalisation de surface	119
IV.2.2.	Effet de la réduction de l'épaisseur de P3HT	120
IV.2.3.	Effet de la nature du solvant.....	122
IV.2.4.	Meures de Spectroscopie d'admittance	124
IV.3.	Etude de l'effet de dopage sur les diodes organiques à base de P3HT.....	126
IV.3.1.	Dopage du P3HT par Cu (OTf) ₂	126
IV.3.1.1.	Mesure de la conductivité.....	126
IV.3.1.2.	Stabilité du dopant.....	131
IV.3.2.	Intégration du dopant dans des diodes organiques de redressement	133
IV.4.	Conclusion.....	135
Chapitre V : Réalisation et caractérisation des diodes sur substrat flexible		137

V.1. Introduction	139
V.2. Caractéristique du support papier	139
V.2.1. Etat de l'art sur les substrats papier	139
V.2.2. Propriétés du papier utilisé	141
V.3 Réalisation et caractérisation des diodes sur substrat papier	142
V.3.1. Caractérisation électrique avant pliage	143
V.3.2. Caractérisation électrique après pliage	145
V.4. Vers la réalisation des diodes sur du textile	146
V.5. Conclusion	147
Conclusion générale et perspectives	149
Référence Bibliographique	155

Introduction générale

La récupération d'énergie consiste à convertir l'énergie provenant d'une source gratuite en électricité. Plusieurs sources d'énergie peuvent être exploitées à cet effet : l'énergie des vibrations (piézoélectrique, magnétique et électrostatique), thermique et l'énergie des radiations (ondes lumineuses, et radio fréquences). La récupération d'énergie permet d'alimenter les dispositifs pour les rendre autonomes (IoT objets connectés...).

Parmi les sources utilisées, on trouve l'énergie des ondes radio fréquences. C'est une forme d'énergie omniprésente dans notre quotidien et qui est accessible partout, par rapport aux autres sources qui sont conditionnées par exemple par les conditions d'ensoleillement telles que la récupération d'énergie photovoltaïque. Le système permettant de récupérer cette énergie est appelé rectenna, formée d'une antenne de réception des ondes reliée à un système de conversion RF/DC. Bien que les niveaux de puissances accessibles soient faibles, la multitude des sources laisse envisager la possibilité d'une récupération d'énergie suffisante. Les différents éléments de la rectenna doivent être optimisés afin de maximiser l'énergie récupérée. Parmi les éléments qui doivent être pris en compte :

- La taille de l'antenne, la distance entre l'antenne et la source RF, qui influe sur le gain en puissance.
- L'adaptation entre l'antenne et le redresseur pour minimiser les pertes par réflexion.
- Le choix de l'élément redresseur.

Le choix de l'élément redresseur joue d'ailleurs un rôle important au niveau de la tension de sortie qui pourra être récupérée par la rectenna. En effet, vu les niveaux des tensions faibles, il est nécessaire de travailler avec des éléments redresseurs qui présentent des faibles tensions de fonctionnement.

Plusieurs dispositifs ont été développés avec des matériaux organiques conducteurs et semi-conducteurs notamment les redresseurs de type diodes ou des transistors à effet de champ montés en diodes ce qui a permis la réalisation de composants flexibles et bas coût. L'intégration de ces dispositifs dans des textiles, a suscité ces dernières années un engouement important avec les avancées dans le domaine des textiles intelligents qui peuvent être utilisés en : électronique, microélectronique, transport, domaine médical, sport etc... Ces textiles intelligents combinent les avantages des textiles (légèreté, flexibilité) avec les avantages de l'électronique organique (légèreté, flexibilité et bas coût).

C'est dans ce contexte que s'est déroulé ce travail de thèse. Il s'inscrit dans le cadre du projet Interreg LUMINOPTEx¹, financé par l'union européenne. Ce projet collaboratif regroupe six partenaires (Materia Nova, Centexbel, Ensait, IEMN, UCL et UMONS). Il porte sur la conception et la mise en œuvre de nouveaux textiles intelligents pour des applications d'éclairage ambiant autonome dans le textile de design intérieur, ou décoratif. Afin d'atteindre cet objectif, des OLEDs, doivent être réalisées ou intégrées directement sur du textile. Ces OLEDs vont être alimentées de manière autonome en récoltant l'énergie disponible au sein des bâtiments sous forme de radio fréquences. L'énergie récupérée sera stockée dans des batteries ou des super condensateurs.

Ainsi dans ce projet, les partenaires ont en charge les modules de travail suivants :

- L'ENSAIT (École nationale supérieure des arts et industries textiles) pour la mise au point des supports textiles
- CENTEXBEL pour la fonctionnalisation des surfaces des supports textiles
- UMONS (Université de Mons) pour la sélection des matériaux
- UCL (Université catholique de Louvain) pour l'intégration des batteries et des super condensateurs
- MATERIA NOVA pour l'intégration des OLEDs et le prototypage
- IEMN pour la réalisation et l'intégration des rectennas

Pour la réalisation des rectennas, deux groupes de l'IEMN sont impliqués, le groupe DOME (Dispositifs Opto- et Micro-Electroniques) pour la partie antenne, et le groupe NCM (Nanostructures et composants moléculaires) pour la réalisation de l'élément redresseur. Ce dernier doit fonctionner dans les fréquences GSM (900-1800 MHz) et Wi-Fi (2.45 GHz).

Les différents travaux réalisés et les résultats obtenus sont décrits dans ce mémoire constitué de cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la présentation du système de conversion RF-DC, et l'état de l'art sur les matériaux utilisés comme redresseurs. Dans un premier temps, la rectenna permettant la récupération de l'énergie électromagnétique en une tension continue est présentée. Les paramètres définissant les performances de ce système sont discutés notamment sa fréquence de fonctionnement et son rendement de conversion. Les deux différentes configurations possibles de redresseurs, soit à partir de transistors à effet de champ ou diodes Schottky, sont introduites, avec les performances de chacune d'elles, nous donnons

¹ <http://www.luminoptex.eu/>

les différentes topologies de circuits de conversion allant d'un circuit utilisant une seule diode (telle que le circuit série ou parallèle) aux circuits utilisant plusieurs diodes, et permettant d'atteindre des tensions de sorties plus importantes, tel que le circuit doubleur ou multiplieur de tension. La deuxième partie est consacrée à un état de l'art sur les matériaux flexibles utilisés dans la littérature avec les différentes fréquences de fonctionnement atteintes dans chaque cas. Trois classes de matériaux sont décrites : les matériaux inorganiques à base de silicium ou les oxydes de métaux, les matériaux organiques à base d'oligomères ou de polymères, et les matériaux hybrides qui combinent les deux classes précédentes. Nous finissons ce chapitre par un bilan sur ces trois matériaux et notre choix de travailler avec les matériaux organiques.

Le deuxième chapitre est une présentation des moyens utilisés pour l'élaboration des diodes organiques. Nous présentons tout d'abord les matériaux utilisés, ensuite, nous développons la méthode d'élaboration de la monocouche auto-assemblée de PFBT, ainsi que les différentes techniques utilisées pour caractériser les surfaces fonctionnalisées : mesure de l'angle de contact, de l'épaisseur, de la spectroscopie XPS et les mesures par spectroscopie UV. Par la suite, nous présentons les méthodes de dépôt utilisés pour l'élaboration des matériaux organiques, ainsi que les différents outils de caractérisation des couches minces formées. La dernière partie de ce chapitre est dédiée à la description des deux structures réalisées, et qui sont la structure verticale et la structure coplanaire. Cette dernière a été développée pour les mesures en fréquences.

Le troisième chapitre présente les résultats de caractérisation électrique et dynamique des diodes à base de pentacène. Nous commençons par les résultats de caractérisation électrique des diodes en structure verticale. Afin d'améliorer le rapport de rectification de la diode réalisée, un traitement de l'électrode en Au (anode) par une monocouche auto-assemblée de PFBT a été effectué. L'amélioration est liée à l'injection des charges dans la couche active. Une étude en fonction de l'épaisseur a été effectuée également afin de réduire la tension seuil de la diode. Nous donnons par la suite, pour cette structure verticale, les résultats de caractérisation dynamique. Un schéma équivalent de la diode est proposé, et une simulation de la fréquence de fonctionnement que nous pouvons atteindre avec la diode à base de pentacène est présentée. Nous finissons cette partie par une étude de simulation montrant l'impact de la capacité de jonction et de la résistance série de la diode sur la réponse en fréquence des composants réalisés. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons les résultats de caractérisation électrique et dynamique des diodes en structure coplanaire

élaborée en utilisant soit des masques mécaniques ou les techniques de lithographie électronique.

Le quatrième chapitre présente les résultats de caractérisation électrique et dynamique des diodes à base de P3HT, un polymère qui est processable en solution, et qui est, de ce fait, plus adapté pour notre application. Nous commençons par étudier les résultats électriques de ces diodes à base de P3HT et l'amélioration de leurs différents paramètres en fonction de la monocouche auto-assemblée, le solvant choisi et l'épaisseur de la couche active. Nous donnons par la suite, pour cette structure verticale, les résultats de caractérisation dynamique. Un schéma équivalent pour la diode est aussi proposé, et une simulation de la fréquence de fonctionnement que nous pouvons atteindre avec la diode à base de P3HT est présentée. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous introduisons un nouveau dopant pour le P3HT à base de triflate de cuivre, qui permet d'atteindre des valeurs de conductivités élevées et une bonne stabilité. La couche de P3HT dopé a été par la suite utilisée pour la réalisation des diodes en structure coplanaire comme couche d'injection des trous entre l'électrode en Or et la couche active de P3HT intrinsèque.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats de caractérisation électrique des diodes à base de pentacène et de P3HT réalisées sur un substrat flexible (papier). Nous commençons tout d'abord par présenter les propriétés du papier utilisé notamment sa stabilité dans les différents solvants et sa faible rugosité. Nous présentons par la suite, les résultats de caractérisation des diodes réalisées ainsi que leur stabilité sous des tests de pliage. Nous finissons ce chapitre par la présentation du procédé permettant de transférer les diodes réalisées sur les supports textiles.

Enfin, nous terminerons par les conclusions et les perspectives à ce travail dans le cadre du projet LUMINOPTX.

*Chapitre I : Généralités et état de
l'art*

I.1. Introduction

La récupération de l'énergie électromagnétique, consiste à transformer l'énergie RF disponible dans l'environnement (Wifi, TV, GSM...) en une énergie continue.

Nous nous intéressons ici, tout d'abord à la présentation du système de conversion (rectenna), ses performances ainsi que les différentes topologies de conversion. En deuxième partie, nous nous intéressons à la partie redresseur à base de diodes, et nous ferons l'état de l'art sur les différents matériaux (inorganiques, organiques, hybrides) qui peuvent être utilisés comme couche active pour l'élaboration des diodes de rectification flexibles.

I.2. Système de conversion RF-DC

I.2.1. Structure d'une rectenna

Le système permettant la conversion de l'énergie électromagnétique en une énergie continue s'appelle rectenna (rectifying antenna). Il correspond comme son nom l'indique à l'association d'une antenne et un circuit de redressement (rectifier+antenna). La *Figure I. 1* donne le schéma fonctionnel d'une rectenna, qui est composée généralement d'une antenne de réception, un filtre haute fréquence, un redresseur et un filtre de sortie passe bas.

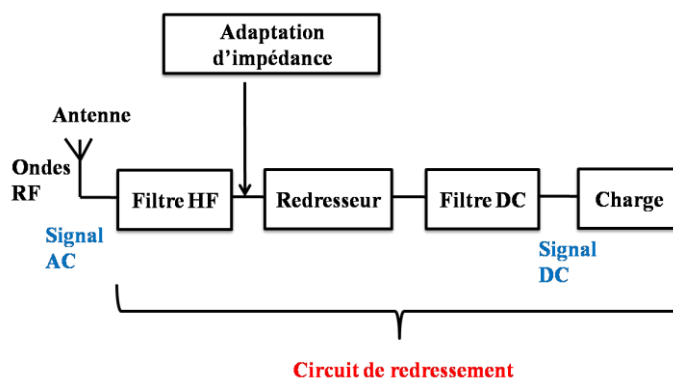


Figure I. 1: Bloc fonctionnel d'une rectenna.

L'antenne de réception capte l'onde électromagnétique et la transmet au circuit de redressement qui sert à transformer cette onde en une tension électrique continue pour alimenter une charge. Le circuit de redressement est composé d'un filtre HF, un redresseur et un filtre DC. Le filtre HF placé entre l'antenne et le redresseur est un filtre passe bas, et sert à empêcher les harmoniques, générées par le redresseur, d'être rayonnées par l'antenne et ceci afin de limiter la pollution du spectre électromagnétique et pour assurer un transfert maximum de la puissance entre l'antenne et le circuit de redressement. Le redresseur est l'élément clé

du circuit de redressement permettant la conversion de l'énergie RF en une énergie électrique. A la sortie du redresseur, un filtre DC est placé (filtre passe-bas), il sert à éliminer la composante alternative composée des harmoniques hautes fréquences générées par le redresseur et à ne laisser passer que la composante continue vers la charge. Un circuit d'adaptation d'impédance est placé entre le filtre HF et l'élément redresseur garantissant une bonne adaptation entre les deux pour un transfert de puissance maximal.

I.2.2. Performances d'une rectenna

Les performances d'une rectenna sont évaluées en tenant compte de deux grandeurs : sa fréquence de fonctionnement et son rendement de conversion.

I.2.2.1 Fréquence de fonctionnement

Le premier paramètre définissant une rectenna est sa fréquence de fonctionnement nommée aussi fréquence de coupure f_c . Il correspond à la fréquence pour laquelle la puissance de sortie est réduite à moitié, et peut être aussi déterminé par le point auquel la tension de sortie atteint $1/\sqrt{2}$ par rapport à la tension d'entrée. Cette fréquence de fonctionnement est déterminée pratiquement à partir de l'élément redresseur qui pourra être un transistor à effet de champ ou une diode dont nous présenterons dans la section I.3 les performances de chacun d'eux.

Si nous considérons une diode Schottky et à partir de son schéma électrique équivalent qui correspond à l'association d'une résistance série R_s et un circuit RC parallèle comme le montre la *Figure I. 2*, la fréquence de coupure de la diode s'écrit alors sous la forme suivante :

$$f_c = \frac{1}{2\pi R_s C_j} \quad (\text{I.1})$$

Avec R_s est la résistance série de la diode et C_j sa capacité.

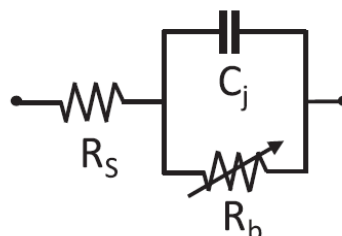


Figure I. 2: Schéma équivalent d'une diode Schottky.

Afin d'avoir une réponse en fréquence élevée, la diode doit posséder une faible résistance série R_s ainsi qu'une faible capacité C_j .

Si nous considérons maintenant les redresseurs à base de transistors à effet de champ, la fréquence de fonctionnement s'écrit dans ce cas ¹:

$$f_c = \sqrt{\frac{f_T}{8\pi R_G C_{GD}}} \quad (\text{I.2})$$

R_G et C_{GD} correspondent respectivement à la résistance de la grille et la capacité grille-drain, f_T désigne la fréquence de transition correspondant à la fréquence pour laquelle le gain en courant est unitaire, il est donné par la formule suivante ¹:

$$f_T = \frac{g_m}{2\pi C_G} = \frac{\mu_{\text{eff}}(V_{GS} - V_{\text{th}})}{2\pi L(2L_{OL} + (\frac{2}{3})L)} \quad (\text{I.3})$$

g_m est la transconductance, C_G la capacité parasite, L_{OL} la longueur de chevauchement (overlap) entre les électrodes source et drain, L la longueur du canal, V_{GS} la tension de grille, V_{th} la tension seuil, et μ_{eff} la mobilité à effet de champ.

I.2.2.2. Rendement de conversion

La rectenna se caractérise aussi par son rendement, c'est-à-dire l'efficacité de capter l'énergie radio fréquence et la transformer en énergie continue. Il existe deux type de rendement : le rendement de conversion RF-DC et le rendement global.

Le premier rendement désigne le rapport entre la puissance totale fournie à la charge et la puissance à l'entrée du circuit de conversion (en sortie de l'antenne).

$$\eta_{\text{RF-DC}} = \frac{P_{\text{DC}}}{P_{\text{in}}} \quad (\text{I.4})$$

La puissance récupérée aux bornes de la charge est donnée par :

$$P_{\text{DC}} = \frac{V_{\text{DC}}^2}{R_L} \quad (\text{I.5})$$

Avec : P_{DC} la puissance continue récupérée aux bornes de la charge de sortie, P_{in} la puissance RF en sortie du circuit de conversion (en sortie de l'antenne), et V_{DC} la tension DC aux bornes de la charge.

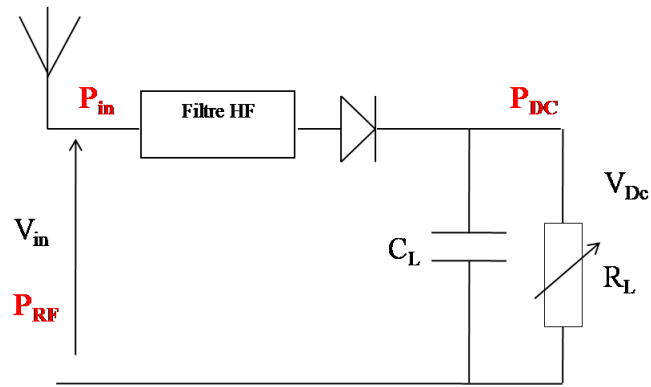


Figure I. 3: Illustration des différentes puissances du rectenna.

Ce rendement de conversion peut varier en fonction de la puissance P_{in} sur une plage comprise entre 0.01 et 70%, comme le montre une étude de simulation réalisée par Zbitou et al², en utilisant une diode commerciale HSMS2820 en configuration série. Les résultats de simulation sont représentés *Figure I. 4*, pour une puissance d'entrée comprise entre -30 et +30 dBm.

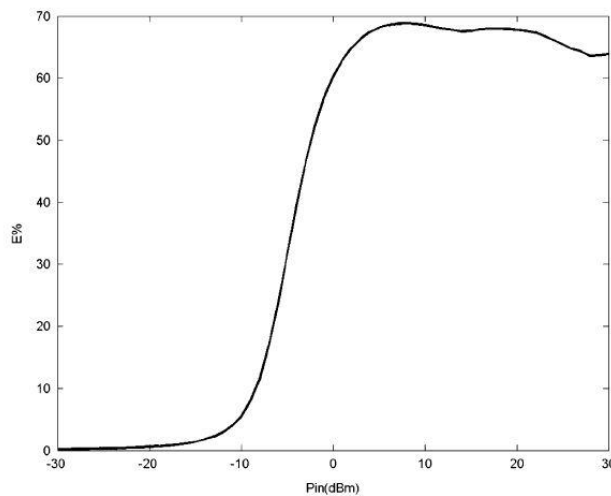


Figure I. 4 : Rendement de conversion en fonction de la puissance à l'entrée du redresseur. ²

Pour mieux caractériser la rectenna, le rendement global est défini comme étant le rapport de la puissance DC fournie à la charge par la puissance captée à l'entrée de l'antenne. Cette grandeur est exprimée par la relation suivante :

$$\eta_G = \frac{P_{DC}}{P_{RF}} \quad (I.6)$$

Des mesures de rendement global ont été effectuées par Douyère et al³, et qui montrent que ce rendement peut varier entre 5% et 50% pour des puissances à l'entrée de l'antenne comprises entre -30 et 0 dBm. Ces mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence

1GHz-5 GHz, en utilisant une diode commerciale SMS 7630-001 en série avec une antenne de polarisation linéaire et une charge de 3.5 kΩ.

Ces rendements de conversion peuvent être maximisés en jouant sur la qualité d'adaptation d'impédance entre l'antenne et la diode de redressement, et ceci à travers des éléments tels que des capacités, des inductances ou des lignes de transmissions (stubs). Les lignes de transmission les plus courantes et les plus utilisées sont les câbles coaxiaux, les lignes bifilaires et les paires torsadées.

I.3. Élément redresseur

Pour l'élément redresseur, deux architectures sont possibles, soit à travers des transistors à effet de champ montés en diodes, soit à base de diodes Schottky. Nous présentons ci-dessous les caractéristiques et les performances de chaque configuration.

I.3.1. Transistor à effet de champ

Les transistors à effet de champ peuvent être utilisés comme des redresseurs, en court-circuitant les deux électrodes grille et drain (d'où la nomination transistor monté en diode). Dans son état passant, un transistor à effet de champ possède deux régimes de fonctionnement : un régime linéaire ($V_{DS} < V_{GS} - V_{th}$) et un régime saturé ($V_{DS} > V_{GS} - V_{th}$), avec V_{DS} , V_{GS} et V_{th} représentant respectivement la tension de drain, la tension de grille et la tension seuil. Si nous considérons le régime saturé, on a $V_{DS} = V_{GS}$, le transistor monté en diode est toujours en régime de saturation, et le courant de saturation s'écrit sous la forme suivante :

$$I_D = \frac{\mu C_G W}{2L} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (I.7)$$

μ est la mobilité des porteurs de charges, C_G est la capacité de l'isolant de grille, W représente la largeur du canal et L sa longueur.

Comme précisé précédemment, la fréquence de fonctionnement d'un transistor à effet de champ est proportionnelle à sa mobilité, sa longueur de canal et sa tension seuil. Bien que la mobilité des transistors à effet de champ est plus importante que celle des diodes Schottky ce qui permettra d'atteindre des réponses en fréquence plus importantes, la tension seuil des transistors à effet de champ (tension qui doit être dépassée pour que le transistor commence à conduire) est plus élevée ($\geq 1V$) par rapport aux diodes Schottky, ce qui diminue le rendement de conversion RF-DC.

Lorsque le niveau de la puissance incidente est important, cette tension n'est pas un facteur limitant, mais dans le cas de la récupération d'énergie électromagnétique, où les niveaux de puissances sont très faibles, les pertes dans ces transistors deviennent problématiques et limitent les performances des rectennas.

I.3.2. Diodes Schottky

Une diode correspond à la mise en sandwich d'une couche active entre deux contacts métalliques. Cette couche active peut être formée par un assemblage de deux semi-conducteurs l'un de type P (dont les trous sont porteurs majoritaires) et l'autre de type N (dont les électrons sont majoritaires). Après la mise en contact des deux semi-conducteurs, les électrons de la zone N vont avoir tendance à diffuser vers la zone P, et les trous de la zone P vers la zone N, ceci crée un champ électrique dirigé de N vers P, qui empêchera la diffusion et qui va maintenir la séparation des trous côté P et des électrons côté N.

Une diode Schottky correspond à la formation de deux contacts : Un contact ohmique où la barrière d'injection de charges entre le métal et le semi-conducteur est négligeable, ce qui permet une circulation libre des porteurs de charges, et le courant électrique passe ainsi dans le dispositif. Après contact, suite à la diffusion des porteurs de charges du semi-conducteur vers le métal, une zone riche en porteurs majoritaires (zone d'accumulation) se forme à l'interface métal-semi-conducteur. Contrairement à ce contact, le contact Schottky tend à s'opposer au passage du courant électrique, où la mise en contact du semi-conducteur avec le métal crée une barrière de potentiel qui s'oppose à la circulation des charges. La diode est évaluée à l'aide de son rapport de rectification, sa tension seuil, sa capacité de jonction et sa résistance série. Par rapport aux transistors à effet de champ, les diodes présentent l'avantage de posséder des capacités de jonction plus faibles. Comme nous l'avons mentionné auparavant, la tension seuil de la diode doit être très faible pour surmonter la problématique des faibles niveaux RF disponibles (à un point de mesure situé à 28 m de l'antenne d'émission, les niveaux du champ électromagnétique sont de l'ordre de 3.87 V/m pour la fréquence 900 MHz, et 2.17 V/m pour une fréquence de 1.8 GHz⁴). Néanmoins, les diodes de type Schottky possèdent des tensions seuils plus faibles que les diodes à jonction PN (~0.6 V), d'où notre choix de travailler avec les diodes de type Schottky.

I.4. Topologie des circuits de conversion

En fonction du nombre de diodes utilisées et leur position dans le circuit de conversion, plusieurs topologies de conversion sont possibles.

I.4.1. Topologie série

Dans cette topologie, la diode comme montre la *Figure I. 5*, est placée en série entre le filtre HF et le filtre DC.

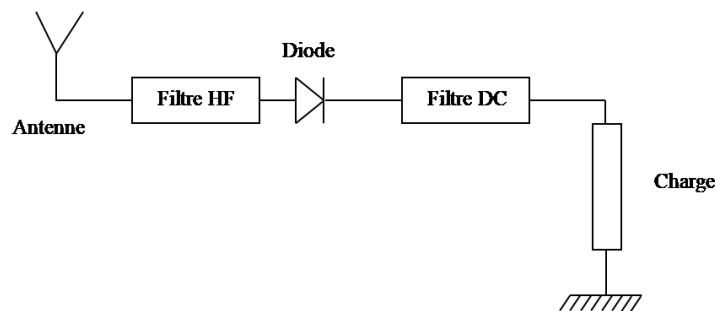


Figure I. 5: Circuit de conversion en topologie série.

L'avantage de cette topologie réside dans sa simplicité de construction, il ya moins de composants et par conséquent moins de pertes (dues à la résistance série et la capacité de jonction de la diode). La simplicité de cette topologie et ses résultats en faibles de puissances font d'elle la plus répandue dans la conception des rectennas. Ainsi plusieurs travaux ont été développés en se basant sur cette configuration⁵⁻⁷. La *Figure I. 6* montre le schéma d'une rectenna en topologie série en utilisant une diode Schottky commerciale HSMS2860, connectée à une antenne patch à double polarisation⁶, pour une fréquence de 5.8 GHz. Un rendement de conversion global de 63 % a été atteint pour une puissance à l'entrée de la rectenna de 25mW, et ceci par l'utilisation des stubs (notés dans la figure par les chiffres 1,2 et 3), et qui servent à assurer une adaptation de 50Ω entre l'antenne et la diode.

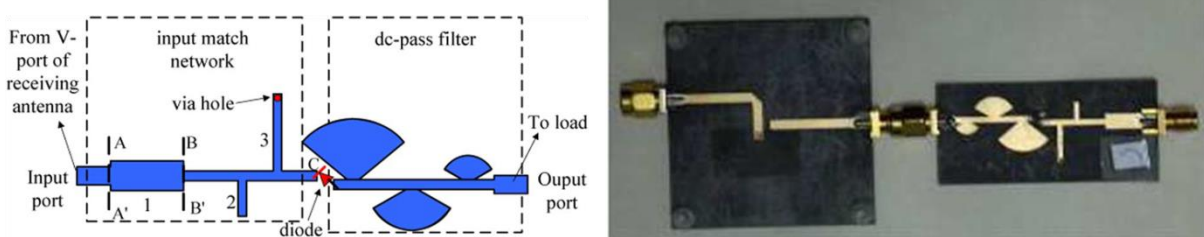


Figure I. 6: Photographie de la rectenna.⁶

I.4.2. Topologie parallèle

La diode dans cette configuration est placée comme le montre la *Figure I. 7*, en parallèle entre le filtre HF et le filtre DC. Cette topologie permet aussi la récupération de faibles niveaux de puissances, comme la topologie série pour sa simplicité de construction, et elle permet aussi d'atteindre des rendements élevés. Plusieurs travaux ont été aussi basés sur cette topologie ^{8,9}. Une efficacité de conversion de 70%¹⁰ peut être atteinte dans ce cas, à une puissance d'entrée de 15 dBm.

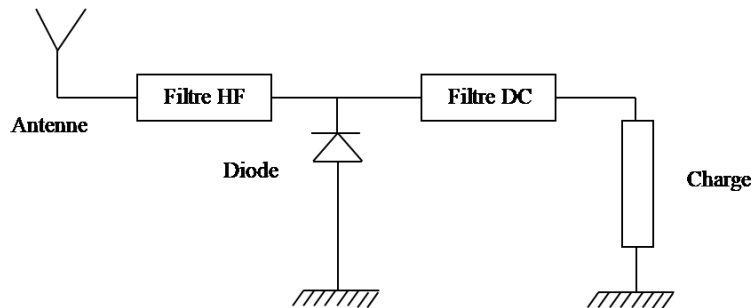


Figure I. 7: Circuit de conversion en topologie parallèle.

Pour les deux topologies série et parallèle, bien que les rendements de conversion soient élevés, les niveaux de tension de sortie sont faibles (d'environ 1V) pour une puissance de 10 dBm à l'entrée du convertisseur.

I.4.3. Topologie en doubleur de tension

La topologie doubleur de tension, est l'association des deux topologies citées ci-dessus (*Figure I. 8*), elle comporte deux diodes, l'une montée en série et l'autre en parallèle. Cette topologie permet de produire une plus forte tension DC en sortie de la rectenna. En effet, dans cette configuration, pendant l'alternance positive, la diode 2 est passante et la diode en 1 est bloquée, et pendant l'alternance négative le phénomène inverse est produit, et par conséquent la tension en sortie est doublée.

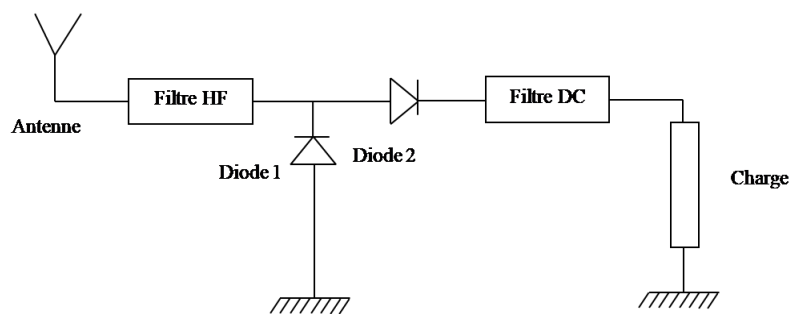


Figure I. 8: Topologie de la rectenna en doubleur de tension.

Une rectenna en doubleur de tension¹¹ est représentée *Figure I. 9*, une efficacité de 60% et une tension de sortie de 0.77 V ont été mesurées pour une puissance d'entrée de -10 dBm.

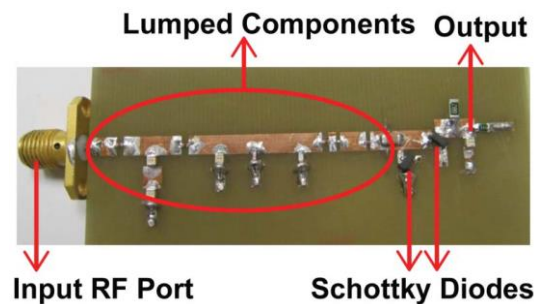


Figure I. 9: Photographie d'une rectenna en topologie doubleur de tension.¹¹

Bien que cette topologie permette d'atteindre des tensions de sortie plus importantes que celles de la configuration série, elle est plutôt adaptée pour les niveaux de puissance en entrée plus importants. En effet, les pertes au niveau de la diode et qui sont dues principalement à sa résistance série augmentent avec le nombre de diodes utilisées.

I.4.4. Topologie multi-diodes

Plusieurs topologies ont été aussi développées afin d'augmenter la tension de sortie, telles que le circuit multiplicateur de tension ou le pont de diodes (*Figure I. 10*). Le circuit multiplicateur est réalisé en mettant en cascade deux doubleurs de tensions. Le redresseur en pont de diodes connu aussi sous le nom de pont de Graetz est aussi un redresseur doubleur de tension, il est constitué de quatre diodes. Ces deux topologies sont utilisées afin d'augmenter la tension de sortie de la rectenna. Cette tension peut être augmentée davantage en associant plusieurs doubleurs de tensions (multiplicateur de Cockcroft).

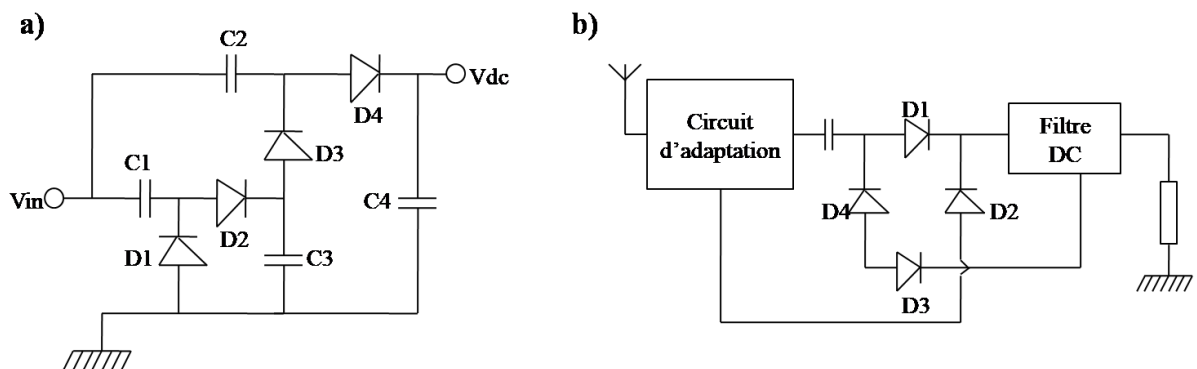


Figure I. 10: a) Circuit multiplicateur de tension, b) Circuit en pont de diodes.

La Figure I. 11 représente une rectenna en pont de diodes¹². Il s'agit d'une rectenna imprimée sur un substrat RT/Rogers Duroid 5880, utilisant une antenne patch rectangulaire à polarisation linéaire, un circuit de conversion en pont de diodes et une charge de 1050Ω . Les diodes sont placées dans deux boîtiers, l'un à anode commune HSMS 2863 et l'autre à cathode commune HSMS 2864. Pour ce système, une tension de sortie de 3.6 V a été récupérée pour une puissance reçue au niveau de l'antenne de 26.22 mW .

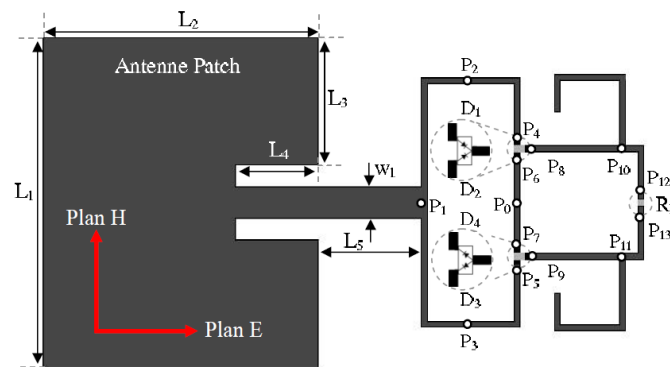


Figure I. 11: Rectenna en pont de diodes.¹²

Ces structures permettent d'avoir des tensions de sortie importantes, néanmoins le rendement de conversion est faible dans le cas des faibles puissances incidentes à cause des pertes dans les diodes.

I.4.5. Réseau de rectennas

Une autre façon d'améliorer les performances de la rectenna à savoir son rendement et/ou sa tension de sortie est d'utiliser un réseau de rectennas. Ces rectennas peuvent être associées en série, en parallèle ou en cascade¹³(Figure I. 12).

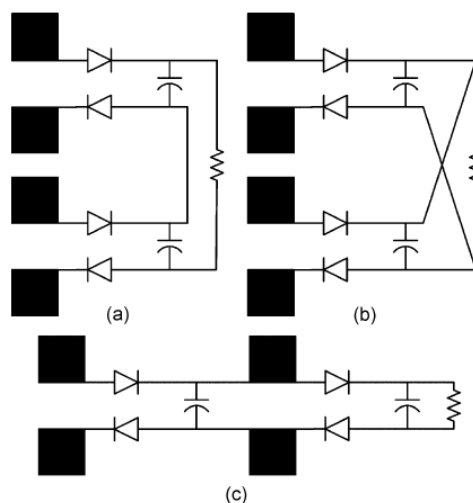


Figure I. 12: Layout de différentes topologies de réseaux de rectennas : a) série, b) parallèle et c) cascade.¹³

Si on résume donc les différentes topologies citées ci-dessus, on peut dire que la topologie utilisant une seule diode est celle qui permet d'avoir le rendement le plus élevé surtout dans le cas de faibles niveaux de puissances. Les topologies utilisant plus d'une diode sont plus adaptées pour les niveaux de puissances plus élevées où les pertes dans les diodes seront négligeables.

Une étude de simulation a été effectuée par Marian et al¹⁰, afin de montrer les performances qui peuvent être atteintes, en termes de rendement de conversion et de tension de sortie, dans le cas des trois configurations : série, parallèle et pont de diodes. Les diodes utilisées sont des diodes commerciales de type HSMS 2850, 2860, 2820 pour les configurations série, parallèle, et pont de diodes respectivement. Le choix de la diode a été effectué pour chaque configuration afin d'avoir une structure optimisée pour :

- Faible niveau de puissances : en dessous de 1mW ou 0dBm (configuration série).
- Niveau de puissances intermédiaire : entre 1 et 100 mW ou 0 et 20dBm respectivement (configuration parallèle).
- Niveau de puissances élevées : > 100 mW ou 20 dBm (circuit en pont de diodes).

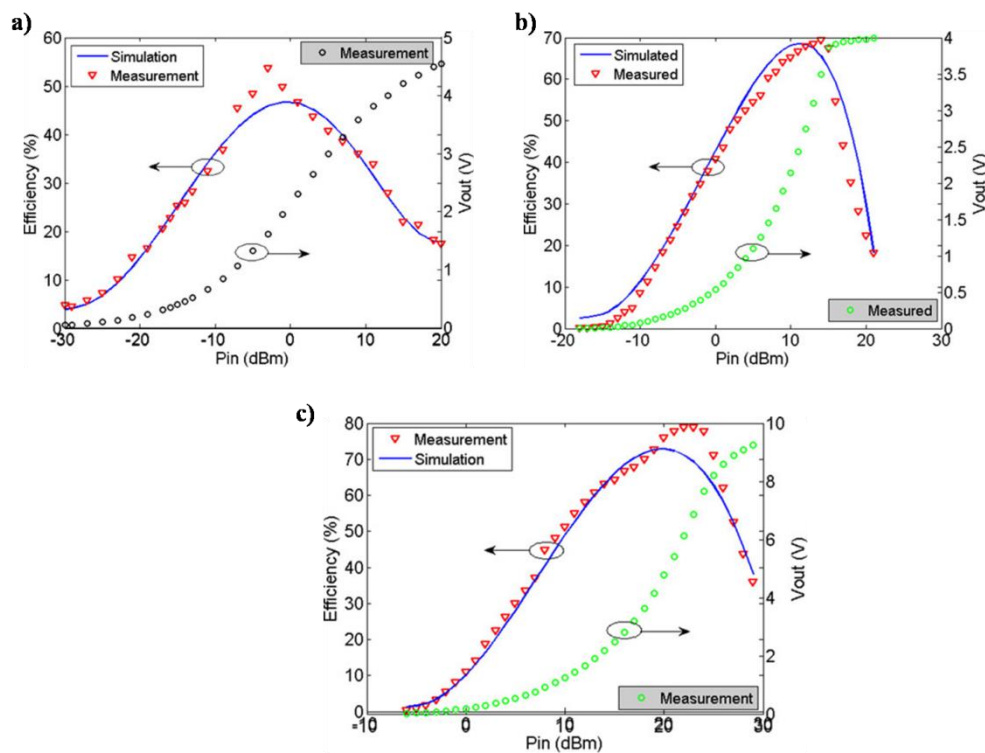


Figure I. 13: Rendement de conversion et tension de sortie pour : a) une diode série, b) une diode parallèle, c) une topologie en pont de diodes.¹⁰

Les résultats de simulation de ces différentes configurations sont donnés *Figure I. 13*. Cette étude montre que le rendement de conversion est plus important dans le cas de la configuration série, où il est de l'ordre de 50% pour une puissance incidente comprise entre -5

et 0 dBm. Pour cette même gamme de puissance, le rendement de conversion est compris entre 20 et 30% pour une configuration parallèle, et entre 2 et 8% pour une configuration en pont de diodes.

Une autre façon d'évaluer ces différentes topologies consiste à utiliser le facteur de mérite. Ce facteur a été introduit par Marian et al⁵, comme le produit normalisé de la tension de sortie de la rectenna par le rendement de conversion (*Figure I. 14*).

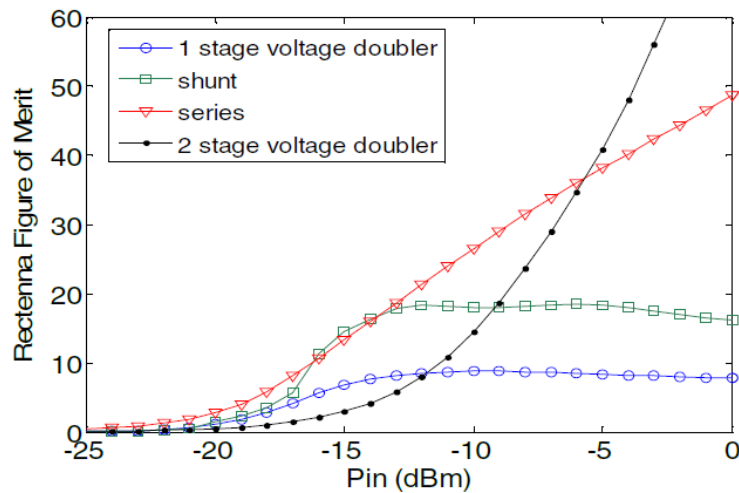


Figure I. 14: Figure de mérite en fonction de la puissance RF pour différentes structures.⁵

On peut constater d'après cette figure que la topologie diode série est celle qui présente le meilleur facteur de mérite sur la gamme des faibles niveaux de puissances.

I.5. Les matériaux flexibles pour applications RF

Dans cette partie, nous montrons un état de l'art sur les différents matériaux flexibles qui ont été utilisés pour la réalisation des redresseurs destinés pour des applications radiofréquences, à savoir les matériaux inorganiques, organiques et hybrides.

I.5.1. Matériaux inorganiques

Les matériaux inorganiques utilisés pour des applications RF peuvent être classés en deux catégories : soit à base de silicium, soit à base d'oxydes métalliques.

Le silicium est le composé le plus répandue dans l'industrie des semi-conducteurs, il constitue une référence pour les applications RF. Afin de combiner ces propriétés avec l'électronique flexible, il a été intégré avec des matériaux tels que les nano-membranes de silicium. Ces derniers¹⁴ sont des structures cristallines de taille nanométrique ($\leq 100\text{nm}$), elles peuvent être formées par exfoliation chimique ou mécanique, en faisant un traitement HF sur

un substrat SOI (*Figure I. 15*). En partant d'une nano-membrane de silicium (SiNM) reportée sur un substrat de PET, Yuan et al¹⁵, ont développé un transistor à effet de champ possédant une fréquence de coupure de 1.9 GHz à la tension $V_{DS} = 4V$.

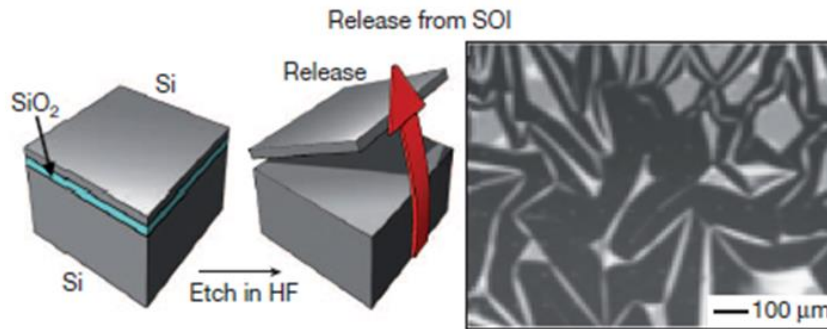


Figure I. 15 : Représentation de la synthèse de la nano-membrane de silicium.¹⁴

En améliorant les paramètres du transistor (sa résistance série et sa capacitance), la fréquence de coupure a été améliorée jusqu'à 2.4 GHz¹⁶. En optimisant le procédé du transfert de la nano-membrane (transfert assisté par PDMS), une fréquence de coupure plus importante de l'ordre de 3.8 GHz a été atteinte par Sun et al¹⁷ (*Figure I. 16*). Par ailleurs, l'application de cette technique de transfert de la nano-membrane sur des transistors à effet de champ à double grille, sur un substrat de cellulose a permis d'atteindre une fréquence de coupure de 4.9 GHz¹⁸.

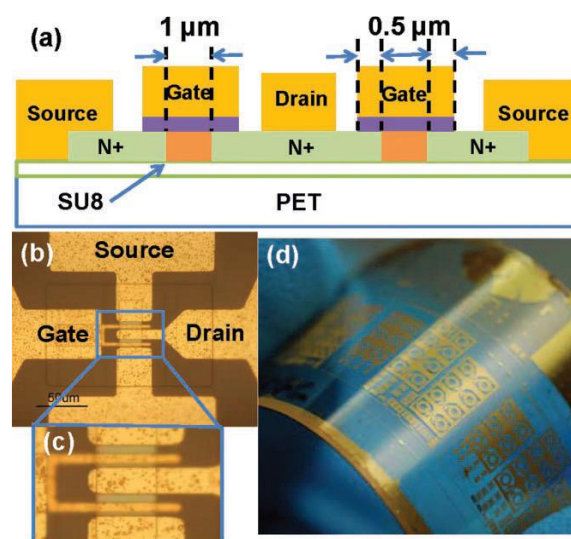


Figure I. 16 : (a) structure du transistor réalisé, (b)-(c) image microscopique et (d) image du transistor réalisé sur du PET sous pliage.¹⁷

La deuxième classe de matériaux inorganiques pour des applications souples en fréquences est basée sur des oxydes métalliques semi-conducteurs. Suite à la découverte du premier transistor à effet de champ à base d'oxyde d'étain (SnO_2) en 1964¹⁹, et en plus des premiers transistors à base d'oxyde de zinc (ZnO) en 1968²⁰, les travaux sur cette classe de matériaux ont connu un essor considérable à partir des années 2000. Le ZnO a été l'un des matériaux les plus étudiés notamment pour sa mobilité de l'ordre de $2.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ supérieure à la mobilité du silicium amorphe²¹. Ceci a changé rapidement avec la démonstration du premier transistor à effet de champ à base de l'oxyde d'indium de gallium et de zinc (IGZO) en 2004²², pour lequel des mobilités pouvant atteindre jusqu'à $50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ont été démontrées²³. Ces performances en termes de mobilité ainsi que la facilité de dépôt de ce matériau sur substrat flexible ont ouvert la voie vers le développement d'applications hautes fréquences voire ultra-hautes fréquences des composants à base d'IGZO. Les premiers travaux sur ce matériau utilisant des structures de transistors à effet de champ, ont été rapportés par Kawamura et al^{24,25}, du laboratoire de Tokyo, qui a développé un transistor à effet de champ fonctionnant à la fréquence de 13.56 MHz pour des applications en RFID. Le dispositif réalisé permet de redresser une tension de sortie de 12V en appliquant une tension sinusoïdale à l'entrée de $\pm 9\text{V}$, et ceci en utilisant un dispositif multiplieur de tension. Par la suite, plusieurs chercheurs ont concentré leurs travaux sur cette thématique dont le but d'atteindre des fréquences de fonctionnement dans la gamme ultra-haute-fréquence (300 MHz-3 GHz). Les premiers travaux qui ont dépassé la fréquence de fonctionnement de 13.56 MHz, sont ceux de l'équipe de Muzenrieder et al²⁶, de l'Institut de Zurich, avec un TFT à base d'IGZO, fonctionnant à 135 MHz. Le transistor a été réalisé sur un substrat flexible de polyimide (PI) dont les contacts ont été réalisés par lithographie électronique. Le composant montre une bonne stabilité sous un rayon de courbure de 3.5 mm. Ces performances ont été atteintes en réduisant la capacité du transistor, et en diminuant sa largeur de canal à une valeur de 500 nm.

Comme il a été mentionné ci-dessus, des fréquences de fonctionnement plus importantes peuvent être atteintes en utilisant des diodes Schottky. La première diode à base d'IGZO fonctionnant en ultra-hautes fréquences a été développée par Chasin et al²⁷, chercheurs de l'IMEC. La diode réalisée possède une densité de courant élevée (800 A cm^{-2}) à une tension de 1V et une surface de $120 \times 100 \mu\text{m}^2$. En termes de fréquence de fonctionnement, la fréquence de coupure estimée à partir des mesures des paramètres S est de 1.8 GHz. L'intégration de cette diode dans un circuit de redressement simple alternance, montre une fréquence de coupure de 1.1 GHz²⁸. Dans ce travail, les auteurs ont étudié aussi l'impact des

électrodes sur les performances de la diode. Les résultats obtenus ont été atteints en assurant un contact ohmique en utilisant le Molybdène, et en assurant un contact Schottky avec la couche d'IGZO en traitant le contact en Palladium avec du plasma O₂. Une amélioration du rapport de rectification de cinq ordres de grandeurs a été obtenue. Le même groupe, a aussi fabriqué un circuit de redressement double alternance capable de fournir une tension continue de 1V à partir d'une antenne de réception située à une distance de 2m et fonctionnant à 868 MHz²⁹ (Figure I. 17).

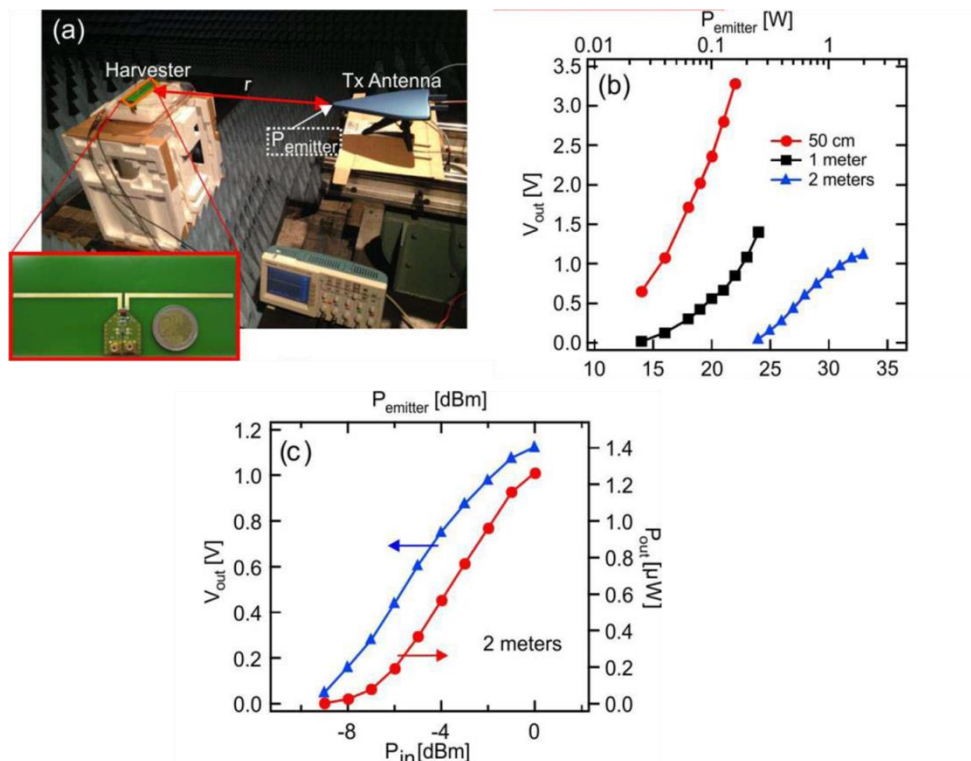


Figure I. 17 : a) dispositif de mesure, b) tension de sortie en fonction de la puissance émise par l'antenne à partir de différentes distances antenne-circuit de rectification, c) tension de sortie et puissance de sortie mesurées à partir d'une distance de 2m.²⁹

D'autres travaux ont été aussi effectués en utilisant ce matériau afin d'atteindre des fréquences de fonctionnement plus importantes, notamment par Zhang et al³⁰, de l'Université de Manchester, qui ont montré une diode Schottky à base d'IGZO possédant une fréquence de fonctionnement de 6.5 GHz, et capable de délivrer une tension de sortie de 0.6 V en appliquant une tension sinusoïdale de 2V à la fréquence 2.45 GHz. La diode a été réalisée en utilisant comme contacts : le Platine et l'Aluminium. Une optimisation de l'épaisseur de la couche active ainsi que les conditions de dépôt sont à l'origine de l'amélioration de ces performances.

Parmi les matériaux qui ont été utilisés aussi pour l'élaboration des diodes Schottky pour des applications de redressement, on trouve le ZnO, néanmoins les fréquences de fonctionnement ne dépassent pas la fréquence 13.56 MHz^{31,32}. Les différentes performances mentionnées ci-dessous en utilisant les oxydes métalliques dans des circuits de redressement sont résumées dans le *Tableau I. 1*.

Tableau I. 1: Performances des circuits de redressement à partir des oxydes métalliques.

Matériau	Element redresseur	Substrat	fréquence (MHz)	V _{in} (V)	V _{dc} (V)	Année	Référence
IGZO	4 TFT	verre	13.56	±9	12	2010	24
	TFT	PI	135	-	-	2013	26
	Diode schottky Pd/IGZo/Mo	verre	1100	±2	0.6	2013	28
	Diode schottky doubleur de tension Pd/IGZo/Mo	verre	868	-	1	2014	29
	Diode schottky Pt/IGZo/Al	PET	2450	±2	0.6	2015	30
ZnO	Diode schottky Ag/ZnO/Al	PET	13.56	±5	4.5	2012	31
	Diode schottky Au/ZnO/Al	PEN	13.56	±4	1.2	2016	32

Ce tableau montre qu'en utilisant des matériaux de types ZnO, la fréquence de fonctionnement du redresseur est limitée à 13.56 MHz, et que des fréquences plus élevées de l'ordre du GHz sont envisageables en utilisant des redresseurs à base d'IGZO.

I.5.2. Matériaux organiques

Les matériaux organiques sont généralement classés en deux catégories, selon la valeur de leur masse moléculaire : les polymères et les petites molécules. Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités répétitives (qui sont également appelés motifs ou monomères). Ces matériaux se déposent généralement en solution. Une petite molécule est un composé organique de faible poids moléculaire, qui ne présente pas cette répétition de motifs. Cette deuxième famille de matériau est généralement déposée par évaporation thermique sous vide.

Les propriétés intéressantes de ces matériaux sont le faible coût, la flexibilité. Ils sont attractifs pour différentes applications tels que les transistors organiques à effet de champ, les diodes organiques électroluminescentes, les cellules photovoltaïques, les diodes organiques de redressement...

Le pentacène est la petite molécule qui a été certainement la plus étudiée pour ce type d'application. Grâce à sa mobilité élevée ($>1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$), et son niveau HOMO élevé (-5.1 eV), le pentacène est un matériau adéquat qui peut être utilisé avec des métaux stables à l'air tels que l'or et l'aluminium. De nombreuses études ont été effectuées en utilisant le pentacène pour des applications de redressement, dont le premier dispositif a été publié en 2003, par Baude et al³³ de l'université de Minnesota, à base de transistors, et présentant une fréquence de fonctionnement de 125 kHz. Néanmoins c'est avec les diodes Schottky que les meilleures performances ont été atteintes. Le premier dispositif à base de diode Schottky a été publié par Steudel et al³⁴, de l'IMEC, en utilisant une couche d'injection de charges de PEDOT :PSS, la diode réalisée a présenté une fréquence de coupure de 50 MHz, dans une configuration simple alternance. Plusieurs travaux ont été ainsi développés, en 2010 Kang et al³⁵, de l'université de Corée, ont montré une diode à base de pentacène réalisée sur substrat flexible de PES capable de redresser une tension de sortie de 3V , en appliquant une tension d'entrée de 7V , et à une fréquence de 25 MHz. Ce groupe a associé ce résultat à l'effet de l'épaisseur de la couche active de pentacène ainsi que l'utilisation d'une couche d'injection de charges de MoO₃, et en utilisant la même épaisseur de pentacène $\sim 100 \text{ nm}$, avec une couche de HAT-CN³⁶, une tension de sortie de 5V a été obtenue à une fréquence de 100 MHz, et des rapports de rectifications de l'ordre de 10^5 ont été obtenus avec cette structure. En utilisant un substrat flexible de polyimide (PI), Cvetkovic et al³⁷, de l'université de Suisse, ont montré une diode Schottky à base de pentacène sans aucune couche d'injection de charges et présentant une fréquence de fonctionnement de 1MHz , ainsi qu'un rapport de rectification de l'ordre de 10^3 .

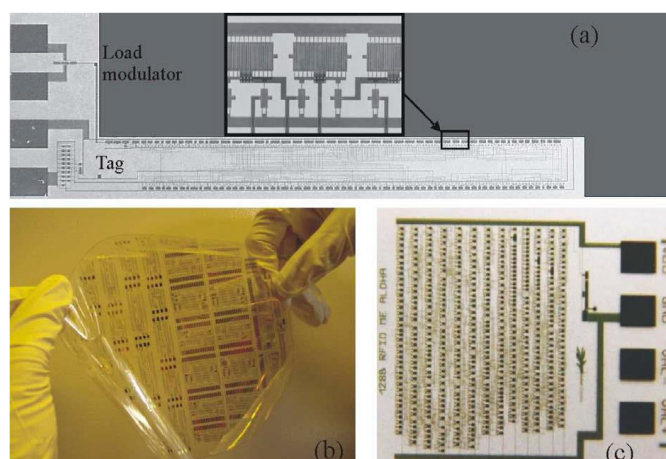


Figure I. 18: a) génération 1 transpondeur 64-bits, b) plaquette de silicium 6 pouces contenant les puces transpondeurs, c)génération 2 transpondeurs à 128 bits. ³⁸

En utilisant deux diodes à base de pentacène en configuration doubleur de tension sur un substrat flexible de PEN, par Myny et al³⁹ de l'IMEC, une tension de sortie de 14.9 V a été récupérée à une fréquence de 13.56 MHz en injectant un signal d'entrée de $\pm 10.9V$. Le même groupe a démontré que ce dispositif pourrait être utilisé pour alimenter des puces transpondeurs 64 et 128 bits à une fréquence RFID de 13.56 MHz³⁸, et ceci à partir d'une distance de 10cm par rapport à la source RF (*Figure I. 18*).

Les études ci-dessus à base de pentacène montrent que l'amélioration des performances pourra être due soit à l'utilisation d'une épaisseur optimisée, soit à l'amélioration du contact ohmique en utilisant une couche d'injection de charges, néanmoins les fréquences atteintes restent relativement faibles. Une étude très récente par Kang et al⁴⁰, de l'Université de Corée, a montré qu'avec des diodes à base de pentacène, une tension de sortie de 3.8 V a été mesurée à une fréquence de 1 GHz a été obtenue, en appliquant une tension d'entrée de 10V. Un rapport de rectification de 10^7 , une tension seuil de 0.1 V ainsi qu'une mobilité de $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ont été obtenus avec cette structure (*Figure I. 19*). Ce dispositif utilise une monocouche auto-assemblée (SAM) de PFBT afin d'améliorer l'injection de charges entre l'Au et la couche de pentacène.

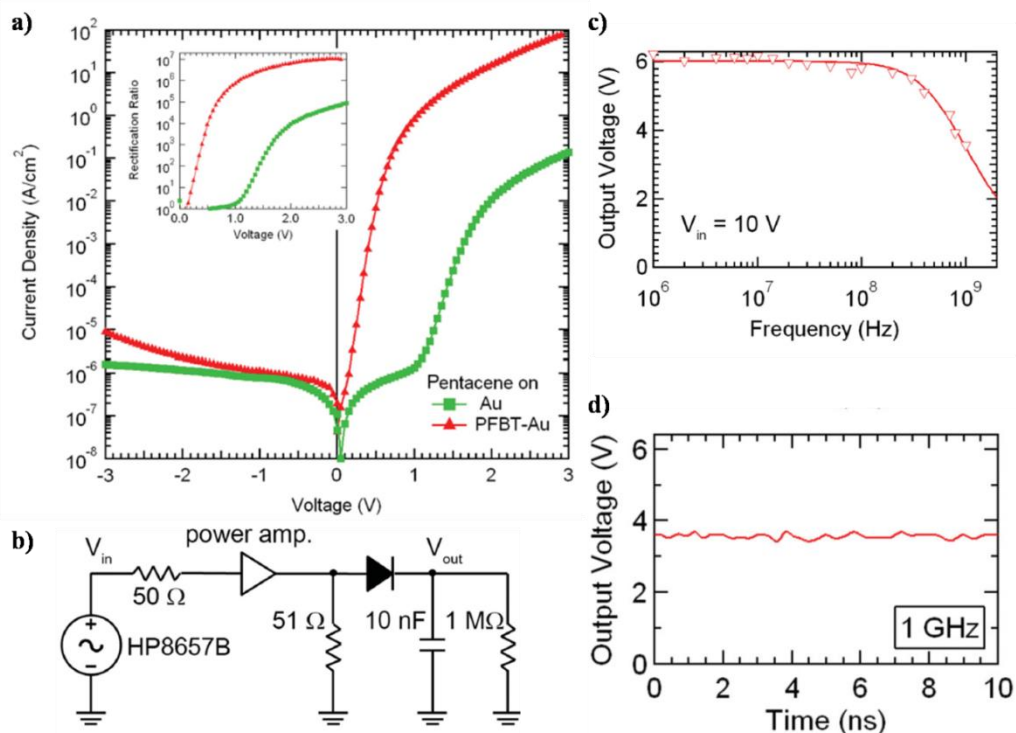


Figure I. 19: a) Caractéristique électrique de la diode avec et sans PFBT, b) circuit de redressement, c) tension de sortie en fonction de la fréquence, d) tension de sortie obtenue pour une fréquence de 1 GHz.⁴⁰

Notons que les SAMs et en particulier le PFBT a été largement utilisé dans différents dispositifs électroniques: des transistors à effet de champ⁴¹⁻⁴⁴, des OLEDs, des cellules

solaires, des mémoires ⁴⁵... Cette couche agit à la fois sur l'injection de charges, elle forme un moment dipolaire en contact avec l'or ce qui permet de modifier son travail de sortie. Elle améliore aussi la morphologie de la surface et permet une bonne organisation des molécules. Une des explications est aussi le changement d'orientation des molécules de pentacène déposées sur le PFBT, où elles tendent à s'orienter verticalement à la surface et elles sont plus ordonnées par rapport à des molécules de pentacène déposées sur une surface non traitée, ce qui favorise le transport de charges (*Figure I. 20*).

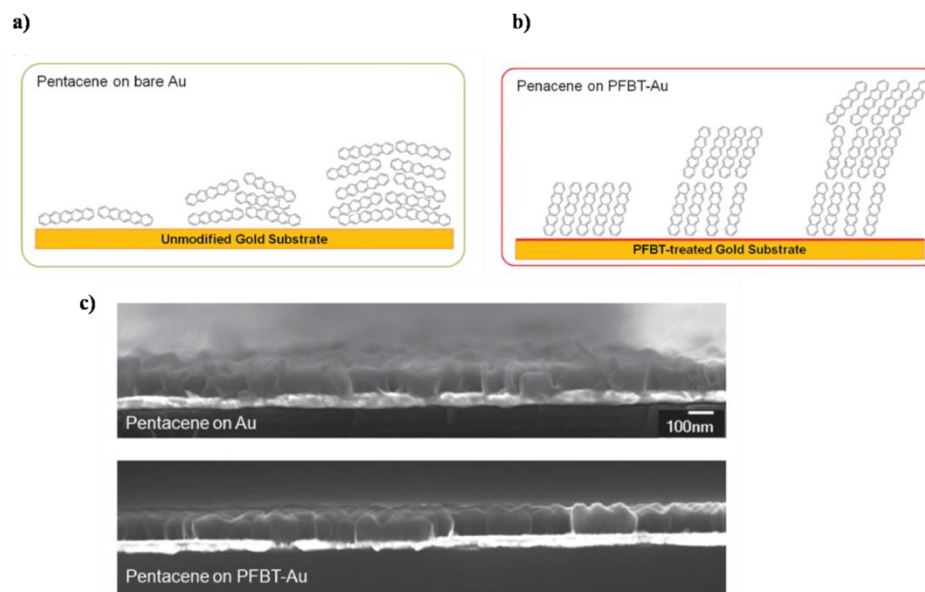


Figure I. 20: Orientation des molécules de pentacène sur a) une surface non traitée, b) sur une surface traitée, c) Images MEB résultantes dans les deux cas. ⁴⁰

L'utilisation de la SAM a été combinée avec la couche d'injection de charge, pour démontrer un dispositif qui pourrait fonctionner jusqu'à 1 GHz, la tension de sortie mesurée est de 0.31 V en appliquant une tension de 2V. A une fréquence de 700 MHz, la tension de sortie mesurée est de l'ordre de 1V. Ce travail publié par Im et al⁴⁶, de l'université de Corée, a été réalisé sur une molécule de C₆₀, en utilisant comme contact de l'Al. Le contact ohmique a été amélioré en utilisant une couche de WO₃, une SAM de HMDS a été utilisé afin de favoriser le contact Schottky, en diminuant le travail de sortie de l'Al de 4.6 à 4.3 eV.

Ces travaux ont été réalisés avec des petites molécules déposées par la technique d'évaporation sous vide. D'autres travaux ont été développés en utilisant des matériaux déposés en solution soit à base de petites molécules ou à base de polymères afin de développer une technologie haute fréquence faible coût. Parmi les petites molécules déposées en solution, on trouve le C₁₀-DNBDT utilisé en configuration transistor par Uno et al⁴⁷ de l'université du Japon, ce transistor intégré dans une configuration de redressement simple

alternance montre une fréquence de coupure de 22 MHz. Ce même groupe a aussi montré une fréquence de coupure de 10 MHz en utilisant le DNNT⁴⁸. Une autre approche pour déposer des petites molécules en solution consiste à faire des mélanges avec des polymères, ces mélanges assurent une bonne cristallisation pour les petites molécules⁴⁹⁻⁵¹. Ceci a été aussi démontré en utilisant des mélanges avec des polymères isolants tels que le polystyrène⁵². Semple et al³², de l'université de Londres, ont récemment réalisé une diode Schottky présentant une fréquence de coupure de 400MHz dans une configuration de redressement simple alternance en utilisant un mélange C₆₀ : polystyrène (Figure I. 21).

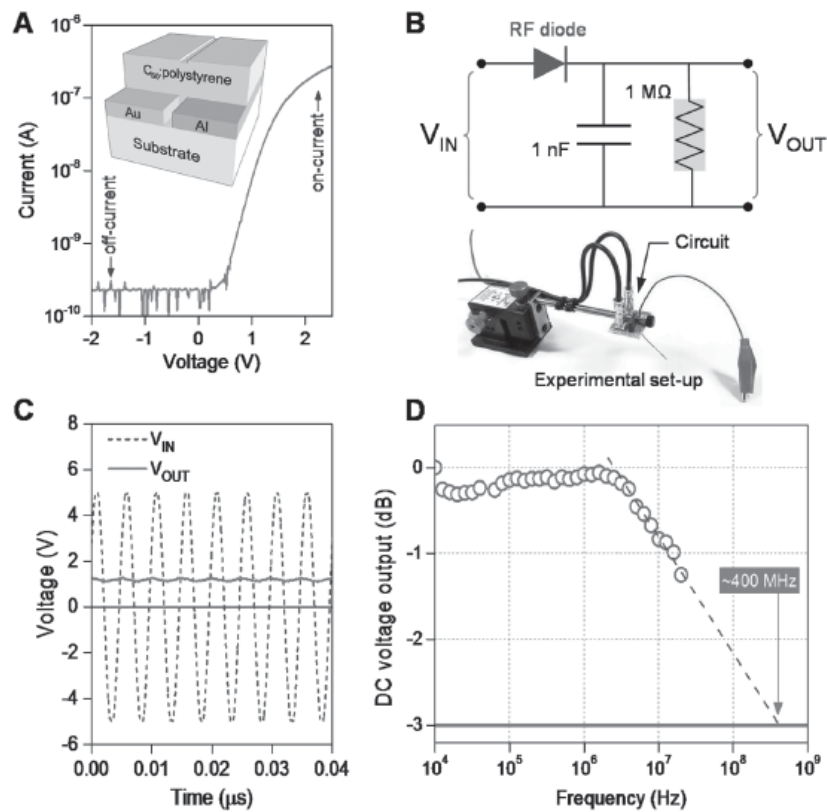


Figure I. 21: a) Caractéristique électrique de la diode utilisant le mélange C₆₀ : PS, b) Circuit de redressement, c) Tension de sortie résultante à une fréquence de 13.56 MHz, d) tension de sortie en fonction de différentes fréquences montrant la fréquence de coupure.³²

En raison des faibles valeurs de mobilités des polymères, peu de travaux ont été développés pour leur utilisation comme diodes Schottky de redressement. Altazin et al⁵³, du CEA de Grenoble, ont réalisé une diode Schottky à base de TFB (Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-N-(4-sec-butylphenyl)-diphenylamine)) et qui montre une tension de sortie de 1.5V en appliquant une tension d'entrée de 6V, pour une fréquence de 13.56 MHz. En utilisant du P3HT, Kim et al⁵⁴, de l'université de Corée, ont mesuré une tension de sortie de 3.2V avec une tension d'entrée de 10V pour une fréquence de 1MHz. Lin et al⁵⁵, de l'université de

Taiwan, avec de PQT-12, ont obtenu une tension de sortie de 4V à une fréquence de 13.56 MHz en appliquant une tension d'entrée de 10V. Ils ont aussi montré la faisabilité de ce dispositif pour alimenter une LED (*Figure I. 22*).

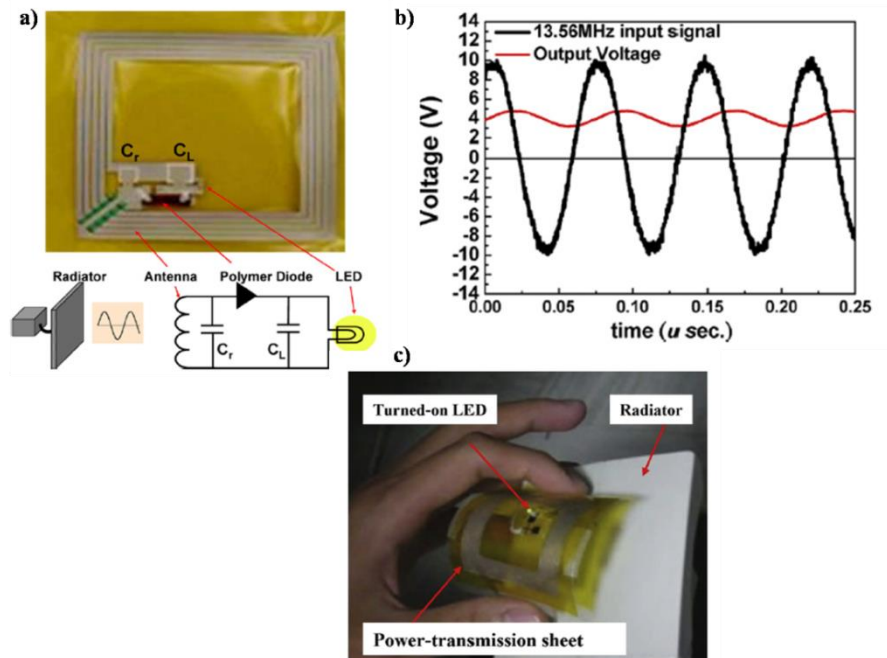


Figure I. 22: a) Images illustrant le dispositif de redressement sur substrat flexible, b) tension de sortie de la diode à base de PQT-12 pour la fréquence 13.56 MHz, c) images montrant l'alimentation du LED à partir du circuit de redressement.⁵⁵

Parmi les polymères étudiés dans la littérature, on trouve aussi le PTAA, utilisé par Heljo et al⁵⁶ de l'université de Finlande, qui ont démontré principalement la stabilité de la diode après son exposition pendant un mois à l'air. Ils ont montré par ailleurs, que la diode dans une configuration simple alternance est capable de fournir après cette exposition une tension de sortie de 3.5V en appliquant une tension d'entrée de 10V à la fréquence 13.56 MHz. Le même groupe a étudié cette diode dans une configuration doubleur de tension sur un substrat de PET, où la tension de sortie mesurée est de 8,4V⁵⁷. Le *Tableau I. 2* résume les différents travaux cités ci-dessus.

Tableau I. 2: Performances des circuits de redressement à partir de matériaux organiques.

Matériau	Elément redresseur	Substrat	fréquence (MHz)	V _{in} (V)	V _{dc} (V)	Année	Référence
Petites molécules							
Pentacène	diode Schottky Au/PEDOT:PSS/pentacène/ Al	Si	50	±18	8	2005	³⁴
	diode Schottky Au/MoO ₃ /pentacène/Al	PES	25	±7	3	2010	³⁵
	diode Schottky Au/HAT-CN/pentacène/Al	PES	100	±7	5	2014	³⁶
	Doubleur de tension Au/pentacène/Al	PEN	13.56	±10.9	14.9	2008	³⁹
	diode Schottky Au/PFBT/pentacène/Al	Verre	1000	±10	3.8	2016	⁴⁰
C ₆₀	diode Schottky Al/WO ₃ HMDS/C ₆₀ /BCP/Al	Verre	700	±2	1	2011	⁴⁶
	diode Schottky Al/C ₆₀ -PS/Au	Verre	13.56	±5	1.2	2016	³²
C10-DNBDT	TFT	Verre	15	±15	8	2015	⁴⁷
DNTT	TFT	Verre	15	±15	8	2014	⁴⁸
Polymères							
TFB	diode Schottky ITO/PEDOT : PSS/TFB/Al	Verre	13.56	±6	1.5	2014	⁵³
P3HT	diode Schottky Au/P3HT/Al	Verre	1	±10	3.2	2010	⁵⁴
PQT-12	diode Schottky IZO/PEDOT : PSS/PQT-12/Al	PC	13.56	±10	4	2011	⁵⁵
PTAA	diode Schottky Cu/PTAA/Ag	PET	13.56	±10	3.5	2013	⁵⁶
	Doubleur de tension Cu/PTAA/Ag	PET	13.56	±10	8.4	2014	⁵⁷

Ce tableau montre que des fréquences de fonctionnement dans la gamme ultra-haute fréquences peuvent être atteintes en utilisant des petites molécules, et en améliorant l'injection

de charge dans la couche active par l'intermédiaire des monocouches auto-assemblées et/ou couches d'injection de charge. Pour cela, nous nous sommes intéressés en premier lieu aux petites molécules et à l'amélioration de l'injection des charge dans la couche active par monocouches auto-assemblées. En deuxième lieu, nous avons essayé d'améliorer les performances électriques des diodes à base de polymère soit par des monocouches auto-assemblées ou par des couches d'injection formées d'un polymère dopé en solution.

I.5.3. Matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques, ou bien un système dans lequel les matériaux sont de deux natures différentes (cas de la jonction PN), en tirant profit de la flexibilité des matériaux organiques et des mobilités importantes des matériaux inorganiques. Tous les travaux que nous avons cités ci-dessus concernent l'utilisation d'un seul type de matériau soit organique ou inorganique, des travaux en utilisant des structures hybrides ont été aussi développés. Pal et al⁵⁸, ont montré une diode de rectification organique-inorganique (Pentacène/ZnO) avec une tension de sortie de 0.1V en appliquant une tension d'entrée de 2V à la fréquence de 15 MHz. Des propriétés similaires ont été aussi obtenues en utilisant le ZnO avec le PQT-12 par Sun et al⁵⁹. La structure réalisée montre aussi une bonne stabilité après stockage à l'air, pendant une période de deux mois. Kleemann et al⁶⁰, ont réalisé une structure PIN (pentacène dopé p/ pentacène intrinsèque/ C₆₀ dopé n), le dopant utilisé pour le pentacène est le F₆-TCNNQ, et pour le C₆₀ est le W(hpp)₄. En appliquant une tension d'entrée de 2V, la tension de sortie mesurée est de 0.5 V à 300 MHz.

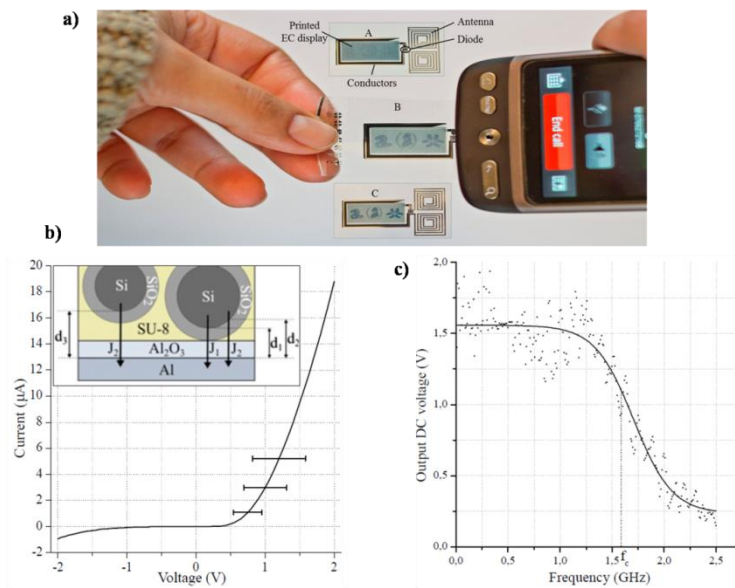


Figure I. 23: a) Illustration du dispositif électro chrome, b) Caractéristique électrique de la diode obtenue, c) tension de sortie en fonction de la fréquence.⁶¹

Très récemment, Sani et al⁶¹, de l'université de Suède, ont montré une diode de rectification en utilisant une combinaison de microparticules de silicium et des microparticules de NbSi₂ (Siliciure de Niobium) avec un mélange de résine SU8 sur un substrat flexible de PET. La diode réalisée montre des bons rapports de rectification ainsi qu'une tension de sortie de 1.25V à la fréquence de 1.5 GHz en appliquant une tension d'entrée de 2V. Le dispositif réalisé est capable de changer la couleur d'un écran-électro chrome en utilisant comme source RF, un téléphone portable en communication (Figure I. 23).

I.5.4. Bilan sur les différents matériaux

Nous avons résumé les différents matériaux qui sont utilisés dans la littérature pour des applications de rectification sur dispositifs flexibles. En termes d'élément redresseur, les diodes Schottky sont les plus utilisées dans le cas des faibles niveaux de puissances. Dans les différents matériaux utilisés, on remarque bien que l'amélioration des fréquences est conditionnée par le choix du matériau, ou encore l'amélioration du transport de charges qui pourra être favorisé par l'utilisation des couches d'injections de charges qui sont généralement des polymères conducteurs tel que le PEDOT : PSS ou encore à travers des SAMs qui peuvent modifier le travail de sortie de l'électrode métallique et ainsi diminuer la barrière d'injection des charges. Un résumé de ces différents travaux est donné Figure I. 24.

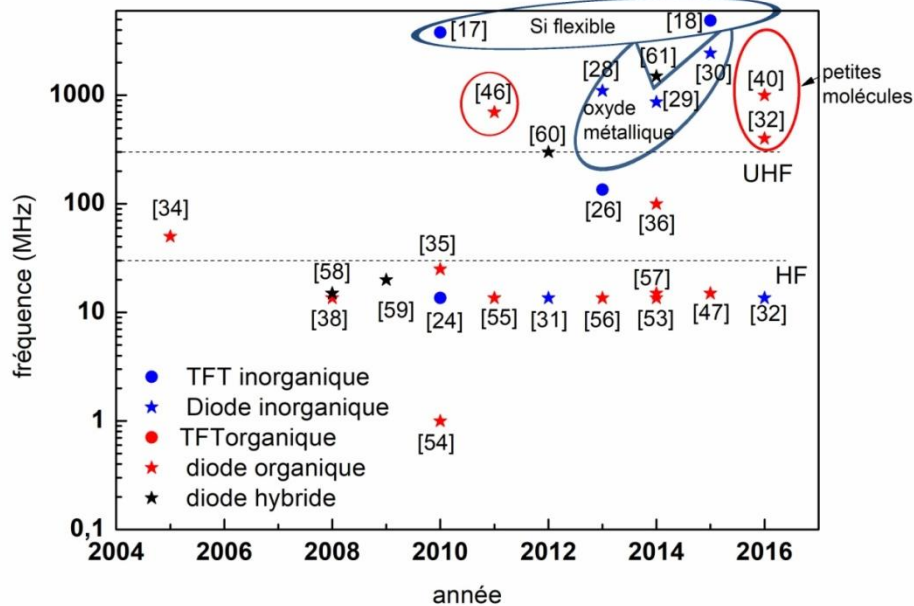


Figure I. 24: Différents matériaux utilisés dans la littérature pour des applications RF.

Si nous nous concentrons sur la gamme ultra-haute fréquence, nous remarquons que les meilleures performances sont atteintes avec les matériaux inorganiques. Néanmoins, ces derniers années ont vu la démonstration de très bonnes performances avec les matériaux organiques en utilisant des petites molécules, et des fréquences de l'ordre de 1 GHz ont été obtenues. Notons que des fréquences de fonctionnement encore plus élevées et qui dépassent les centaines de GHz⁶² peuvent être atteintes avec du graphène mais qui ne concernent pas la récupération d'énergie et que nous n'avons pas cité ici.

I.6. Conclusion

Le choix du semi-conducteur ainsi que les électrodes jouant le rôle de l'anode et la cathode est un enjeu crucial pour la réalisation des diodes présentant des bonnes performances électriques. Une amélioration du contact ohmique et ainsi des densités des courants en direct est liée au contrôle de l'interface semi-conducteur-anode.

L'objectif de ce travail de thèse couvre plusieurs aspects. L'un est la réalisation des diodes présentant des rapports de rectification élevée. Le second aspect est la fabrication de diodes présentant des tensions de fonctionnement faibles. Le troisième est la réduction des capacités de jonctions et des résistances série des diodes. Le quatrième aspect est la flexibilité des dispositifs réalisés et leur insertion dans les supports textiles. C'est pourquoi une partie a été consacrée à l'amélioration de l'interface semi-conducteur-anode par l'utilisation des SAMs ou par dopage. Ces techniques ont été combinées avec l'optimisation des paramètres

de dépôts du semi-conducteur afin de diminuer la tension seuil. Et finalement la démonstration de la faisabilité et la stabilité de ces diodes sur substrats flexibles.

*Chapitre II : Réalisation des
différentes structures de diodes
organiques*

II.1. Introduction

Deux structures de diodes ont été envisagées : verticale et coplanaire. La structure verticale a été utilisée en premier lieu afin d'optimiser les différents paramètres de réalisation de nos diodes. Bien que la structure verticale soit facile à réaliser, elle n'est en revanche pas adaptée aux mesures en fréquences nécessitant des pointes RF (GSG) séparées d'un pitch de l'ordre de 125 μm . Nous avons alors développé une autre structure dite coplanaire plus adaptée à ces mesures mais qui nécessite un nombre d'étapes technologique plus important.

Dans ce chapitre, nous présentons le processus de fabrication de ces deux structures. Une partie préalable du chapitre sera dédiée au choix des matériaux organiques utilisés et les techniques de dépôt de ces matériaux organiques ainsi que les outils d'analyses topographiques des films minces élaborés.

II.2. Réalisation des diodes

Nous décrivons dans cette partie, les étapes de réalisation qui sont communes pour l'élaboration des diodes en structure verticale, et en structure coplanaire. Nous commençons tout d'abord par présenter les matériaux qui ont été utilisés comme couche active, ensuite nous décrirons la fonctionnalisation des électrodes par une monocouche auto-assemblée, qui est une technique pour réduire la barrière d'injection des porteurs de charges dans la couche active, les différentes techniques de caractérisation de ces monocouches (mesure de l'angle de contact et énergie de surface) seront aussi décrites. Nous présenterons ensuite les techniques de dépôt des couches actives organiques: l'évaporation sous vide et le dépôt en solution (par spin coating), ainsi que les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour étudier la morphologie des films obtenus (AFM, MEB, ...).

II.2.1. Les matériaux semi conducteurs organiques utilisés

Pour la réalisation de la couche active des diodes organiques, nous avons utilisé deux familles de matériaux conjugués: l'oligomère (pentacène) et le polymère conducteur (le P3HT). Nous décrivons dans cette section ces matériaux, leurs propriétés, et les raisons pour lesquelles ils ont été choisis.

II.2.1.1. Le pentacène

Le pentacène est parmi les matériaux les plus étudiés comme couche active dans les dispositifs organiques notamment les diodes organiques de rectification et les transistors à effet de champ, grâce à sa mobilité élevée ($> 1\text{cm}^2/\text{Vs}$)^{63,64}.

C'est un semi-conducteur organique commercial donneur d'électrons, qui appartient à la famille des hydrocarbures cycliques aromatiques, et est formé de la fusion de cinq molécules de benzène comme le montre la *Figure II. 1*.

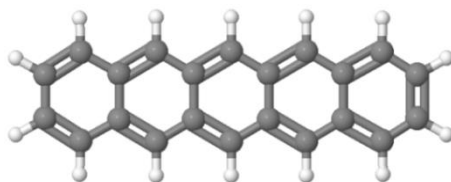


Figure II. 1: Structure chimique du pentacène $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$.

Le pentacène possède une orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) de valeur faible (-5.1 eV) ce qui le rend adapté à une injection de trous à partir de métaux stables à l'air tels que l'or. Ceci nous permettra par la suite, d'atteindre des rapports de rectification très importants. Le pentacène est un oligomère (petite molécule) qui se dépose par évaporation sous vide (cf. II.2.3.1.1), la morphologie et l'organisation des molécules de pentacène peuvent différer selon la nature du substrat et les conditions de dépôt. Deux phases cristallines sont possibles⁶⁵: la phase volumique qui se caractérise par une forme cubique de grains ou par des structures lamellaires, et la phase film mince caractérisée par la formation de grains dendritiques et organisés en terrasses. Ces deux phases diffèrent par la distance séparant deux monocouches successives de pentacène⁶⁶ comme le présente la *Figure II. 2*. Dans la phase film mince, cette distance est égale à 15.5 Å, et les molécules ont un angle de 17° avec la normale à la surface. Pour la phase volumique, cette distance vaut 14.5 Å, et l'angle des molécules avec la surface augmente jusqu'à 25.7°.⁶⁶

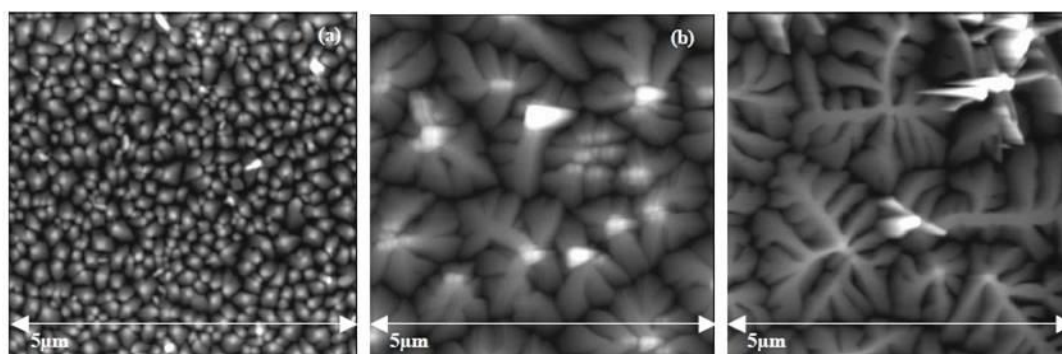


Figure II. 2: Images AFM de films de pentacène obtenus avec des vitesses de dépôt différentes : (a) 6nm/min, (b) 1.1 nm/min, (c) 0.4 nm/min (passage de la forme cubique de grains à une forme dendritique en diminuant la vitesse de dépôt).⁶⁶

Il a été démontré que les performances du dispositif diminuent quand le film atteint sa phase volumique⁶⁷, cette phase est obtenue à une épaisseur critique de l'ordre de 100nm⁶⁷. En effet, dans la phase film mince, les grains sont plus structurés et ordonnés, ce qui conduit à une amélioration du transport des porteurs de charges dans le film.

II.2.1.2. Le P3HT

Le P3HT [poly (3-hexylthiophène)] est un polymère semi-conducteur commercial donneur d'électrons, il appartient à la famille des polythiophènes et il est parmi les polymères les plus étudiés dans les dispositifs électroniques (cellules photovoltaïques, transistor à effet de champ, diodes,...) grâce à sa bonne solubilité dans différents solvants organiques. Les performances électriques de cette famille dépendent essentiellement de la régio-régularité⁶⁸, qui est liée à l'asymétrie des thiophènes tri substitués. Trois couplages sont possibles (*Figure II. 3*) : Couplage tête-queue (Head-Tail HT), couplage tête-tête (Head-Head HH) ou couplage queue-queue (Tail-Tail TT).

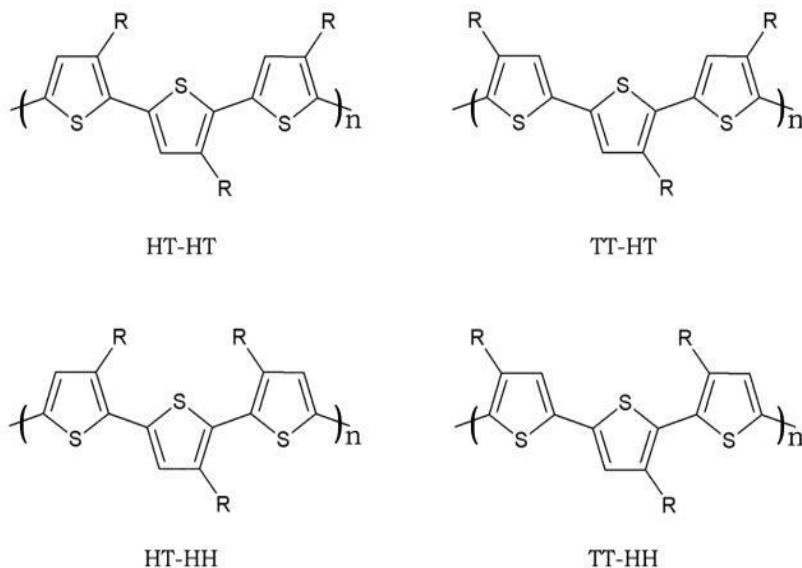


Figure II. 3: Les quatre couplages possibles du thiophène substitué.

De ce classement on distingue le P3HT régio-aléatoire (regio-random) dans lequel et comme son nom l'indique la position du thiophène tri substitué est aléatoire (TT-HT, HT-HH, TT-HH). Dans le cas inverse, et lorsque cette position est bien contrôlée (HT-HT) on parle de P3HT régio-régulier (RR-P3HT). Ce dernier possède une bonne organisation et arrangement ce qui favorise le transport des charges et ainsi augmenter la mobilité^{69,70}. D'où notre choix de travailler avec du RR-P3HT.

II.2.2. Fonctionnalisation de surface par monocouches auto-assemblées (SAM)

Les monocouches auto-assemblées (SAMs “Self Assembled Monolayers”) sont des molécules organiques qui s’adsorbent spontanément sur un substrat à partir d’une solution ou une phase gazeuse. Elles ont connu un essor considérable car permettant d’améliorer et de contrôler différentes surfaces : les surfaces hydroxylées (SiO_2/Si , mica, verre...) à partir des silanes, des métaux (Au, Ag, Pd, Pt, Cu...) ou des semi-conducteurs (GaAs, Inp..) à partir des thiols.

Une monocouche auto-assemblée est constituée comme le montre la *Figure II. 4* d’une fonction d’accroche (fonction chimique permettant l’adsorption de la molécule organique sur le substrat), un espaceur (généralement une chaîne carbonée permettant l’organisation des molécules par des interactions de type Van Der Waals) et un groupe fonctionnel (entité qui détermine les propriétés physico-chimiques de la couche).

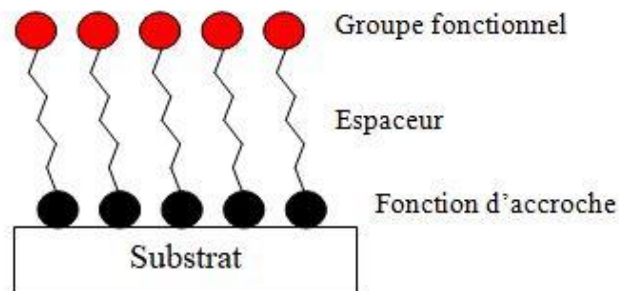


Figure II. 4: Structure d’une monocouche auto-assemblée.

Dans notre cas d’étude, nous nous intéressons à la fonctionnalisation de la surface d’or, qui permet d’une part l’amélioration de la surface, et d’autre part une meilleure injection de charges en abaissant le travail de sortie du métal⁷¹.

Dans cette section, nous commençons tout d’abord par décrire le protocole expérimental de la réalisation de la monocouche auto-assemblée et par la suite les différentes techniques de caractérisation des monocouches formées.

II.2.2.1 Méthode d’élaboration

Nous avons réalisé dans un premier temps nos dispositifs sur des substrats Si de type N fortement dopés, avec une couche d’oxyde de 200 nm. Le substrat a été nettoyé dans un bain ultrasonique d’acétone et d’isopropanol pendant 10 mn chacun, puis traité sous UV –

Ozone pendant 25 mn. Une couche d'Or d'épaisseur 120 nm et une couche d'adhésion de titane de 5 nm ont été déposées par évaporation sous vide.

L'élaboration des SAMs a été réalisée en phase chimique et consiste à immerger l'électrode d'Or dans une solution contenant la molécule à greffer et le solvant. Dans notre cas, nous avons utilisé comme molécule le 2,3,4,5,6 pentafluorobenzénethiol (PFBT) largement étudié dans la littérature^{40,41} avec les semi-conducteurs organiques donneur d'électrons. Cette monocouche permet d'augmenter le travail de sortie de l'or ($\Delta W = 0.4-0.6$ eV), et favoriser ainsi l'injection des trous^{41,72}. La structure chimique de la molécule de PFBT est donnée *Figure II. 5 a*). La formation d'une monocouche organisée dépend d'un certain nombre de facteurs, tels que la propreté de substrat, la nature du solvant et le temps d'immersion...

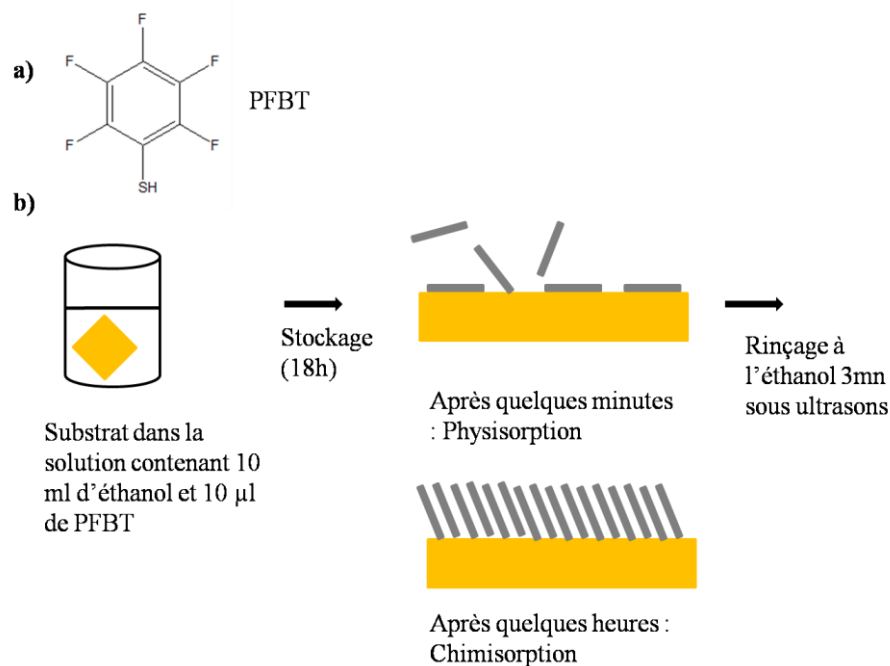


Figure II. 5: Mécanisme de l'élaboration de la monocouche auto-assemblée : a) structure chimique de la molécule, b) Etapes de la réalisation de la SAM.

La formation de la SAM s'effectue selon deux étapes⁷³ (*Figure II. 5*) : La physisorption qui correspond à la formation d'un film désordonné, et qui fait intervenir des liaisons de type Van Der Waals entre les molécules, c'est une étape rapide qui varie entre quelques secondes et une minute, et une deuxième étape de chimisorption qui correspond à une lente réorganisation de la couche, ce qui permet l'augmentation de la compacité de la SAM et ainsi la diminution des défauts.

II.2.2.2. Technique de caractérisation

Pour obtenir des informations concernant le greffage de la monocouche auto-assemblée sur les électrodes en Or, nous avons utilisé différentes techniques : la mesure d'épaisseur par ellipsométrie et la mesure d'angle de contact. Le contrôle du greffage de la molécule à la surface, a été suivi par mesure XPS (Spectrométrie photo électronique à rayons X). L'effet de la monocouche sur le travail de sortie de l'or a été étudié par mesures UPS (spectroscopie photo électronique UV).

II.2.2.2.1. Ellipsométrie

L'épaisseur des films réalisés a été déterminée par mesures d'ellipsométrie qui est une technique permettant de mesurer des épaisseurs très fines (quelques angströms). Elle est rapide à mettre en œuvre et non destructive.

Le principe de l'ellipsomètre est basé sur la mesure du changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane (*Figure II. 6*). Le faisceau de lumière (source laser hélium-néon) est envoyé sur la surface à analyser. Après polarisation, le faisceau de quelques mm² se réfléchit sur la surface. La réflexion sur la monocouche transforme la polarisation plane en polarisation elliptique. Après, le compensateur convertit de nouveau le faisceau en polarisation plane, afin de pouvoir l'étudier avec l'analyseur. L'épaisseur du film sera déterminée à partir de l'angle de l'analyseur et du polariseur.

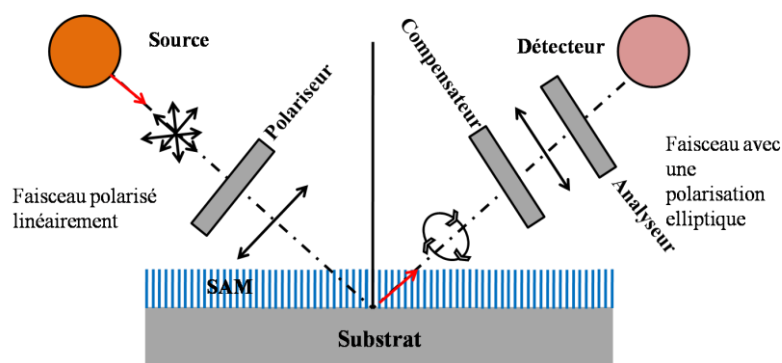


Figure II. 6: Schéma de principe de la mesure d'épaisseur par ellipsométrie.

L'ellipsomètre que nous avons utilisé est un UVISEL (de Horiba Jobin Yvon) dont le spectre est compris entre 1.5 et 6 eV (207-826 nm). Avant le greffage de la molécule, une première mesure de spectre (référence) est effectuée, puis une seconde mesure est réalisée après le greffage. Grâce au logiciel Delta Psi, nous analysons les deux spectres mesurés et

nous pouvons déterminer l'épaisseur de la monocouche greffée par régression linéaire du spectre mesuré après le greffage avec un modèle de SAM disponible dans le répertoire du logiciel. L'incertitude globale sur les mesures d'ellipsométrie réalisées est estimée à $\pm 1 \text{ \AA}$. Nous avons trouvé une épaisseur de 8.8 \AA pour le PFBT. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de l'épaisseur théorique du film calculée par le logiciel d'optimisation de la géométrie des molécules MOPAC de ChemOffice, ce qui montre une bonne compacité et une grande homogénéité des SAMs.

II.2.2.2.2. Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact est une technique non destructive et rapide également à mettre en œuvre. Elle permet d'étudier la mouillabilité de la surface (caractère hydrophobe ou hydrophile) et la tension de surface des substrats fonctionnalisés. Ceci permet d'avoir des informations sur l'organisation des molécules sur la surface traitée. Elle consiste à déposer à l'aide d'une seringue une goutte de liquide (qui peut être de l'eau ou un solvant) sur la surface à étudier. Cette goutte fait apparaître trois tensions interfaciales (*Figure II. 7 a*) : substrat-gaz, substrat –liquide et liquide-gaz représentées respectivement par γ_{SG} , γ_{SL} et γ_{LG} . La mesure de l'angle de contact est effectuée à l'aide de l'appareil Digidrop de GBX, grâce à une caméra placée de l'autre côté, et qui permet de récupérer l'ombre de la goutte par un logiciel d'analyse d'image (*Figure II. 7 b*).

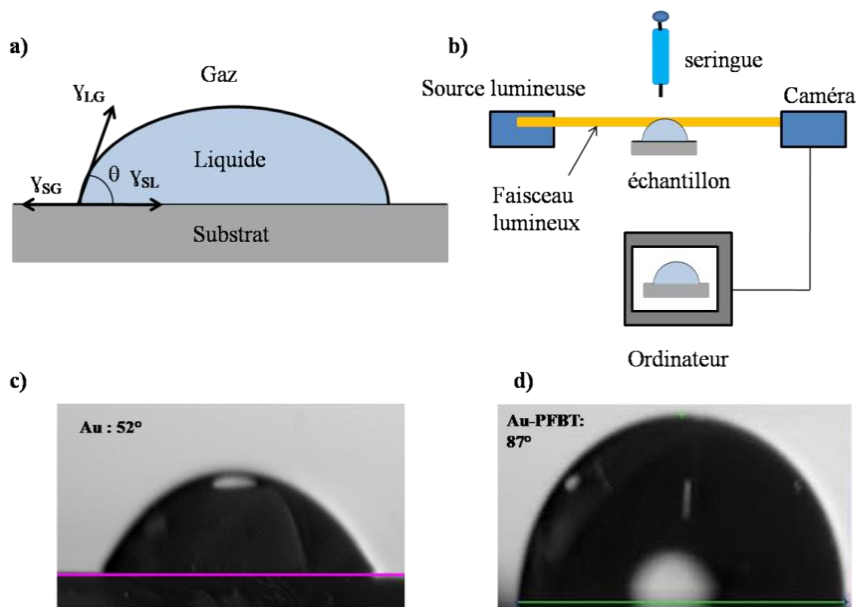


Figure II. 7: a) Tensions interfaciales provenant d'une goutte de liquide déposée sur une surface, b) Schéma de principe de la mesure de l'angle de contact, c) angle de contact de l'or, d) angle de contact de l'or traité avec le PFBT.

Nous avons mesuré la tension de surface à partir de la méthode d'Owens et Wendt⁷⁴. Ce modèle considère que l'énergie de surface s'exprime sous la forme : $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$, dans laquelle γ_s^d est la composante dipolaire et γ_s^p est la composante polaire. L'équation reliant ces composantes à l'angle de contact est donnée par l'équation **II.1**. Pour obtenir l'énergie de surface nous avons besoin de deux liquides différents. Nous avons choisi à cet effet l'eau DI et l'éthylène de glycol.

$$\gamma_l (1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (\text{II.1})$$

Les valeurs trouvées sont données dans le *Tableau II. 1*. Ce dernier montre que la tension de surface de l'Or traitée est inférieure à la tension de surface de l'Or non traitée. Ce comportement influe sur l'organisation des molécules, et permet une meilleure organisation dans le cas d'une surface fonctionnalisée.⁷⁵ La mobilité de transport des charges est aussi influencée par ce traitement de surface, en effet, des mobilités élevées ont été obtenues dans le cas de croissance du pentacène sur une surface de faible énergie de surface⁷⁶.

Tableau II. 1: Comparaison de la tension de surface obtenue avant et après greffage de la monocouche auto-assemblée

Surface	Angle de contact		Tensions de surface		
	θ_{DI}	θ_{EG}	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
Au	52.4	44	4.84	45.46	50.3
Au-PFBT	87.1	48	43.85	1.05	44.9

II.2.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée pour déterminer la composition chimique de la surface de l'Or traitée avec le PFBT. Elle se base sur l'interaction de photons X avec la matière, ce qui donne naissance à un photoélectron. Les photoélectrons émis sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. Le spectre XPS consiste en l'enregistrement des courbes représentant la variation du nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie de liaison à l'aide de la relation **II.2**.

$$E_L = h\nu - E_C \quad (\text{II.2})$$

Où $h\nu$ est l'énergie d'un photon, E_L l'énergie de liaison et E_C l'énergie cinétique.

Le système d'analyse XPS utilisé est Physical Electronics type 5600. L'échantillon est tout d'abord introduit dans un SAS (dit aussi chambre d'entrée). Cette chambre est mise sous vide grâce à un pompage secondaire permettant d'atteindre un vide inférieur à 10^{-7} mbar. Une

fois ce vide est atteint, l'échantillon est transféré à la chambre d'analyse (chambre UHV) dont le vide varie de 10^{-8} à 10^{-11} mbar pour l'analyse XPS. La source est dans notre cas une lampe à décharge d'hélium de valeur 21.2 eV.

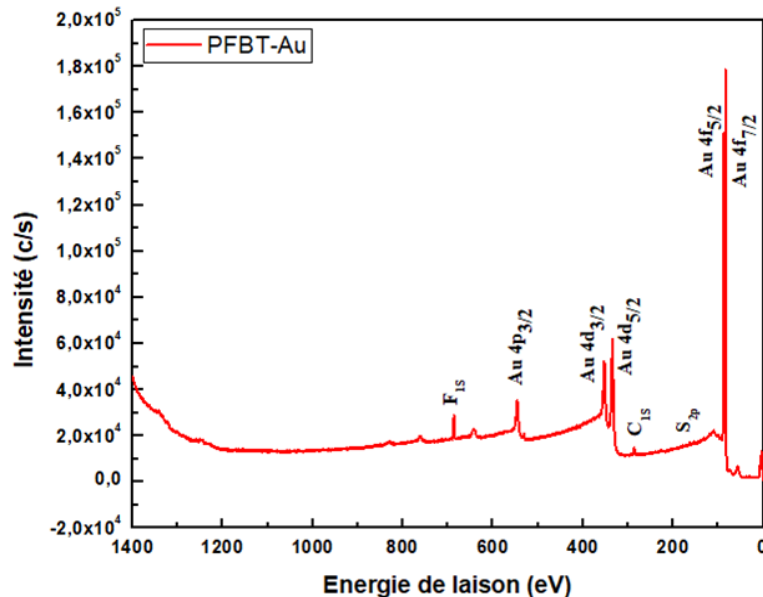


Figure II. 8: Spectre XPS obtenu pour la couche Au-PFBT.

Le spectre XPS de la surface d'Or traitée avec le PFBT est présenté *Figure II. 8*. Les différents pics identifiés dans ce spectre ont été déterminés automatiquement par le logiciel Multipak. Ce spectre révèle les pics caractéristiques du niveau de cœur de l'or 4f, 4d et 4p situés respectivement à 85, 350 et 550 eV. La signature du PFBT est confirmée par la présence des pics F1s et S2p respectivement à 686.4 eV et 162.4 eV. Ceci atteste du bon greffage de la monocouche sur la surface d'Or.

II.2.2.2.4. Mesure du travail de sortie

Le travail de sortie de l'Or traité a été évalué théoriquement à partir de la mesure du moment dipolaire et expérimentalement à partir de la caractérisation par spectroscopie UPS.

➤ Détermination de moment dipolaire

Le moment dipolaire a été déterminé par le logiciel MOPAC (Chem Draw). Nous pouvons établir l'orientation spatiale et la valeur du dipôle correspondant à la molécule comme le montre la *Figure II. 9*, où le dipôle est orienté sur un axe perpendiculaire à la surface.

Le changement de la valeur du travail de sortie induit par le moment dipolaire est déterminé à l'aide de la relation **II.3**.

$$\Delta W = \frac{qN|D|\cos\alpha}{\varepsilon} \quad (\text{II.3})$$

Avec q la charge élémentaire, d le moment dipolaire déterminé à partir MOPAC et qui vaut 1.83, α est l'angle moyen du moment dipolaire (= 0 dans le cas où les charges positives sont placées à la surface), N la densité de la molécule et ε (= $\varepsilon_0\varepsilon_r$) sa permittivité (dont les valeurs ont été reportées de la littérature ^{72,77} comme étant respectivement $1-2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 2-3 correspondant à la permittivité relative de PFBT).

Nous trouvons à l'aide de cette formule, un changement de travail de sortie de 0.6 eV, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature qui montrent que cette monocouche induit un changement en général de 0.4 à 0.6 eV.^{42,72}

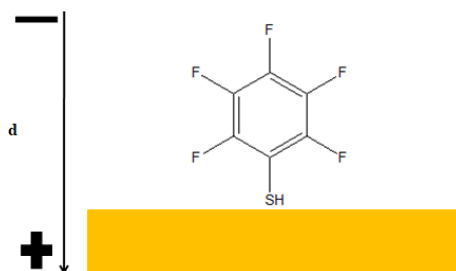


Figure II. 9: Direction du moment dipolaire dans le cas du traitement avec le PFBT.

➤ Caractérisation par spectroscopie UPS

Le changement du travail de sortie induit par le PFBT a été également évalué expérimentalement par spectroscopie photoélectronique UV (ou UV photoelectron spectroscopy). Cette technique consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis sous l'influence d'un rayonnement UV. Le protocole expérimental est similaire à celui de la spectroscopie XPS détaillée dans la section II.2.2.2.3. Les électrons proches de la surface lors de leur éjection, perdent une énergie égale au travail de sortie ϕ , qui est déterminée par la relation **II.4**

$$\phi = h\nu - E_{\text{vide}} - E_F \quad (\text{II.4})$$

Avec E_{vide} qui correspond à l'énergie des électrons les plus fortement liés, c'est-à-dire ceux qui ont l'énergie cinétique mesurée la plus faible ou l'énergie de liaison la plus forte, E_F à l'énergie de Fermi, et $h\nu$ est l'énergie du photon incident.

Le résultat de caractérisation UPS de l'Or traité et non traité est donné *Figure II. 10*. L'énergie de Fermi mesurée est égale à 3eV, nous voyons le décalage du niveau du vide de 13.64 eV pour l'Or non traité vers une valeur de 13.12 eV, ce qui induit un travail de sortie de 4.58 eV pour l'Or non traité et 5.1 eV pour l'Or traité avec le PFBT. Ceci montre un décalage de 0.52 eV pour le travail de sortie, ce qui est en corrélation avec le calcul théorique obtenu à l'aide du moment dipolaire.

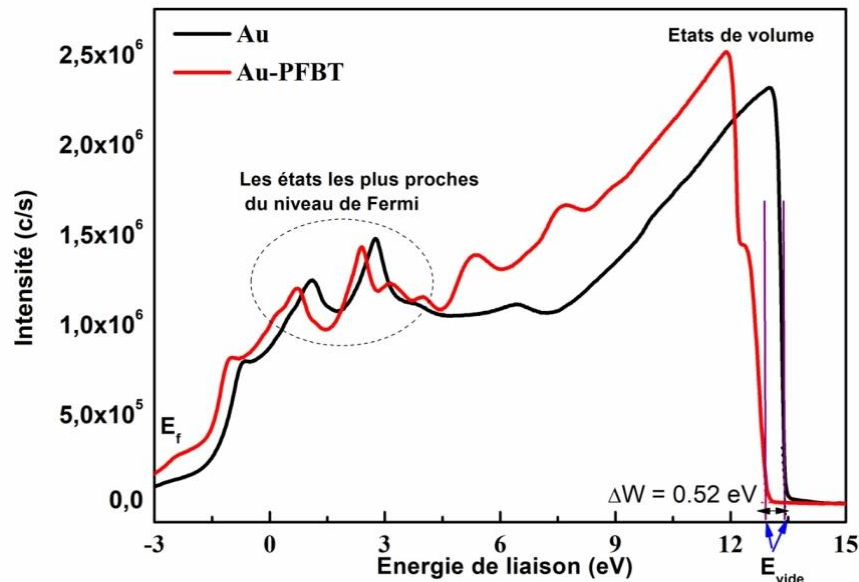


Figure II. 10: Caractérisation par spectroscopie UPS de l'Or traité et non traité avec le PFBT.

Comme il a été évoqué précédemment le traitement de l'électrode en Or par le PFBT, induit un moment dipolaire, qui permet de modifier le travail de sortie, et l'adapter au niveau HOMO du semi-conducteur organique, ce qui va permettre de faciliter l'injection des trous.

II.2.3. Les semi-conducteurs organiques

Nous présentons dans cette section les procédures de dépôt que nous avons utilisées pour l'élaboration des couches actives, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour suivre la croissance de ces films.

II.2.3.1. Procédure de dépôt

Nous avons utilisé deux méthodes de dépôt: L'évaporation sous vide pour le dépôt des oligomères (le pentacène) et le dépôt en solution par tournette pour les polymères (le P3HT). Cette étape a été complétée par le dépôt de l'électrode supérieure en Al (120 nm) par évaporation sous vide.

II.2.3.1.1. Dépôt par évaporation sous vide

Nous avons utilisé un pentacène trois fois sublimé dont la pureté est supérieure à 99.995% (Sigma Aldrich). Son dépôt a été réalisé par évaporation sous vide dans le bâti présenté *Figure II. 11*. Ce bâti est placé dans une boîte à gants MBraun sous atmosphère contrôlée (H_2O et $O_2 < 0.1$ ppm).

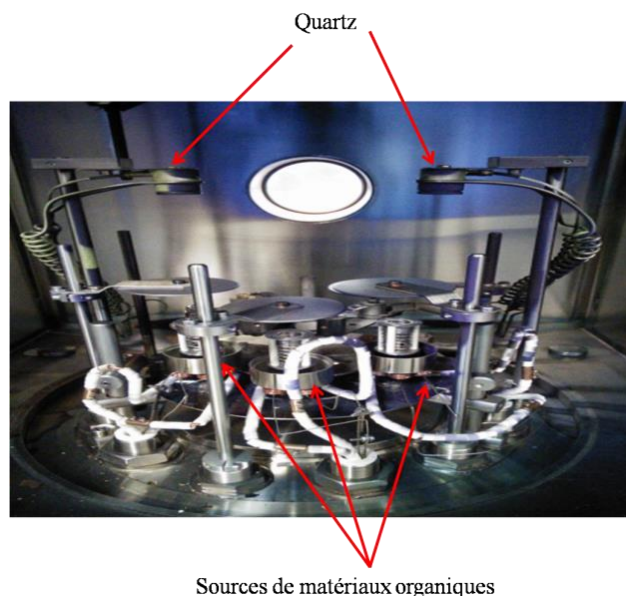


Figure II. 11: Photographie intérieure du bâti d'évaporation MBraun.

L'enceinte d'évaporation contient trois sources pour le dépôt des matériaux organiques et deux sources pour le dépôt des métaux. Ces sources sont indépendantes l'une de l'autre et reliées à une source de courant. L'enceinte d'évaporation est reliée à un système de pompage constitué d'une pompe primaire et une pompe secondaire (pompe turbo moléculaire), qui permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr. Le matériau à évaporer est placé dans un creuset. Le chauffage de la source se fait en augmentant progressivement la température, et entraîne la condensation du matériau. Une fois la température de sublimation du matériau est atteinte, il se dépose sur le substrat. Dans le cas du pentacène, cette température est d'environ $120^{\circ}C$. Le porte substrat est placé à une hauteur égale à 15 cm au-dessus de la source. Un cache substrat permet de contrôler le dépôt. L'épaisseur est contrôlée à l'aide d'une balance à quartz. Dans notre cas, nous avons évaporé des épaisseurs de pentacène allant de 100 à 280 nm, à une vitesse entre 0.1 à 0.3 \AA/s . Cette vitesse a été optimisée pour permettre un arrangement favorisant un π stacking important des molécules du pentacène sur le substrat.

II.2.3.1.2. Dépôt à la tournette

Le dépôt à la tournette (spin coating) est une technique de dépôt par centrifugation, qui permet la formation de couches minces uniformes sur la surface d'un substrat, à partir d'un matériau en phase liquide (polymères ou oligomères solubles).

Tout d'abord, nous avons préparé la solution de P3HT. Elle consiste en une solution de concentration de 30 mg/ml de P3HT régio-régulier de Sigma Aldrich de pureté 99.995%, dans différents solvants. Trois solvants ont été testés : Le chloroforme (CF), le chlorobenzène (CB) et le di chlorobenzène (DCB), dont les propriétés physiques sont présentées dans le *Tableau II. 2*.

Tableau II. 2: Propriétés physiques des solvants utilisés.

Solvant	Formule chimique	T d'ébullition (°C)
CF	CHCl_3	62
CB	$\text{C}_6\text{-H}_5\text{-Cl}$	132
DCB	$\text{C}_6\text{-H}_5\text{-Cl}_2$	181

Les solutions préparées ont été par la suite agitées à 40°C pendant un minimum de deux heures, puis filtrées à l'aide d'un filtre 0.45 μm en PTFE (polytetrafluoroethylene) avant le dépôt. Le dépôt a été réalisé par tournette placée dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (H_2O et $\text{O}_2 < 01$ ppm).

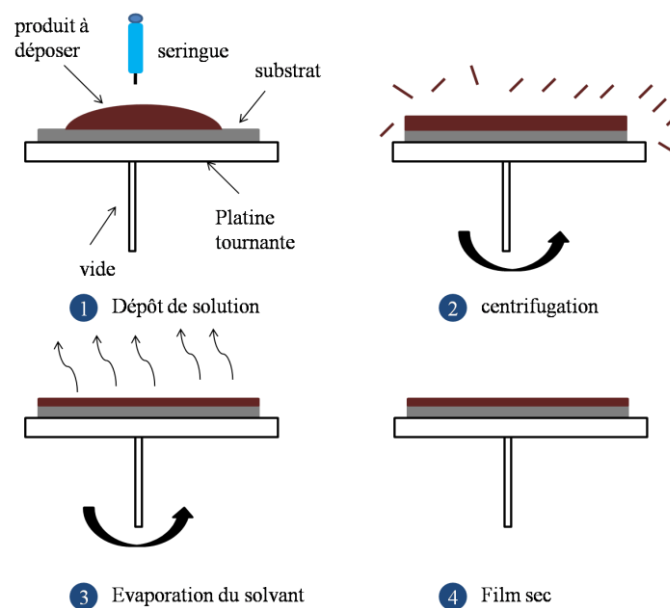


Figure II. 12: Schéma du principe de dépôt à la tournette (Spin coating).

Nous déposons des gouttes de solution à l'aide d'une seringue sur un substrat fixé par aspiration sous vide sur le support de la tournette. La mise en rotation permet au matériau en solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge (*Figure II. 12*). Une fois la concentration et le solvant sont choisis, l'épaisseur du film sera contrôlée par : la vitesse et le temps de rotation. Plus la vitesse est élevée, plus le film est mince. La durée de rotation influe sur le séchage du film et l'évaporation du solvant. Le temps de rotation dépend ainsi de la température d'ébullition du solvant et par conséquent, un temps plus élevé est nécessaire dans le cas des solvants à température d'ébullition élevée. Afin d'assurer l'évaporation complète du solvant, les films déposés ont été placés dans une cloche sous vide à 100° C pendant 1 heure pour éliminer complètement les résidus de solvant.

II.2.3.2. Caractérisation des couches minces

Les films minces déposés ont été ensuite caractérisés par profilométrie, microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB), dont nous détaillons ici le principe.

II.2.3.2.1. Principe de profilométrie

Le profilomètre permet de mesurer l'épaisseur des couches minces à l'aide d'une pointe (stylet) qui se déplace horizontalement sur la surface d'un échantillon. Les mesures ont été réalisées en utilisant un profilomètre de marque Dektak XT (*Figure II. 13*).

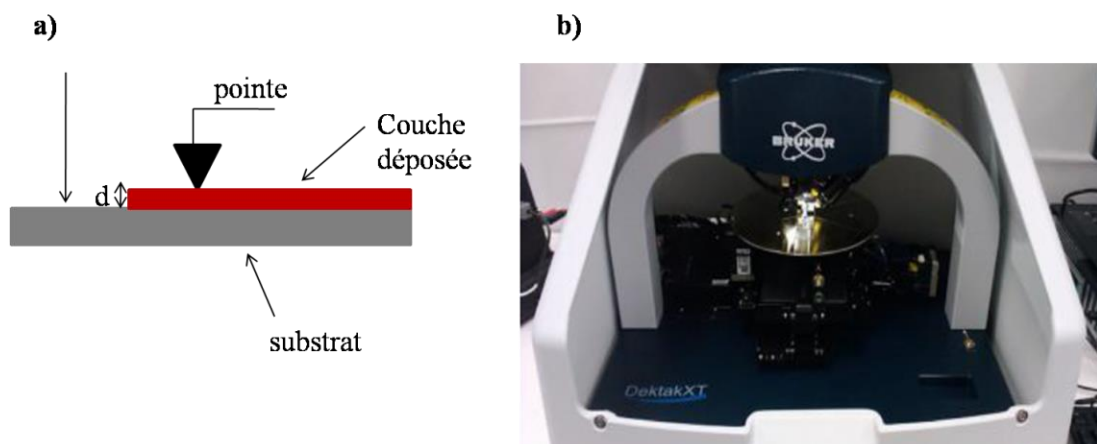


Figure II. 13: a) Principe du profilomètre, b) Image du profilomètre utilisé.

Dans le cas où le dépôt est effectué sur une partie du substrat, la pointe permet de mesurer la différence de marche entre la couche déposée et la partie de substrat sans dépôt. Dans le cas où le dépôt est effectué sur tout le substrat, nous réalisons une marche (rayure) sur

l'échantillon, et la pointe permet ainsi de mesurer la différence de marche et par conséquent l'épaisseur de la couche active.

II.2.3.2.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est un outil très puissant de caractérisation champ proche, qui permet de déterminer divers paramètres tels que la rugosité, la morphologie ou encore l'épaisseur d'une couche mince. Son schéma de principe est représenté *Figure II. 14*, il consiste à mesurer des interactions intermoléculaires entre une pointe et une surface. Il est constitué d'une pointe fine en silicium de forme pyramidale maintenue par un cantilever. Les forces d'interaction entre la pointe et la surface étudiée provoquent la déflexion du cantilever. Cette déflexion est suivie à l'aide d'un faisceau laser réfléchi par le cantilever et détecté par une photo diode. Le signal détecté est ensuite transmis au système d'acquisition. Un système de positionnement piézo-électrique permet le déplacement de l'échantillon dans les trois directions.

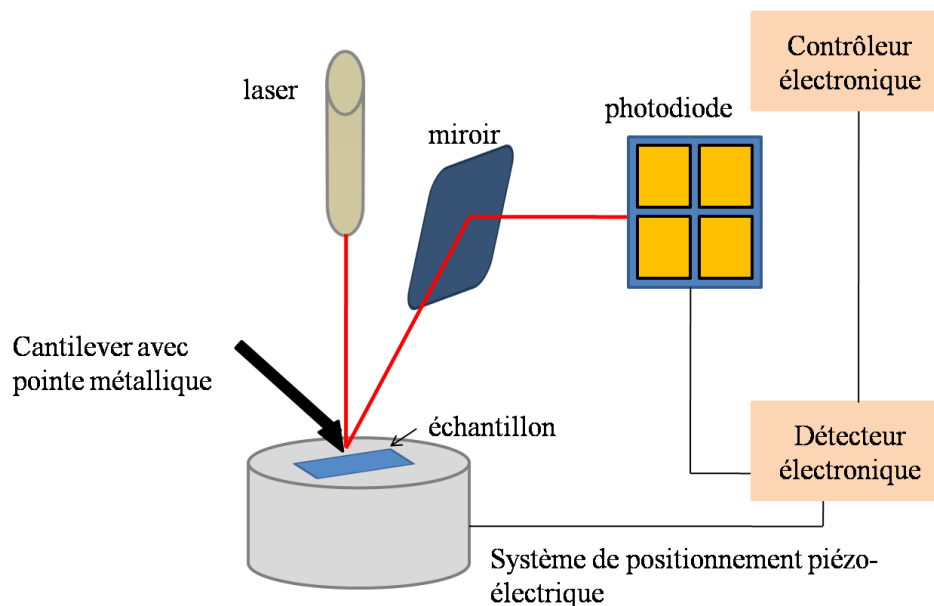


Figure II. 14: Schéma de principe de microscopie à force atomique.

Il existe trois modes pour scanner la surface : le mode contact, non contact ou semi-contact (tapping).

➤ Mode contact : dans ce mode, la pointe est en contact direct avec la surface. Bien que les images obtenues soient de bonne résolution, ce mode conduit généralement à la dégradation rapide des pointes, ainsi que la détérioration des échantillons s'ils sont fragiles ce qui est le cas des matériaux organiques.

- Mode non contact : Ce mode consiste à faire vibrer le cantilever à une amplitude donnée, son inconvénient est la présence de nombreux problèmes de bruit.
- Mode semi-contact (Tapping): Ce mode constitue un compromis entre les modes contact et non contact. Il consiste à faire vibrer le cantilever avec une grande amplitude de sorte qu'au cours d'une vibration la pointe vient frapper la surface. Ce mode associe la bonne résolution du mode contact avec une bonne préservation de l'échantillon et des pointes du mode non contact.

Dans notre étude, nous avons utilisé le mode Tapping pour caractériser nos échantillons.

II.2.3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces, et qui se base sur l'interaction électron-matière. Le schéma de principe de cette technique est représenté *Figure II. 15*.

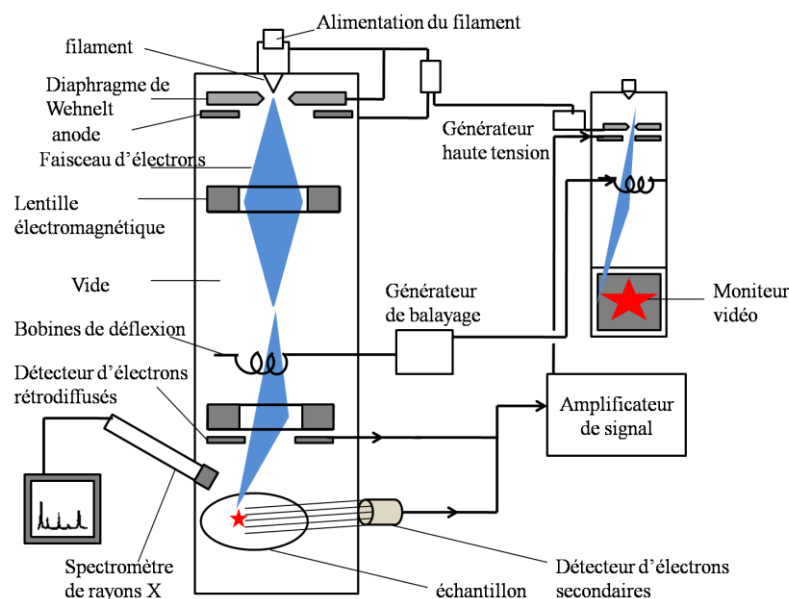


Figure II. 15: Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage.

Une sonde fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. Leur interaction conduit à la génération des électrons secondaires qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal et produit ainsi un signal électrique. Un système de bobines de déflexion guide le faisceau pour balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Un moniteur permet l'observation, il est lui-même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électrons de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur.

II.3. Diode en structure verticale

La structure verticale (dite aussi croisée) est la structure la plus répandue pour la réalisation des diodes Schottky. Elle consiste à mettre la couche active en sandwich entre deux métaux comme le montre la *Figure II. 16 a*. La première étape technologique de la réalisation est le dépôt du contact métallique en Or, qui constitue l'anode, par évaporation sous vide, en utilisant le masque de la *Figure II. 16 b*. Après la fonctionnalisation des électrodes par le PFBT, nous avons déposé la couche active soit par évaporation sous vide ou par la tournette. La dernière étape de réalisation est le dépôt de l'électrode d'aluminium formant la cathode, dans une direction perpendiculaire à celle de l'Or en utilisant le même masque mécanique. Le masque mécanique utilisé pour la réalisation des contacts permet d'avoir plusieurs surfaces variant entre 10^{-4} et 10^{-2} cm², et 25 diodes sont réalisées sur le même substrat. Dans la *Figure II. 16 c*, nous présentons l'image microscopique d'une diode verticale dont la surface active est définie par le chevauchement des deux contacts métalliques.

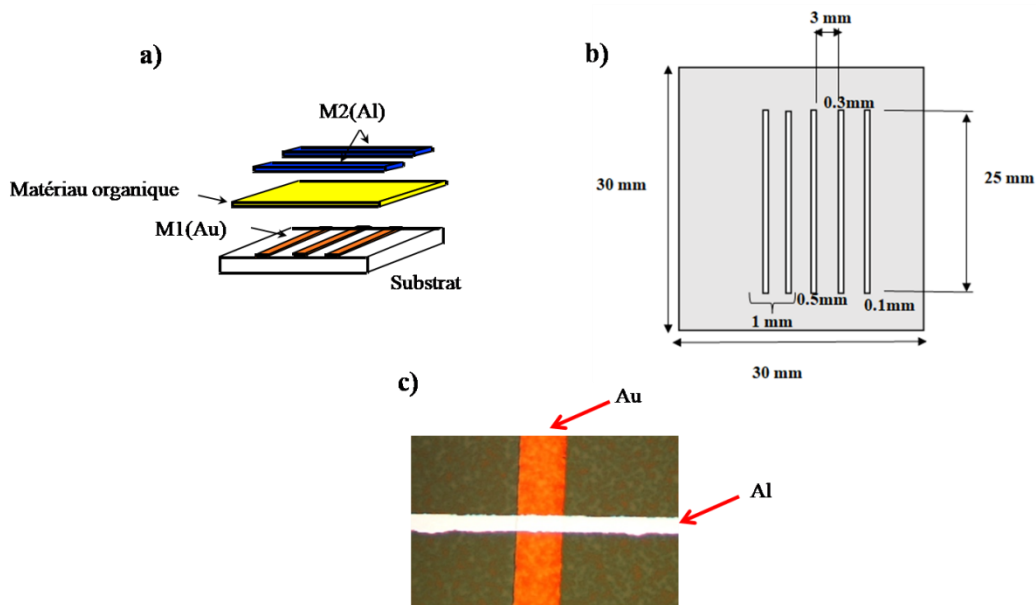


Figure II. 16: a) schéma de la structure verticale, b) masque mécanique utilisé pour la métallisation, c) image microscopique de la diode en structure verticale.

Bien que la réalisation des diodes selon cette structure est facile et rapide à mettre en œuvre, son inconvénient réside dans le fait qu'elle n'est pas adaptée pour les mesures en fréquence. La mesure directe sur les contacts métalliques par des pointes radio fréquence, conduit la transmission de tout le signal sans passer par la diode. Afin d'adapter cette structure pour ce type de mesures, il faut souder le composant sur un circuit imprimé et faire les mesures par l'intermédiaire de câbles coaxiaux. La soudure sur circuit imprimé, par

thermo-compression par fil d'Or nécessite de maintenir le substrat à une température de 120°C, ce qui est incompatible avec les matériaux organiques.

II.4. Diode en structure coplanaire

Afin d'éviter la problématique des soudures sur circuit imprimé, nous avons développé des structures coplanaires par l'intermédiaire des masques mécaniques ou encore de la lithographie électronique, et qui permettent de faire les mesures directement en utilisant des pointes RF.

II.4.1. Description

La structure coplanaire (Coplanar waveguide CPW) est constituée d'une ligne conductrice centrale intercalée entre deux lignes qui agissent comme plan de masse. La *Figure II. 17* représente le schéma d'une structure coplanaire sur un substrat de permittivité ϵ_r .

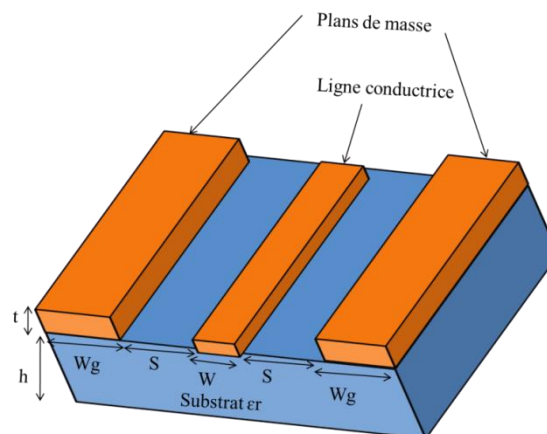


Figure II. 17: Schéma d'une structure coplanaire.

W représente la largeur de la ligne conductrice centrale, W_g la largeur des plans de masse.

S la largeur séparant la ligne conductrice du plan de masse, h l'épaisseur de substrat et t l'épaisseur des conducteurs métalliques. Ces différentes grandeurs ont été simulées par le logiciel Txlinc pour avoir une adaptation d'impédance de 50Ω ainsi que des largeurs qui correspondent au pitch 125-150 μm des pointes RF. Nous présentons dans le *Tableau II. 3* les différents paramètres calculés par Txlinc que nous avons utilisés pour la réalisation de notre structure coplanaire.

Tableau II. 3: Paramètres de la structure coplanaire.

Paramètre	Valeur
W	100 μm
W _g	100 μm
S	50 μm
t	400 nm

II.4.2. Réalisation du masque mécanique

Nous avons réalisé trois masques mécaniques pour le dépôt des contacts métalliques ainsi que la couche active. Sur chaque masque, nous avons mis des motifs d'alignement pour pouvoir aligner les différents niveaux. Ces masques ont été réalisés par ablation laser sur un support en Nickel d'épaisseur 0.05 mm. La *Figure II.18* montre le dessin du masque complet que nous avons dessiné par le logiciel Layout Editor, ainsi que des images microscopiques des motifs de chaque niveau. Nous avons changé la largeur des électrodes pour le dépôt de l'Al afin d'effectuer une étude en fonction de la surface qui varie de 10^{-4} à 10^{-3} cm². Ainsi le masque réalisé permet de tester 12 diodes sur un même substrat.

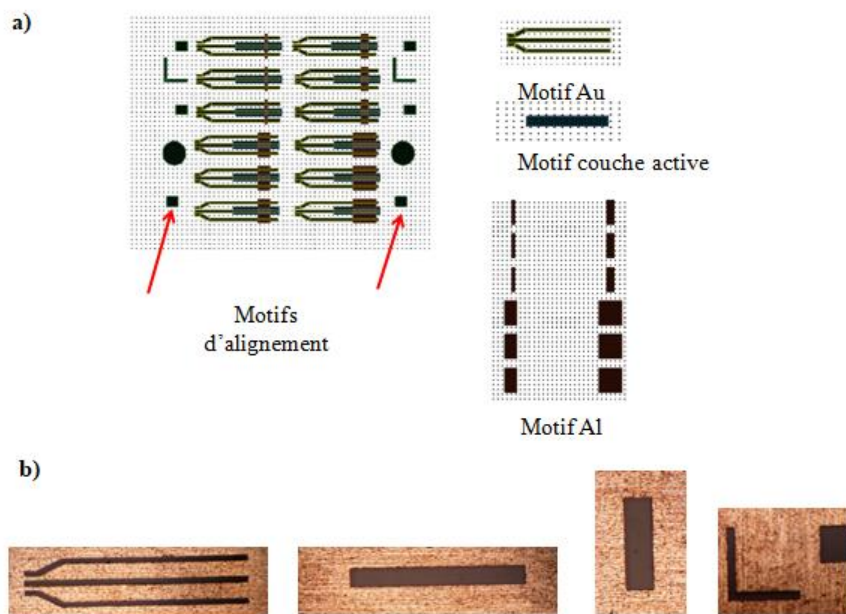


Figure II. 18: a) motifs dessinés sur Layout editor, b) images au microscope optique de quelques motifs.

II.4.3. Réalisation par lithographie électronique

Nous avons par ailleurs développé d'autres architectures de diodes par lithographie électronique qui est une technique permettant d'atteindre une forte précision d'alignement et des dimensions très faibles. Nous montrons ici le développement d'un nouveau processus permettant la structuration des matériaux organiques, et ceci en utilisant une gravure sèche (dry etching) ainsi que matériau sacrificiel le parylène. Cette technique a été utilisée dans notre équipe pour la réalisation des capteurs en structurant un seul type de matériau ^{78,79}, et nous montrons ici sa faisabilité pour structurer deux matériaux. Le masque complet utilisé pour l'écriture des différents niveaux est schématisé *Figure II.19*. La réalisation de cette structure nécessite trois étapes de lithographie électronique.

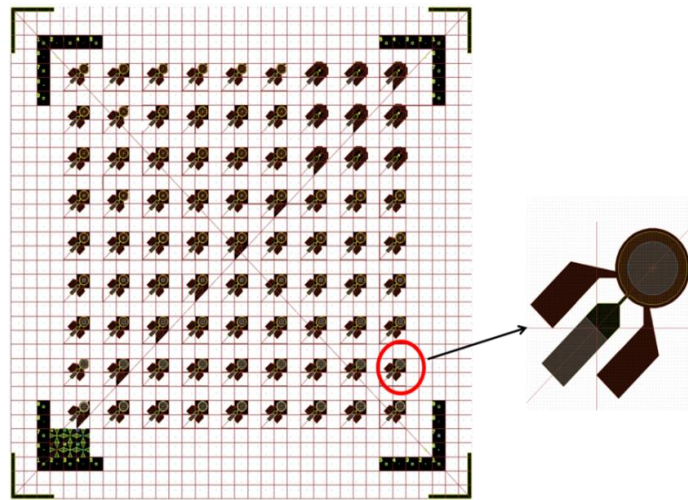


Figure II. 19: Masque complet de la diode réalisé sous Layout Editor.

- **1^{ère} lithographie électronique :** Cette technique consiste à écrire les motifs pour le dépôt de l'Or, elle comprend cinq étapes (*Figure II. 20*) : le résinage, l'insolation, le développement, la métallisation et le lift Off.

La première étape consiste à recouvrir le substrat par une résine photosensible (*Figure II. 20 I*). Nous avons utilisé deux couches de résine dont la première est un copolymère de glycidyl méthacrylate et éthyle acrylate (COPO 13% ou EL 13) qui permet de définir la hauteur du motif, la deuxième est une fine couche de PMMA définissant l'ouverture des motifs. Les épaisseurs et les paramètres de dépôt de ces résines sont mentionnés dans le *Tableau II. 4*.

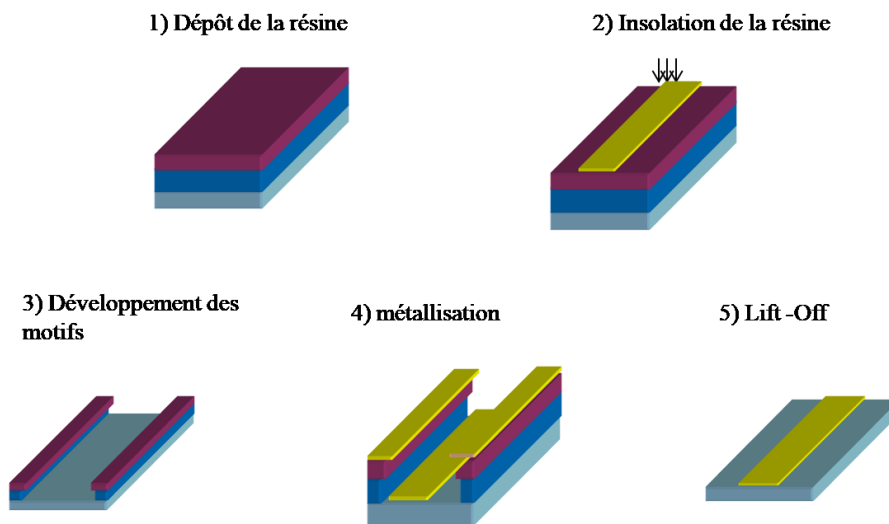


Figure II. 20: Illustration des différentes étapes de la 1ère lithographie électronique.

Tableau II. 4: Paramètres de dépôt de la résine.

Résine	Vitesse	Accélération	Temps	Recuit	e_{mes} nm
COPO 13%	2000	1000	12s	180°C à 0mm (10 mn)	780 nm
PMMA 3% 495 k	3400	1000	12s	180°C à 0mm (10 mn)	63 nm

L'épaisseur totale de résines déposées doit être de deux à trois fois plus grande que la hauteur du motif à déposer. Après le dépôt de chaque résine, un recuit à 180°C pendant 10 minutes est effectué pour éliminer les traces des solvants restants.

Par la suite, l'insolation (*Figure II. 20 2*) s'effectue à l'aide d'un faisceau d'électrons qui sera envoyé sur notre résine, la structuration du masque se fait à l'aide d'un masqueur électronique fonctionnant à 100kV 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 $400\mu C/cm^2$. Durant cette étape, les motifs dessinés par le logiciel Layout editor *Figure II. 19* seront écrits sur notre substrat. Le motif dessiné est présenté par la *Figure II. 21 a*).

Le développement consiste à dissoudre les parties exposées au faisceau d'électrons s'il s'agit d'une résine positive ou les parties non exposées dans le cas d'une résine négative. Ici nous avons utilisé une résine positive (PMMA) dont le développement se fait comme suit :

- Révélation avec MIBK/IPA (1:2) pendant 1 mn.
- Rinçage à l'IPA pendant 30s.
- Séchage sous flux d'azote.

Ensuite, nous avons déposé 400 nm d'Or avec une couche d'adhésion de titane de 30 nm. Pour enlever l'Or au-dessus des parties non insolée de résine, on utilise le lift off. Il consiste à plonger le substrat dans une solution de Remover PG à 70° C pendant deux à trois heures. Le substrat est ensuite récupéré et plongé dans un bain d'acétone pendant 5 mn suivi d'un bain d'IPA pendant 5 mn. A la fin, le substrat est séché sous flux d'azote et nous trouvons la métallisation uniquement sur la partie insolée comme le montre la *Figure II. 21 b*.

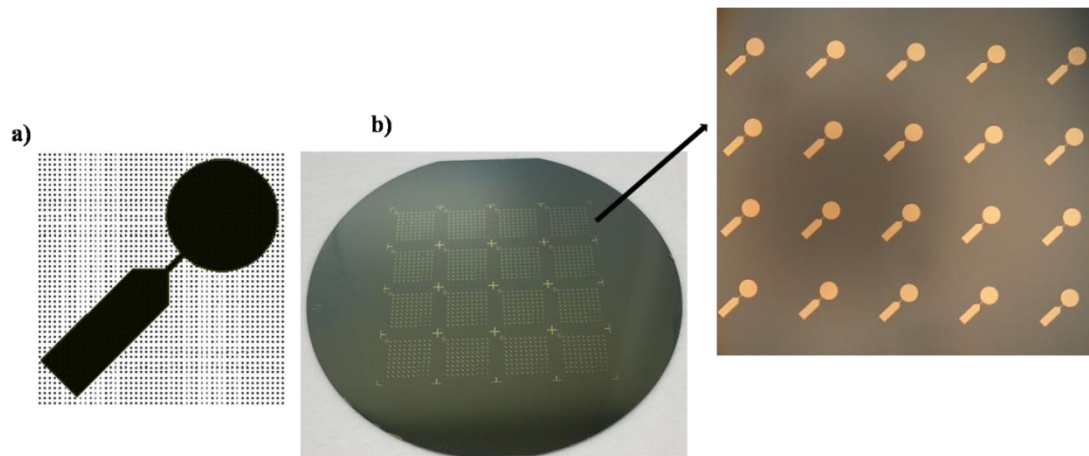


Figure II. 21: a) motifs pour le dépôt de l'Or, b) les motifs d'Or après lift Off.

- **2^{ème} lithographie électronique** : la deuxième lithographie électronique (*Figure II. 22*) est précédée d'un dépôt de parylène, qui sert à structurer les motifs pour le dépôt de la couche organique, ainsi que le top contact. Avant de déposer le parylène C, nous avons traité la surface par une monocouche auto assemblée de 3 méthacryloxypropyl triméthoxysilane (MPTS) qui servira comme couche d'adhérence pour le parylène C. Le substrat a été plongé dans une solution contenant 100µl de MPTS avec 100 µl d'acide acétique dans 20 ml de toluène, pour 2 heures, et par la suite rincé par du toluène et séché sous flux d'azote. Nous avons par la suite déposé 2µm de parylène C par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Après le dépôt de parylène, nous avons effectué le dépôt de la résine AZ40XT, ainsi qu'une couche conductrice (Conductive coating), qui sert à rendre la surface conductrice. Ces résines vont servir à la gravure du parylène. Chaque motif a été écrit en utilisant une dose d'irradiation de 26µC/cm². Les conditions de dépôt sont mentionnées dans le *Tableau II. 5*.

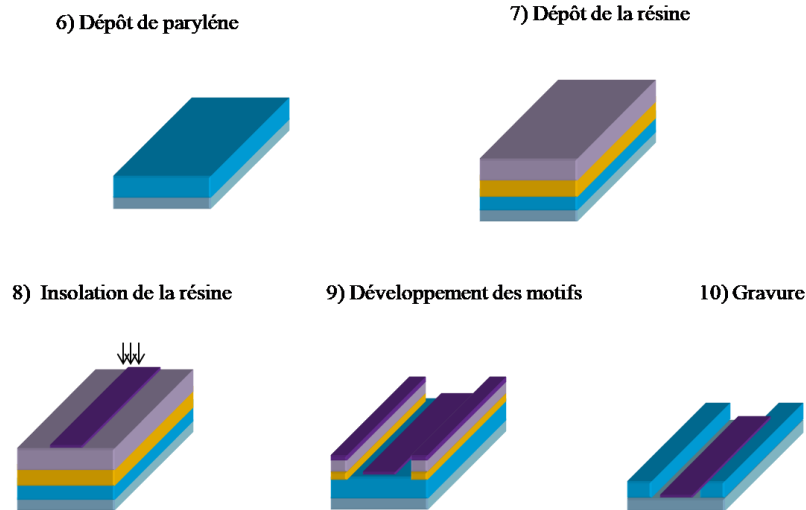


Figure II. 22: Illustration des étapes de la 2ème lithographie électronique.

Tableau II. 5: Paramètres de dépôt de la résine.

Résine	Vitesse tr/mn	Accélération tr/mn/s	Temps	Température et temps du recuit	Epaisseur mesuré (nm)
AZ40XT	2000	1000	20s	125°C : 1.5 mm (2mn) 0.75 mm (2mn) 0 mm (2mn)	2700 nm
Conductive coating	2000	1000	50s	90°C (2 mn)	60 nm

Le développement a été effectué comme suit :

- Eau DI à 40°C pendant 2 mn pour enlever le conductive coating.
- Rinçage à l'eau DI.
- Recuit avant le développement d'AZ40XT à 105°C : 1.5 mm (10s), 0.75 mm (10s) et 0 mm (2mn).
- Développement de l'AZ40XT dans AZ400K : eau DI (volume 2 :1) pendant 1mn45.
- Rinçage à l'eau DI pendant 60s et séchage sous flux d'azote.

Après le développement, nous avons effectué une gravure sèche de parylène par plasma O₂. Ce procédé permet d'enlever le parylène des ouvertures que nous avons créés lors de cette étape. Ce procédé a été effectué à l'aide d'une gravure ICP-RIE, avec une puissance de 150 W et un débit volumique de gaz de 30 sccm durant 11 mn. La résine a été par la suite retirée par un rinçage à l'acétone pendant 5 mn puis séchée sous flux d'azote. Nous présentons dans la *Figure II. 23* des images microscopiques des motifs obtenus après cette étape. Les rayons

de gravure varient de $4\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ afin de définir des diodes avec différentes surfaces actives variantes de $5 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^2$ à $3 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2$.

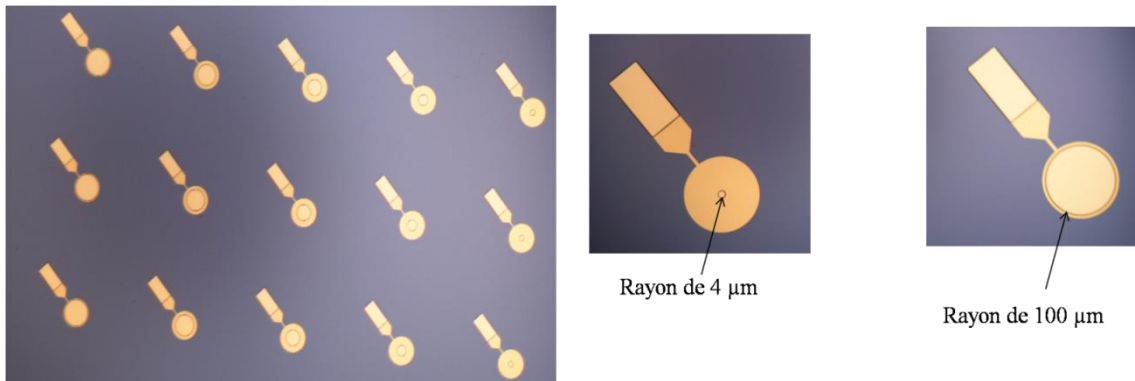


Figure II. 23: Images microscopiques correspondant à la gravure du 1^{er} parylène.

- **3^{ème} lithographie électronique :** (Figure II. 24) Cette dernière étape servira à écrire les motifs pour définir la masse. Nous avons déposé, tout d'abord, avant le dépôt de parylène, une couche de savon Micro 90 pour faciliter le décollement du parylène après le dépôt de la couche active et l'Aluminium. La solution de savon est une solution de 2% de Micro 90 dans l'eau DI. Après le dépôt de la couche de savon par spin coating (vitesse : 2000 tr/mn, accélération : 1000 tr/mn/s, durée : 30s), nous avons effectué un recuit à 120°C pendant 2 mn pour sécher l'eau. Ensuite, nous avons déposé $2\mu\text{m}$ de parylène. Les conditions de résinage, de développement et de gravure sont les mêmes que ceux détaillés dans la 2^{ème} lithographie électronique.

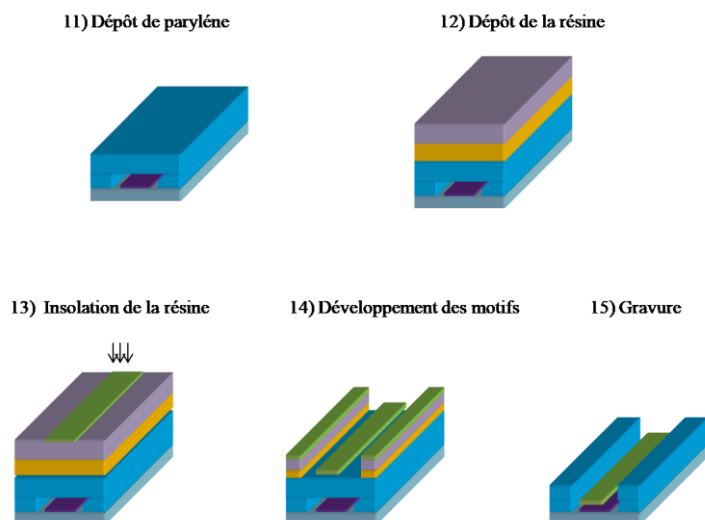


Figure II. 24: Illustration des différentes étapes de la 3^{ème} lithographie électronique.

Nous présentons dans la *Figure II. 25* quelques images microscopiques correspondant au dispositif final avant le dépôt de la couche active et de l'aluminium.

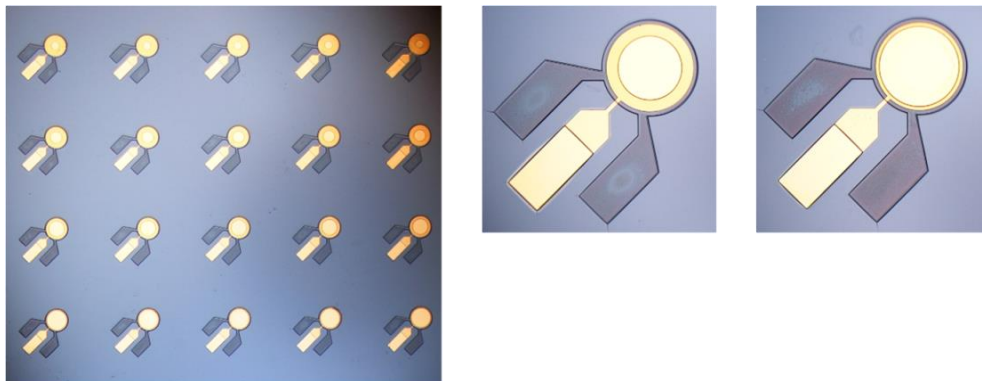


Figure II. 25: Images microscopiques correspondant à la gravure du 2ème parylène.

Nous avons testé pour cette structure le pentacène qui se dépose par évaporation sous vide et le P3HT qui se dépose en solution. Après le dépôt de l'Al, nous avons décollé la couche active et l'Aluminium qui sont déposés sur tout le substrat, et qui sont faciles à décoller grâce aux couches de savon et parylène. Nous montrons par la *Figure II. 26* cette étape de décollément ainsi que quelques images microscopiques des diodes ainsi obtenues, 81 diodes ont été réalisées avec des surfaces allant de $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ à $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$.

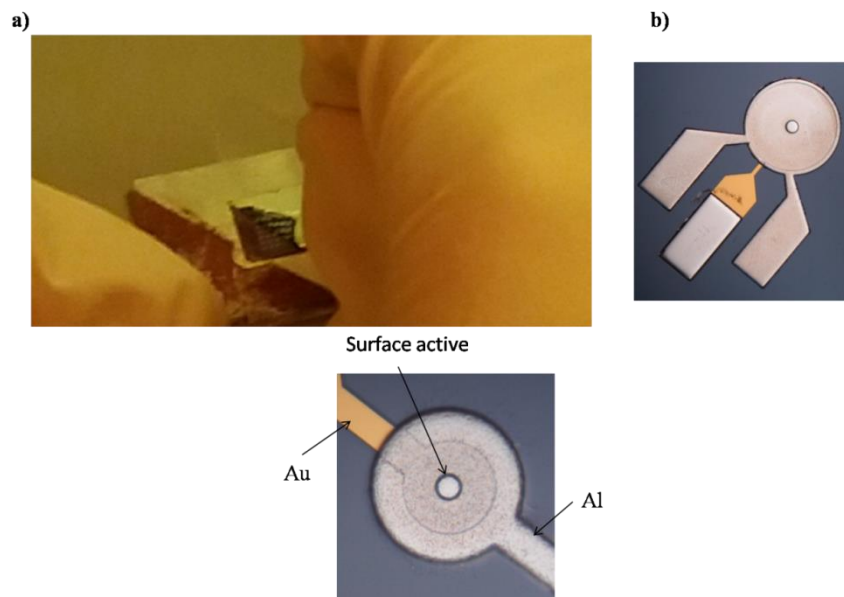


Figure II. 26: a) Décollement du deuxième parylène, b) Images microscopique des dispositifs réalisés.

Bien que ce procédé soit lourd, et qu'il contient différentes étapes de lithographie électronique, il convient à tous les matériaux organiques aussi bien des oligomères que des polymères et permet de disposer de surface de diodes très réduites.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes de réalisation de nos diodes. Deux structures ont été élaborées : la structure verticale et la structure coplanaire. Nous avons utilisé une monocouche auto-assemblée qui servira à modifier le travail de sortie de l'or et ainsi réduire la barrière d'injection pour les trous. Différentes techniques ont été utilisées soit pour vérifier le greffage de la SAM par ellipsométrie, mesure d'angle de contact, XPS ou encore pour étudier l'effet de la SAM sur la couche active et ceci à travers l'AFM, le MEB et l'UPS. Nous avons également dans ce chapitre mis au point une technique de lithographie électronique pour les matériaux organiques (oligomères ou polymères). Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les résultats de caractérisation des diodes réalisées.

*Chapitre III : Caractérisation
statistique et dynamique des diodes
à base de pentacène et
interprétation des résultats*

Nous présenterons dans ce chapitre les résultats de caractérisation des diodes à base de pentacène. Ce chapitre est divisé en deux parties : une partie consacrée à la caractérisation des diodes en structure verticale, et une autre aux diodes à structure coplanaire. Nous donnerons les caractéristiques électriques de chacun des composants réalisés et étudierons l'effet de la fonctionnalisation de surface par SAM et de l'épaisseur de la couche active sur les différents paramètres et propriétés électriques de ces dispositifs.

III.1. Caractérisation électrique des diodes en structure verticale

III.1.1. Caractéristique électrique et modèles de transport de charges

La caractérisation électrique a été effectuée sous boîte à gants en utilisant un analyseur Agilent HP4156. Les mesures ont été élaborées en appliquant une polarisation de -4 à 4 V sur l'électrode d'Or (Anode). L'électrode d'Al, quant à elle est considérée comme électrode de référence et mise à la masse (Cathode). Nous donnons *Figure III. 1* un exemple de caractéristique électrique des diodes réalisées. Cette caractéristique mesurée pour une diode de surface 10^{-3} cm² et d'épaisseur de pentacène de 280 nm, montre bien un comportement redresseur. En effet, la densité de courant en polarisation directe est très importante ($> 10^{-2}$ A/cm²) alors qu'en polarisation inverse, elle reste autour de 10^{-8} A/cm².

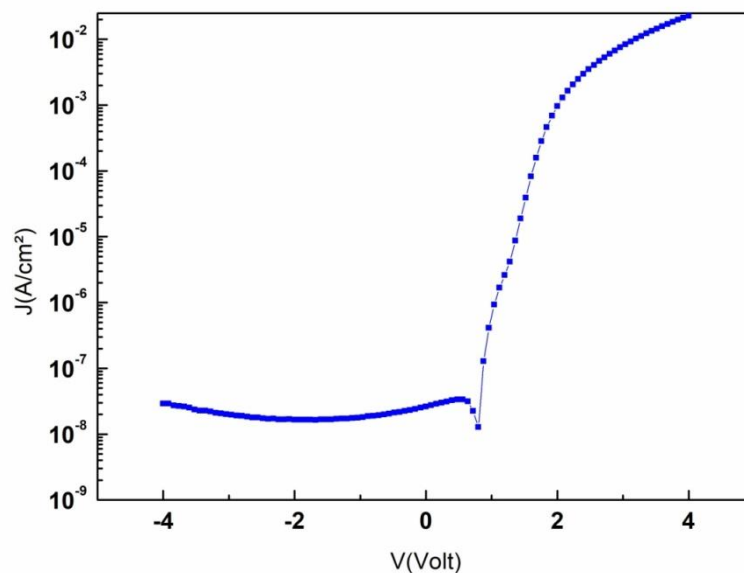


Figure III. 1: Exemple de la caractéristique électrique de la diode à base de pentacène.

Nous pouvons déterminer le rapport de rectification qui est défini comme étant le rapport entre la densité de courant en direct, et la densité de courant inverse à une tension donnée. Celui-ci est de l'ordre de $6.9 \cdot 10^5$ à 4 V dans ce cas.

Il est bien établi que les mécanismes de transport de charges dans les diodes organiques dépendent de plusieurs paramètres :

- Nature des métaux et des semi-conducteurs utilisés (oligomères – polymères).
- Etat de dopage des semi-conducteurs organiques et densité des porteurs de charges.
- Epaisseur de la couche active.
- Température de fonctionnement.
- Valeur du champ électrique appliqué...etc...

En se basant sur les modèles de transport cités dans la littérature, deux modes de conduction peuvent être distingués dans le cas des diodes organiques⁸⁰:

➤ Un transport limité par les électrodes : C'est le cas des injections de type Richardson Schottky, ou effet tunnel (Fowler-Nordheim). Dans ce cas de figure, la nature du métal et la hauteur des barrières d'injection sont des paramètres dominants. Ce mode de conduction est également observé dans le cas des couches actives de faible épaisseur.

Sous l'effet du champ électrique E, les charges quittent le métal, et peuvent être injectées au-dessus de la barrière de potentiel vers la bande de conduction du semi-conducteur organique. Cet effet se traduit par un abaissement de la barrière d'injection, et la densité de courant obéit à la loi de Richardson Schottky :

$$J = A^* T^2 \exp\left[-\left(\frac{\varphi_b - \Delta\varphi}{kT}\right)\right] \quad (\text{III.1})$$

Avec A* constante de Richardson, T la température, φ_b est la hauteur de barrière et $\Delta\varphi$ l'abaissement de barrière suite à l'application du champ électrique.

$$\Delta\varphi = \left(\frac{q^3}{4\varepsilon_0\varepsilon_r}\right)^{1/2} E^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

Dans la théorie de l'effet tunnel, les charges sont injectées à travers la barrière de potentiel métal/semi-conducteur, et la densité de courant peut s'écrire en régime de fort champ :

$$J = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (\text{III.3})$$

A et B deux constantes définies par : $A = \frac{q^3}{8\pi h\varphi_b}$ et $B = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3hq} \varphi_b^{3/2}$, h la constante de Planck et m* la masse effective.

➤ Un transport limité en volume (bulk limited). Ce type de transport est fortement lié au matériau organique (conduction type SCLC) et les contacts métalliques sont supposés dans ce cas de type ohmiques. Le régime SCLC peut être décrit par l'équation suivante :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{III.4})$$

Avec μ mobilité des trous, ϵ_0 permittivité de vide, ϵ_r permittivité relative du pentacène et d épaisseur de la couche active.

Dans le cadre de notre étude, nous n'avons pas étudié le comportement en température pour pouvoir détailler ces mécanismes de transport, et nous nous sommes limités aux résultats de la littérature largement étayés dans le cas du pentacène et du P3HT. Nous présentons *Figure III. 2* la caractéristique densité de courant-tension de la diode en pentacène. Cette figure met en évidence les trois régimes observés dans le cas d'un transport de type SCLC⁸⁰ :

- Un régime ohmique de pente 1.
- Un régime de pente >2 qui correspond au régime avec pièges et où les pièges se remplissent progressivement.
- Un régime de pente 2 où l'on considère que tous les pièges sont remplis et que le dispositif fonctionne comme s'il ne possède pas de pièges.

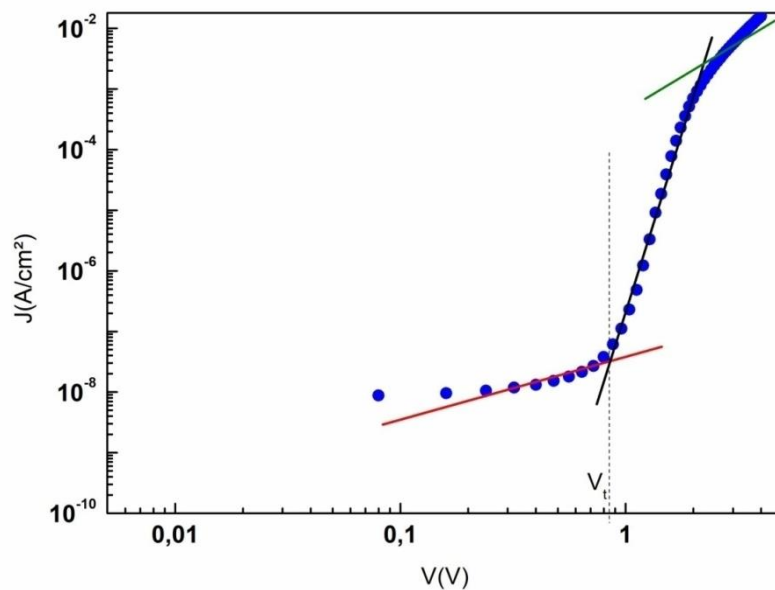


Figure III. 2: Représentation de la densité de courant-tension en échelle log.

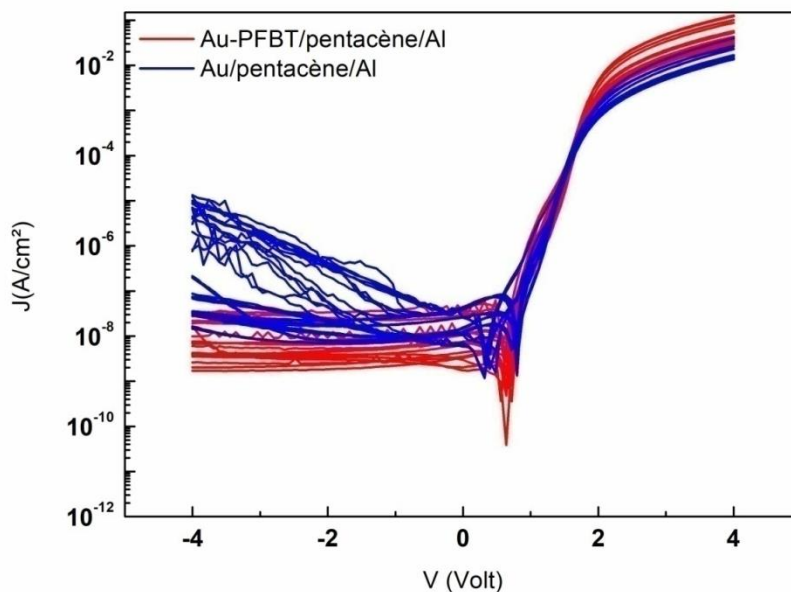
Dans notre étude, un des paramètres les plus importants est la tension seuil de la diode. En effet, comme les niveaux de tensions disponibles en RF sont faibles, il est important de disposer de redresseurs fonctionnant à très basses tensions seuil. La tension seuil sera définie ici comme la transition du régime ohmique vers le régime SCLC⁴⁰. Nous mesurons dans le cas de cette diode, une tension seuil de 850 mV.

III.1.2. Effet de la fonctionnalisation de surface

Nous présentons *Figure III. 3 a)* le tracé de la densité de courant en fonction de la tension en échelle logarithmique pour l'or fonctionnalisé avec le PFBT et l'or non fonctionnalisé. L'épaisseur du pentacène est de 280 nm et les surfaces des diodes varient de 10^{-4} à 10^{-2} cm². Un ensemble de 20 diodes a été caractérisé afin de disposer d'un résultat fiable et d'une tendance réelle après fonctionnalisation.

On note bien d'après la figure que la fonctionnalisation de l'Or conduit à une amélioration du courant direct qui passe d'une valeur de 0.01 A/cm² dans le cas de l'or non traité à une valeur de plus de 0.1 A/cm² pour l'Or traité avec le PFBT. L'amélioration du courant direct peut être expliquée par la diminution de la barrière d'injection pour les trous entre l'électrode en Or et le pentacène après fonctionnalisation avec le PFBT. En effet, la mesure par UPS des travaux de sorties de l'Or (cf II.2.2.2.4) montre bien un écart de plus de 0.5 eV entre l'or traité et non traité (*Figure III. 3 b)*.

a)



b)

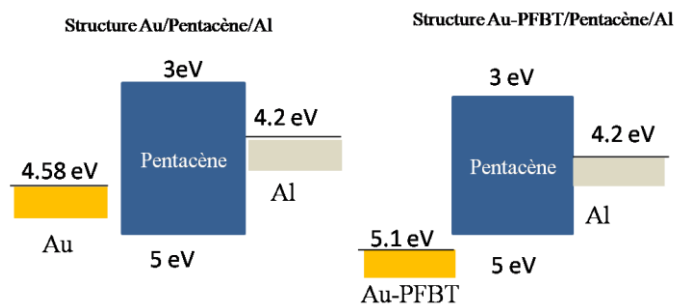


Figure III. 3: Caractéristique courant-tension, b) Diagramme de bande d'énergie des structures avec et sans PFBT.

Nous avons par ailleurs effectué une analyse par AFM et MEB afin d'étudier la morphologie et la croissance du pentacène sur les surfaces fonctionnalisées et non fonctionnalisées. La *Figure III. 4* montre des images AFM de la croissance de pentacène dans le cas des deux surfaces. Le dépôt de pentacène présente des îlots de petite taille (environ 260 nm) sur la surface non fonctionnalisée et des îlots de surface encore plus petite (160 nm) sur la surface fonctionnalisée. On observe également que les zones inter-grains (joints de grains) sont plus faibles dans le cas de l'or fonctionnalisé ce qui devrait favoriser le recouvrement des îlots de pentacène et améliorer le transport de charges⁸¹. Par ailleurs, cette analyse met en évidence une diminution de la rugosité de surface d'un facteur 2 avec le PFBT (RMS 14 nm), ce qui peut influencer sur l'interface avec l'électrode d'Al et donc sur le courant en inverse.

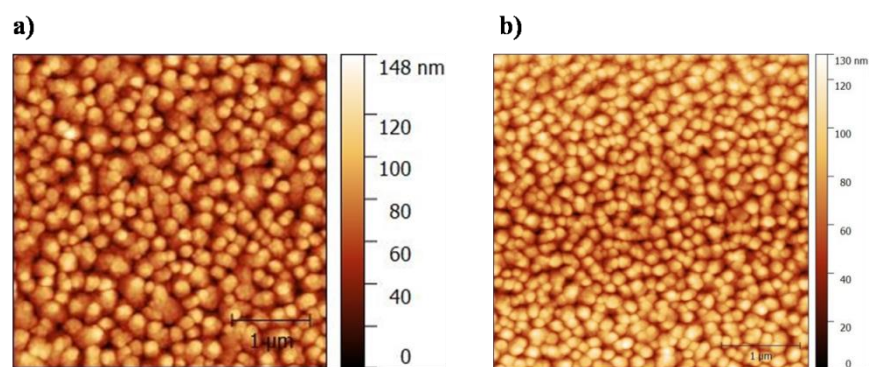


Figure III. 4: Image AFM de pentacène évaporé sur : a) une surface non fonctionnalisée, b) une surface fonctionnalisée.

Dans la *Figure III. 5*, nous présentons une coupe transversale obtenue à l'aide des images MEB. Ces figures montrent une croissance des molécules de pentacène qui semble plus ordonnée et plus compacte dans le cas de la surface traitée par PFBT.

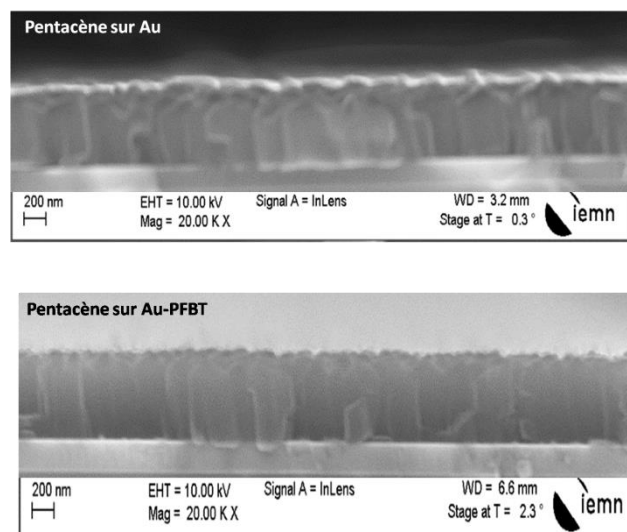


Figure III. 5: Image MEB coupe transversale de pentacène évaporé sur une surface non fonctionnalisée et une surface fonctionnalisée.

Ces propriétés de surfaces influent certainement sur le transport des charges, et peuvent expliquer l'amélioration des performances observées suite à l'utilisation du PFBT. Il a été aussi démontré par DRX que les molécules de pentacène s'étendent verticalement dans le cas d'une surface fonctionnalisée par rapport aux surfaces non fonctionnalisés où elles présentent un angle de tilt par rapport à la verticale. Il a été démontré par ailleurs que les SAMs réduisent la rugosité de surface ce qui permet de diminuer la tension seuil dans les diodes Schottky⁴⁰, et augmenter les mobilités dans les transistors à effet de champ^{82,83}. Cette amélioration peut être attribuée à la réduction de la densité de défauts et de pièges présents à l'interface entre le métal et l'organique.

La distribution statistique des résultats en termes de rapport de rectification (RR) et tension seuil (V_t) effectuée sur une vingtaine de diodes en fonction des différentes surfaces est représentée *Figure III. 6*.

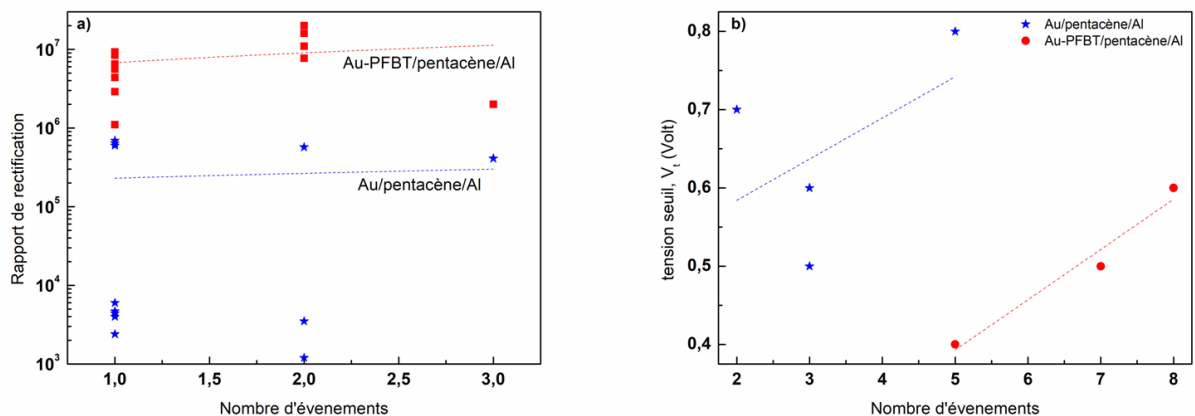


Figure III. 6: Distribution statistique du a), rapport de rectification, b) tension seuil.

Cette étude montre l'amélioration du rapport de rectification de plus d'un ordre de grandeur avec le PFBT. A une tension de $\pm 4V$, celui-ci est d'environ 10^3 à 10^5 sans PFBT et varie entre 10^6 et 10^7 avec le PFBT.

La tension seuil est aussi diminuée avec le traitement de surface. En effet, elle vaut 0.8 V dans le cas des diodes sans PFBT et 0.6 V pour les diodes avec SAM. Ces valeurs restent néanmoins toujours élevées dans le cadre de notre application. C'est pour cela que nous avons entamé une réduction de l'épaisseur du pentacène afin d'étudier l'effet sur la tension seuil.

III.1.3. Effet de la réduction de la couche active de pentacène

Nous avons réduit l'épaisseur de la couche de pentacène jusqu'à 100 nm, en traitant la surface de l'or par le PFBT. Nous donnons *Figure III. 7* une comparaison de la caractéristique courant-tension obtenue en fonction de l'épaisseur, ainsi que l'état de surface du pentacène (épaisseur de 100 nm) sur une surface fonctionnalisée.

Les valeurs de la tension seuil obtenues sont très faibles : de l'ordre de 20 à 80 mV, ce qui est, à notre connaissance, la valeur la plus faible obtenue dans la littérature à ce jour sur les diodes organiques de même type^{40,84}. La densité de courant directe est également très élevée, (d'environ deux ordres de grandeur) comparativement à celle obtenue dans le cas des diodes de 280 nm. La caractérisation par microscopie AFM, montre par ailleurs une faible diminution de la rugosité par rapport à celle obtenue avec les diodes précédentes (RMS 12nm) et la taille des grains est également la même.

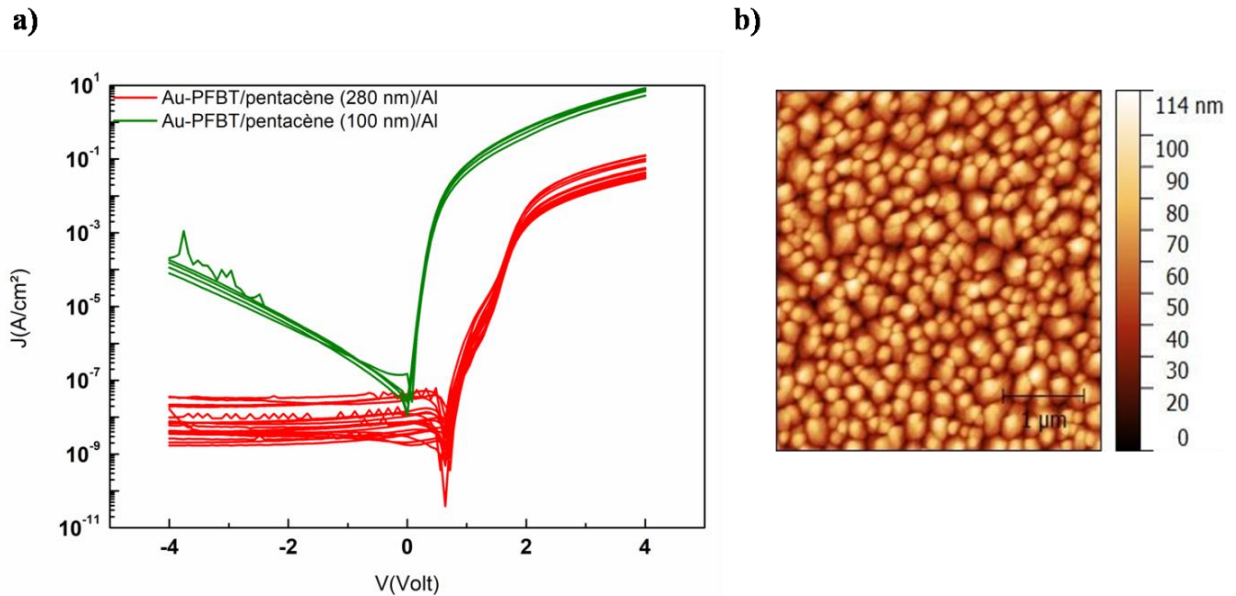


Figure III. 7: a) Caractéristiques électriques courant –tension en fonction de l'épaisseur, b) Image AFM de pentacène évaporée sur de l'or traité par PFBT.

Nous donnons dans le *Tableau III. 1*, les différents paramètres obtenus des diodes que nous avons réalisées.

Tableau III. 1: Comparaison des paramètres électriques des diodes réalisées à base de pentacène.

Structure	μ (cm ² /Vs)	RR	V_t (V)
Au-PFBT/Pentacène (280 nm)/Al	0.09	10^7	0.7
Au-PFBT/Pentacène (100 nm)/Al	0.05	10^5	0.02-0.08

Ce tableau montre une nette amélioration de la tension seuil suite à la diminution de l'épaisseur de la couche active. En revanche, le rapport de rectification diminue d'un ordre de grandeur et ce à cause de l'augmentation du courant inverse. En effet, la diminution de l'épaisseur favorise davantage les courants de fuites inverses.

III.2. Etude du comportement en fréquence des diodes

III.2.1. Mesures de spectroscopie d'admittance

La spectroscopie d'admittance consiste à mesurer la réponse induite entre deux électrodes métalliques suite à l'application d'une perturbation électrique qui pourra être une tension ou un courant connu. Dans notre cas, on applique une tension sinusoïdale de fréquence et d'amplitude variable et on procède simultanément à la mesure du courant résultant de cette perturbation aux bornes de l'échantillon. A partir des résultats (module et phase), deux types de modèles équivalents peuvent être utilisés : le modèle série qui permet d'avoir accès à l'impédance et le modèle parallèle qui permet d'avoir accès à l'admittance (Figure III. 8).

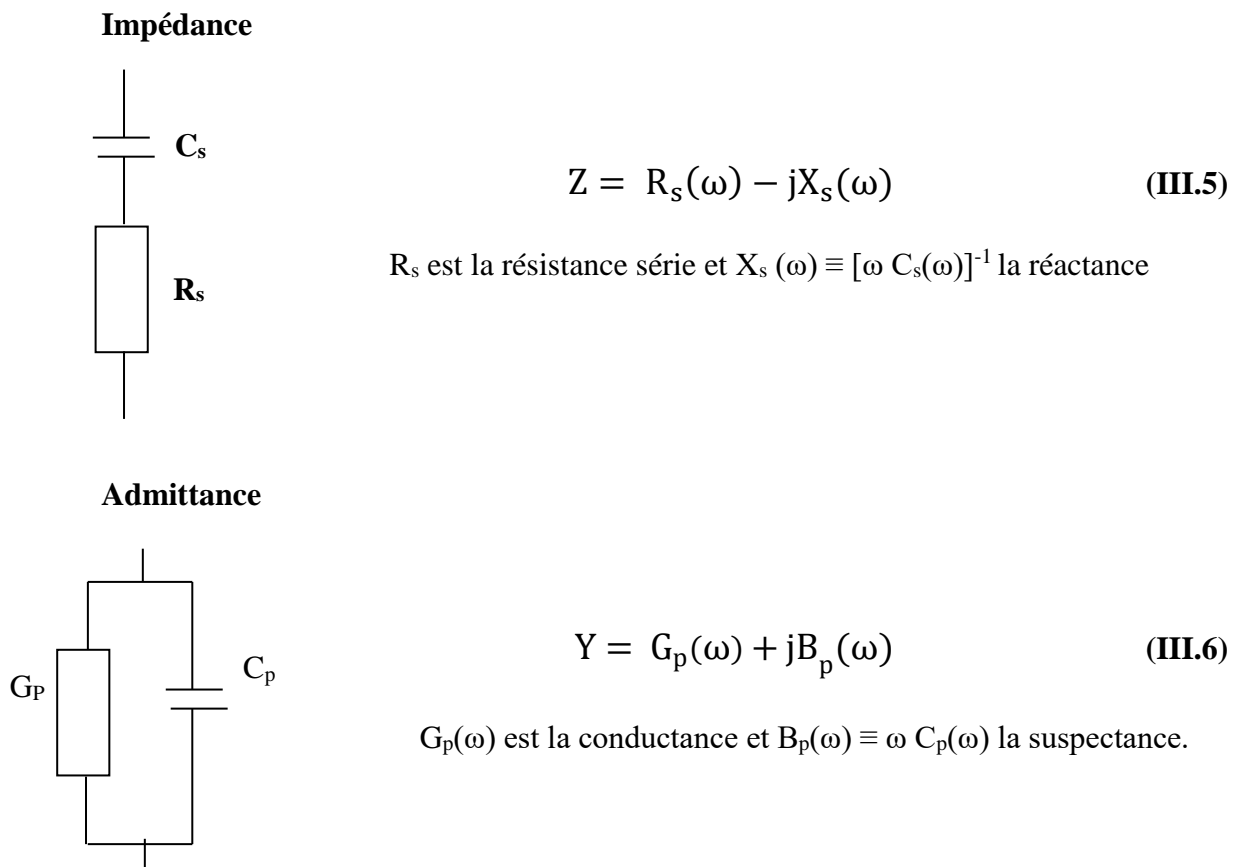


Figure III. 8: Représentation schématique des modèles équivalents.

Le banc de mesure que nous avons utilisé est donné *Figure III. 9*. Les mesures ont été effectuées à l'air en utilisant un impédance-mètre Agilent 4294 dans la gamme des fréquences 40 Hz-80 MHz, et en appliquant un signal sinusoïdal de 500 mV.



Figure III. 9: Banc expérimental de la mesure de spectroscopie d'admittance.

Nous avons mesuré l'impédance des diodes en fonction de la fréquence et ceci afin de proposer un schéma électrique équivalent de notre composant. Nous présentons *Figure III.10* et *III.11* les résultats des mesures pour la diode de 100 nm de pentacène et de surface $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$.

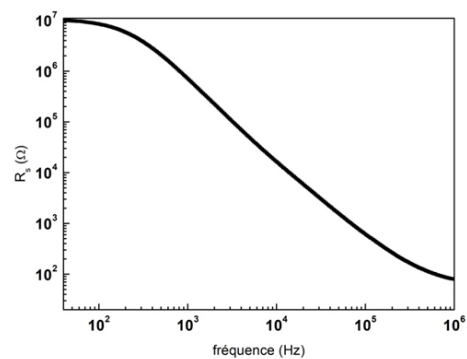
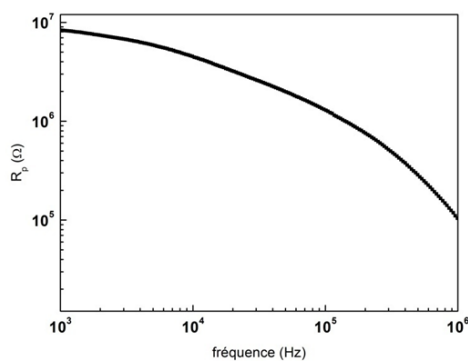
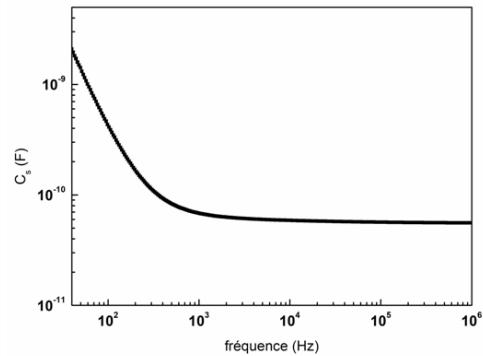
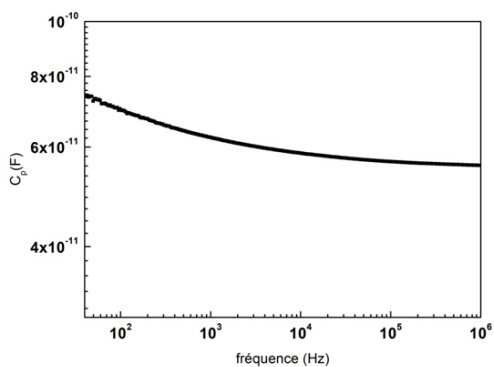


Figure III. 10: Evolution des éléments en parallèle pour une tension de polarisation nulle.

Figure III. 11: Evolution des éléments en série pour une tension de polarisation nulle.

Sur la *Figure III.10*, nous donnons l'évolution des éléments en parallèle : la résistance parallèle R_p et la capacité parallèle C_p pour une tension de polarisation nulle. Aux basses fréquences, la capacité parallèle est d'environ 74 pF, et elle diminue en fonction de la fréquence pour atteindre 55 pF à 1 MHz. La résistance parallèle est de l'ordre de 10 M Ω aux basses fréquences et elle décroît en fonction de la fréquence jusqu'à une valeur de 100 K Ω à 1 MHz.

Si on considère la configuration série, et en se basant sur la *Figure III.11*, nous montrons que la capacité série C_s est de l'ordre de 2 nF aux basses fréquences, et elle diminue en fonction de la fréquence pour atteindre une valeur de 0.05 nF à 1 MHz. L'évolution de la résistance série est proche de celle en parallèle aux basses fréquences. Elle est de l'ordre de 10 M Ω , et diminue fortement en fonction de la fréquence pour atteindre une valeur de 78 Ω à 1 MHz.

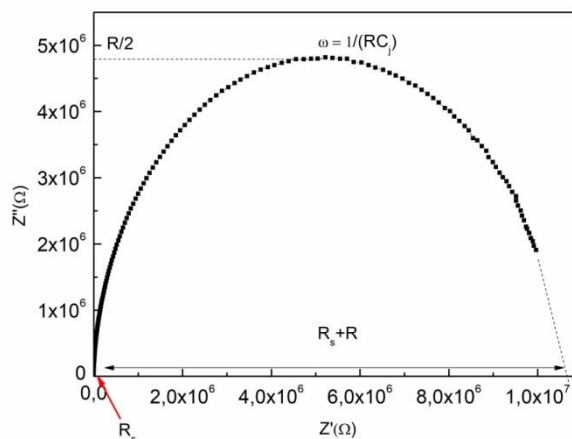


Figure III. 12: Diagramme Cole Cole du dispositif.

Le tracé de la réactance $1/C_s\omega$ (Z'') en fonction de la résistance série (Z') (*Figure III. 12*), connu sous le nom du diagramme Cole Cole, a l'allure d'un demi-cercle. En se basant sur cette étude, nous pouvons proposer pour la diode le schéma électrique de la *Figure III. 13* formé d'une résistance série R_s et d'un circuit RC parallèle.

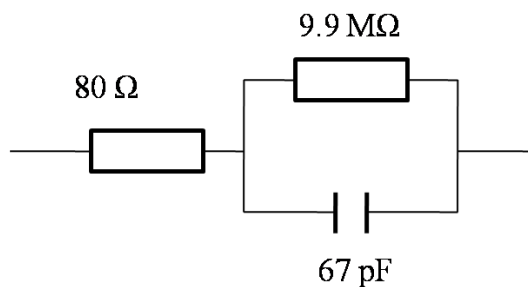


Figure III. 13: Schéma électrique équivalent de la diode.

Par conséquent, la partie réelle et imaginaire de l'impédance seront exprimées par les relations suivantes :

$$Z' = R_s + \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C_j^2} \quad (\text{III.7})$$

$$Z'' = \frac{\omega R^2 C_j}{1 + \omega^2 R^2 C_j^2} \quad (\text{III.8})$$

Nous pouvons alors déterminer les différents paramètres du circuit équivalent^{85,86} (Figure III. 12). La valeur minimale de $\text{Re}(Z)$ correspond à la résistance de contact R_s et la valeur maximale de $\text{Re}(Z)$ représente la somme de la résistance R avec la résistance R_s . Lorsque la partie imaginaire $\text{Im}(Z)$ est maximale, nous pouvons déterminer la valeur de la capacité C_p à partir de la relation ($\omega = 1/RC_p$). La résistance R_s est la résistance série de contact avec les électrodes. Celle-ci est très faible lorsqu'on considère que les contacts sont ohmiques, ce qui est le cas dans notre étude avec l'utilisation de la monocouche PFBT. Les éléments R et C_j sont la résistance et la capacité qui représentent les propriétés diélectriques du matériau organique.

III.2.2. Etude par simulation du comportement de la diode en fréquence

La simulation du comportement de la diode en fréquence a été réalisée avec le logiciel SIMetrix-SIMPLIS Elements qui est un logiciel, basé sur les mêmes fonctionnalités que le logiciel SPICE. Le modèle équivalent utilisé pour la simulation de la diode Schottky est formé d'une résistance série R_s qui représente la résistance des contacts métalliques, une capacité de jonction C_j , et une résistance de la jonction R_j . Dans ce modèle la résistance de jonction est une résistance variable qui dépend principalement du courant de polarisation traversant la diode :

$$R_j = \frac{nkT}{q(I_s + I_b)} \quad (\text{III.9})$$

Avec n facteur d'idéalité, k constante de Boltzmann, T température de la jonction, q charge d'un électron, I_s courant de saturation et I_b courant de polarisation. A l'équilibre, cette résistance est trop élevée et décroît en fonction de la polarisation appliquée. C'est pour cela qu'elle ne sera pas prise en compte dans la simulation. En utilisant les paramètres expérimentaux obtenus pour R_s et C_j , nous donnons Figure III. 14 le circuit retenu pour la simulation. La simulation est effectuée en appliquant une tension sinusoïdale d'amplitude 2V.

La valeur de la capacité de charge a été choisie à 10 nF afin d'obtenir une tension continue avec un taux d'ondulation faible.

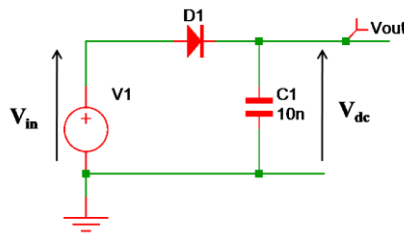


Figure III. 14: Circuit utilisé pour la simulation du comportement de la diode.

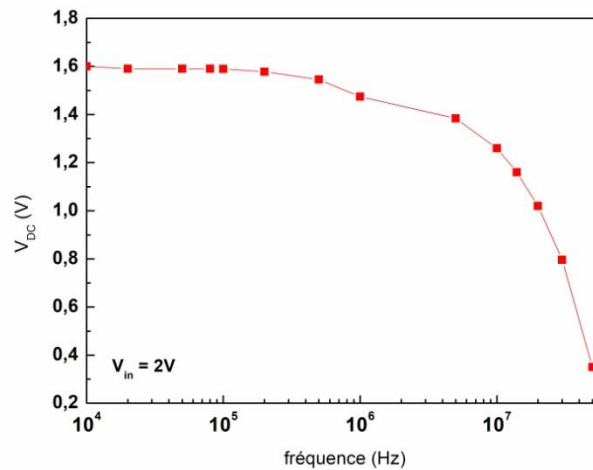


Figure III. 15: Réponse en fréquence de la diode.

Le résultat de cette simulation (*Figure III. 15*) montre un rendement de 80 % à 100 KHz et la tension mesurée est de l'ordre de 1.6 V. Un rendement de 50% est obtenu pour la fréquence de 20 MHz. Cette tension diminue en fonction de la fréquence jusqu'à des valeurs de 0.35 V pour une fréquence de 50 MHz, ce qui correspond à un rendement de 17%. Ce faible rendement provient principalement de la valeur élevée de la capacité de jonction de la diode. Nous avons étudié l'impact des paramètres C_j et R_s sur la tension de sortie mesurée pour les fréquences visées pour notre application à savoir : 900 MHz, 1.8 GHz et 2.4 GHz (*Figure III. 16*).

La *Figure III. 16 a*, décrit la variation de la tension de sortie en fonction de la capacité de la diode. La résistance série a été fixée à 50 Ω , et nous avons fait varier la capacité de la diode entre 0.1 et 3 pF. Nous observons sur cette figure que plus la capacité de la diode est faible, plus la tension de sortie V_{DC} est grande. A titre d'exemple un rendement de 50% pourrait être atteint à une fréquence de 2.4 GHz avec une capacité de 1 pF et une résistance

série de 50Ω . Afin d'avoir une capacité de 1 pF , et en considérant que la permittivité relative du pentacène vaut 3.6^{85} , et pour une épaisseur de 100 nm , il faut réaliser donc des diodes avec une surface de $\sim 3 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2$. C'est ce que nous allons essayer de réaliser dans le paragraphe suivant III.3.

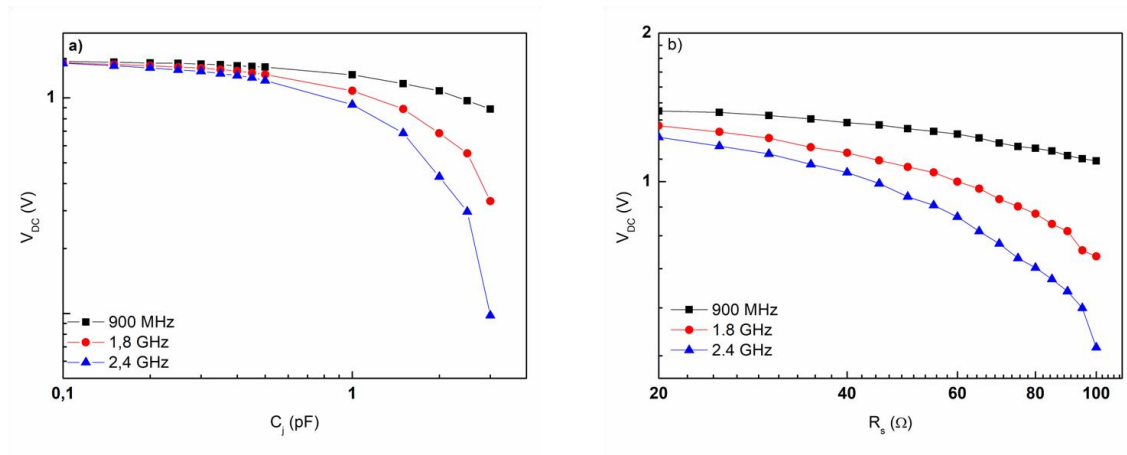


Figure III. 16: Influence de a) la capacité de jonction, b) et de la résistance série, sur la tension de sortie pour différentes fréquences.

L'effet de la résistance série a été aussi étudié (Figure III. 16 b). Pour une capacité de 1 pF , nous faisons varier la résistance série de 20 à $100\ \Omega$. Cette figure montre que la tension de sortie diminue lorsqu'on augmente la résistance série de la diode. Un rendement de 50% pourrait être atteint avec une résistance série de $50\ \Omega$.

D'après cette étude, nous montrons que la tension de sortie dépend fortement des caractéristiques de la diode. Et afin d'atteindre des tensions de sorties importantes, il faut que la capacité de la diode C_j et la résistance série soient réduites à des faibles valeurs.

- Pour diminuer la capacité C_j de la diode, il faut minimiser la surface S .
- Pour diminuer R_s , il faut améliorer l'injection des charges dans la couche active^{87,88} en utilisant des monocouches auto-assemblées, ou des couches d'injection de charge fortement dopées.

Dans l'étude suivante, nous allons étudier ces deux méthodologies. Premièrement, nous allons étudier les diodes réalisées par lithographie électronique dont la surface varie de $5 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^2$ à $3 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2$, et qui ont été réalisées spécifiquement pour la caractérisation en hyper fréquences. Deuxièmement, nous allons étudier l'amélioration de l'injection de charges via la monocouche auto-assemblée ou le dopage du semi-conducteur organique (Chapitre IV).

III.3. Caractérisation des diodes en structure coplanaire

Dans cette partie, nous présentons la caractérisation électrique et les mesures par spectroscopie d'admittance des diodes à base de pentacène en structure coplanaire. Nous commençons tout d'abord par présenter les résultats des diodes réalisées en utilisant des masques mécaniques et ensuite les diodes élaborées par lithographie électronique.

III.3.1. Caractérisation électrique des diodes coplanaires

La *Figure III. 17 a* représente la caractéristique électrique densité de courant-tension de la diode pour une surface de 10^{-3} cm^2 et pour une épaisseur de 100 nm de pentacène. Les diodes sont traitées par SAM de PFBT. Cette caractéristique montre une densité de courant direct de l'ordre de $1.64 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ à une tension de 4V, ainsi qu'un courant de fuite relativement élevé de 7 nA/cm^2 . Le rapport de rectification résultant est de $2.3 \cdot 10^3$. La tension seuil est de 0.7 V. La mobilité déterminée à partir du régime SCLC est égale à $5.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Les performances de la diode ne sont pas satisfaisantes et le taux de réussite de cette structure est très faible.

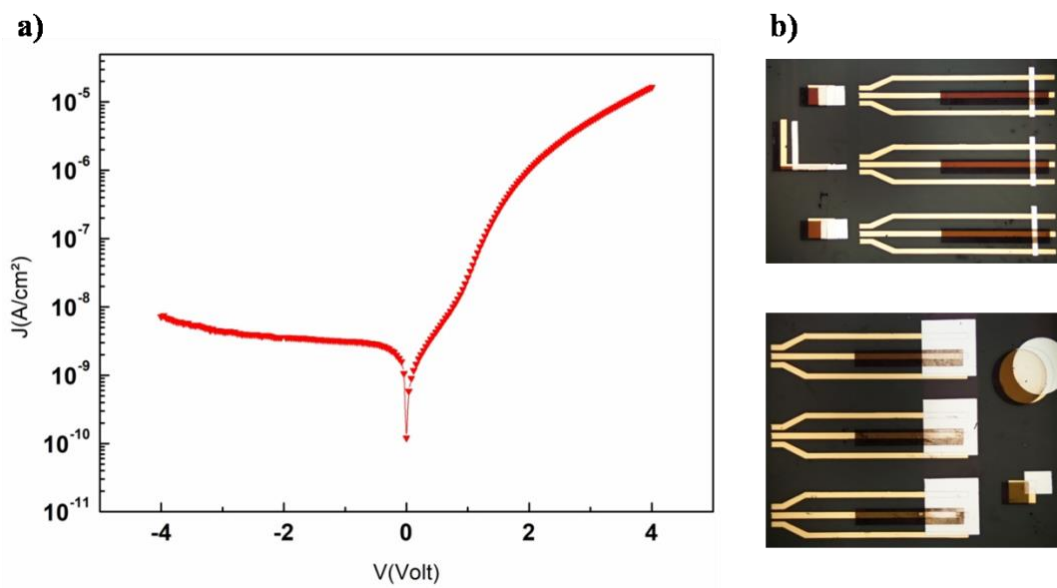


Figure III. 17: a) Caractéristique électrique de la diode réalisée par masque mécanique, b) quelques images microscopiques de la diode réalisée.

Plusieurs diodes ont été en court-circuit, ceci est dû principalement à des problèmes d'alignement des masques mécaniques. Nous donnons *Figure III. 17 b* quelques images microscopiques de la structure réalisée et qui montrent cette problématique d'alignement.

Un autre problème rencontré lors de la réalisation de cette structure, c'est la dégradation de la couche active lors de l'alignement du masque pour le dépôt de l'Aluminium. En effet, la couche active qui est sensible, à l'oxygène et l'humidité, reste exposée à l'air pour une durée supérieure à 2 heures durant l'opération d'alignement du masque. Une opération qui s'est avérée difficile et délicate et qui s'effectue manuellement sous microscopie optique. Nous avons alors opté pour la lithographie électronique pour la réalisation de nos diodes afin de nous affranchir de la problématique d'alignement des masques mécaniques.

Nous présentons *Figure III. 18* la caractéristique $J(V)$ de la diode de pentacène réalisée sans traitement et la diode avec traitement de surface avec la même couche que nous avons utilisée auparavant. L'épaisseur du pentacène est de 100 nm et la surface varie de $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ à $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. Le courant direct est plus important dans le cas des diodes fonctionnalisées. Pour une tension de 4V, une densité de courant de l'ordre de $0.03\text{-}0.1 \text{ A/cm}^2$ est obtenue pour l'or traité par rapport à $3 \cdot 10^{-3} \text{-}10^{-2} \text{ A/cm}^2$ (Or non traité). Comme dans le cas des diodes en structure verticale, le courant inverse est plus stable, ce qui peut être dû à une meilleure organisation des molécules de pentacène sur la surface traitée. Les rapports de rectification sont de l'ordre de $10^5\text{-}10^6$.

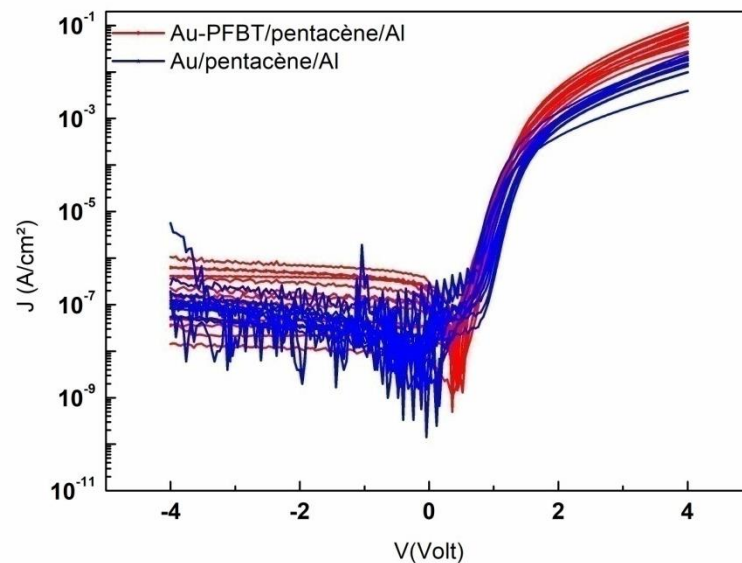


Figure III. 18 : Caractéristiques électriques des diodes réalisées par lithographie électronique.

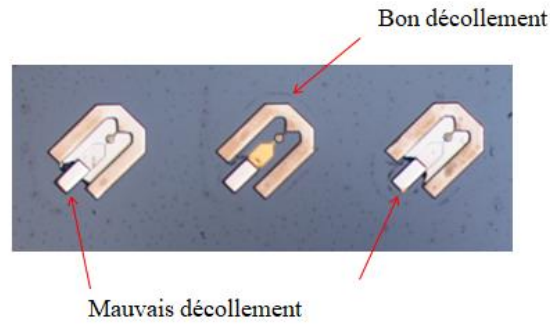


Figure III. 19: Image microscopique illustrant le court-circuit résultant d'un mauvais décollement du parylène.

Pour ces diodes réalisées par lithographie électronique, des taux de réussite de 50 % ont été obtenus lors des premières séries, et nous avons atteint des taux de réussite de + 70% avec la deuxième série. Cette amélioration provient principalement de la maîtrise de l'étape critique du décollement du parylène. Un mauvais décollement du parylène qui sert de couche sacrificielle pour enlever avec lui les couches de pentacène et d'aluminium peut créer des court-circuits (*Figure III. 19*).

III.3.2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

Nous présentons *Figure III.20* et *Figure III.21* l'évolution des éléments parallèle et série, pour la diode de surface 10^{-4} cm², avec et sans traitement de surface. Ces mesures ont été effectuées de 100 Hz à 5 MHz.

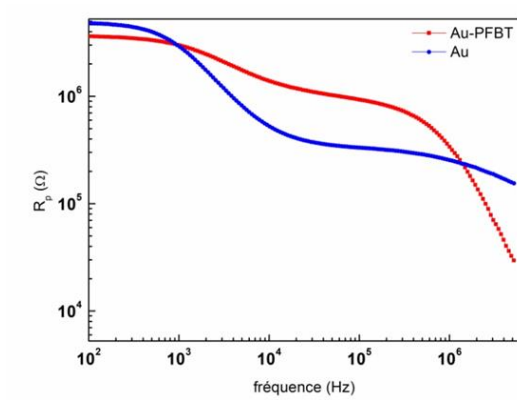


Figure III. 20: Evolution des éléments en parallèle pour une tension de polarisation nulle.

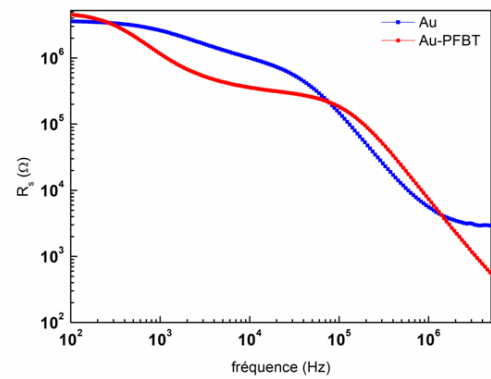


Figure III. 21: Evolution des éléments en série pour une tension de polarisation nulle.

D'après la *Figure III.20*, nous remarquons qu'aux basses fréquences la capacité parallèle de la diode traitée avec la monocouche auto-assemblée est plus faible que celle de la diode sans traitement. Les valeurs sont de 41 pF et 78 pF respectivement pour la diode traitée et la diode non traitée, à une fréquence de 100 Hz. Puis, la capacité diminue avec la fréquence pour atteindre une valeur de 3.5 pF pour les deux structures. Pour la résistance parallèle, aux basses fréquences, elle est de l'ordre de 4 -5 MΩ dans les deux cas. La chute de la résistance est très remarquable dans le cas de la diode traitée, où nous trouvons une résistance parallèle correspondante de 30 kΩ pour une fréquence de 5 MHz. Dans le cas de la diode non traitée, elle est de l'ordre de 155 kΩ.

Si nous considérons maintenant la configuration série, et en examinant la *Figure III.21*, nous trouvons que la capacité série est plus grande pour la diode traitée, elle est de l'ordre de 4.5 nF par rapport à 1.5 nF pour la diode non traitée à une fréquence de 100 Hz. Puis la capacité série diminue pour atteindre une valeur de 3.6 pF à une fréquence de 5 MHz. Quant à

la résistance série, elle est de l'ordre de $3\text{ k}\Omega$ à une fréquence de 5 MHz pour l'or non traité. Après traitement par PFBT, la résistance prend une valeur de $800\ \Omega$.

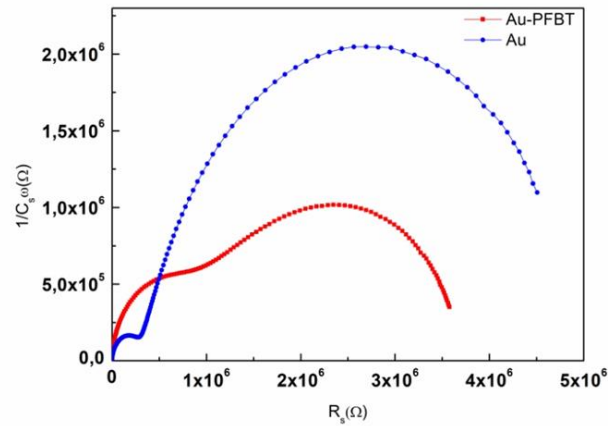


Figure III. 22: Représentation du diagramme Cole Cole.

L'analyse de ces résultats nous permet de tracer la partie imaginaire de l'impédance ($Z''=1/C_s\omega$) en fonction de la partie réelle ($Z' = R_s$). La courbe obtenue est en forme de demi-cercle (Figure III. 22) et ce pour différentes surfaces de diodes (Figure III. 23) ce qui nous permet de proposer un schéma équivalent identique à celui du paragraphe III.2.1.

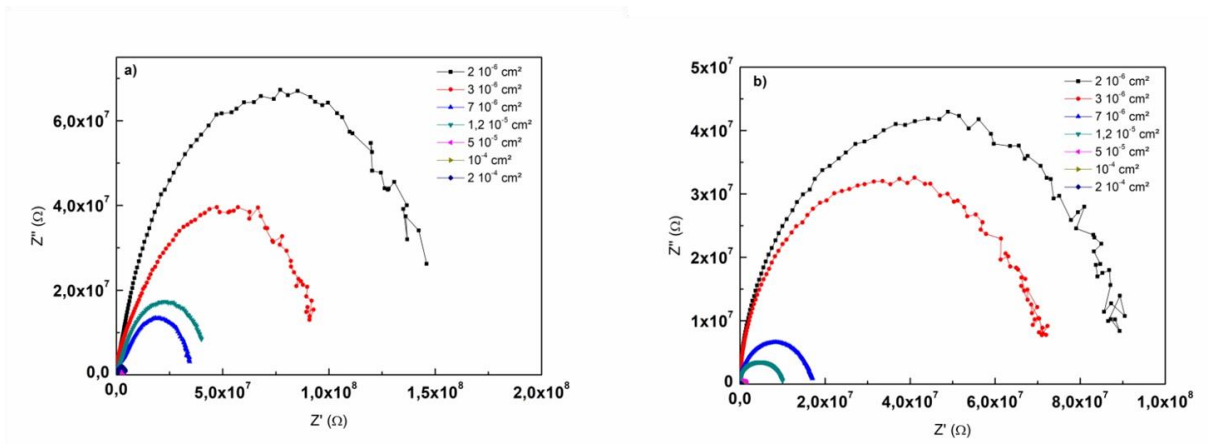


Figure III. 23: Evolution des éléments série en fonction de la surface de la diode :a) sans fonctionnalisation, b) avec fonctionnalisation.

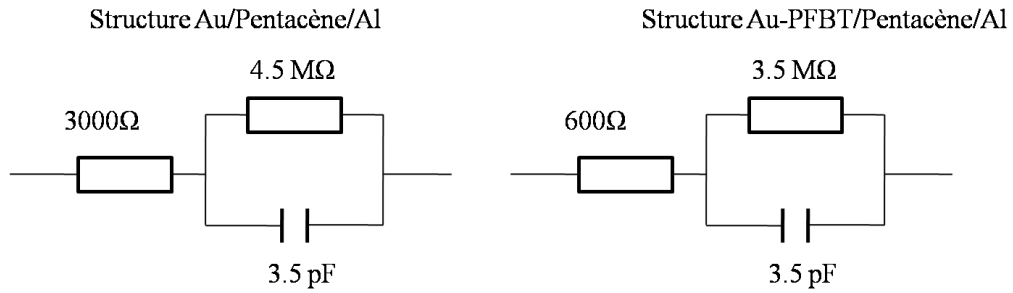


Figure III. 24 : Schéma électrique équivalent.

Les valeurs de capacités trouvées restent faibles (3.5 pF), mais la résistance série est toutefois élevée. La différence principale entre les deux diodes réside dans la résistance série R_s plus faible dans le cas des diodes traitées. Ceci semble être cohérent avec l'amélioration de l'injection induite par l'ajout de la SAM de PFBT.

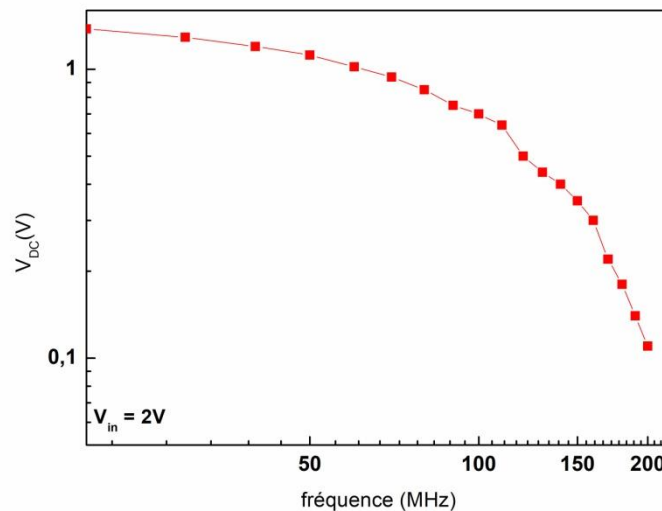


Figure III. 25: Simulation de la réponse en fréquence de la diode en structure coplaire.

La réponse en fréquence de la diode (*Figure III. 25*) montre un rendement de 56% à une fréquence de 50 MHz, par rapport à 17% atteint pour la structure verticale pour la même fréquence. Ce rendement décroît jusqu'à 20% à la fréquence de 140 MHz et un rendement d'environ 5% pour la fréquence de 200 MHz. L'amélioration du rendement par rapport à la structure verticale provient de la diminution de la capacité de jonction de la diode, néanmoins la résistance série a augmenté par rapport à la valeur atteinte par la structure verticale. Ce qui ne nous a pas permis malheureusement d'atteindre des rendements et des fréquences de fonctionnement plus importants.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié des diodes avec une couche active à base de pentacène. Après avoir étudié l'effet de la fonctionnalisation de surface, et de l'épaisseur, sur les performances électriques de la diode en structure verticale, nous avons développé des diodes en structure coplanaire.

Nous avons montré qu'en traitant l'électrode en Or par une monocouche auto-assemblée (PFBT), le rapport de rectification a été amélioré d'un ou deux ordres de grandeurs et un maximum de 10^7 a été obtenu avec cette monocouche. Des tensions seuils relativement très faibles ont été également obtenues. La simulation de la réponse en fréquence de nos diodes montre des rendements de 50% pour fréquences de 50 MHz, qui reste encore faibles par rapport à notre objectif. Ceci est dû principalement aux paramètres de la diode (sa capacité de jonction et sa résistance série) encore trop élevées.

*Chapitre IV : Caractérisation
statistique et dynamique des diodes
à base de polymères et
interprétation des résultats*

IV.1. Introduction

Dans le cadre du projet Interreg Luminoptex, il s'agit d'intégrer nos diodes de rectification dans des supports textiles pour la récupération d'énergie en vue d'un éclairage autonome. Après avoir étudié les diodes à base de pentacène nous nous sommes dirigés vers les polymères conducteurs, en effet, ces derniers sont plus adaptés à l'intégration dans le textile de par leur flexibilité, leur facilité de mise en œuvre (à partir de solution) et leur robustesse. Nous avons donc utilisé le P3HT comme couche active de nos diodes.

Nous commençons tout d'abord par présenter l'optimisation effectuée afin de définir l'épaisseur et le solvant appropriés pour la réalisation des diodes. Nous présentons ensuite les résultats de caractérisation des diodes destinées aux mesures en dynamique.

IV.2. Caractérisation des diodes en structure verticale

IV.2.1. Effet de la fonctionnalisation de surface

L'effet du traitement de surface de l'or a été aussi étudié dans le cas des diodes à base de P3HT. Nous présentons *Figure IV. 1* la caractéristique électrique des diodes avec et sans traitement de surface au PFBT pour une épaisseur de 110 nm et pour différentes surfaces actives des diodes allant de 10^{-4} à 10^{-2} cm². Le solvant utilisé dans ce cas est le chlorobenzène avec une concentration de 30 mg/ml.

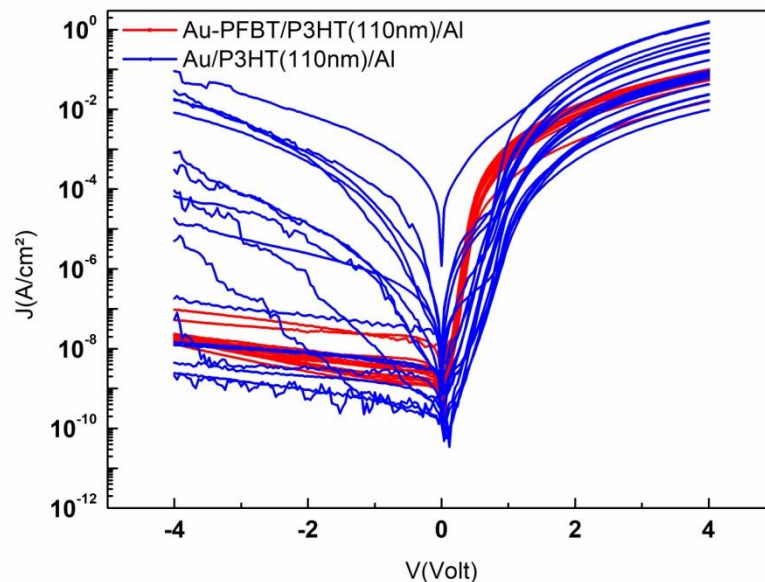


Figure IV. 1: Caractéristique électrique de la diode à base de P3HT.

D'après cette figure réunissant les mesures de plus de 20 diodes, nous pouvons constater que les caractéristiques électriques de la diode avec le PFBT sont plus stables et plus reproductibles. Comme dans le cas des diodes à base de pentacène, cette amélioration peut

être expliquée par la diminution de la barrière d'injection pour les trous avec la fonctionnalisation de l'or au PFBT (*Figure IV. 2 a*), et aussi par le changement de la morphologie des molécules de P3HT sur la surface traitée comme le montre la *Figure IV. 2 b*. En effet, la rugosité du film P3HT déposé sur une surface traitée est de 2.27 nm, trois fois moins importante que celle sur une surface non traitée.

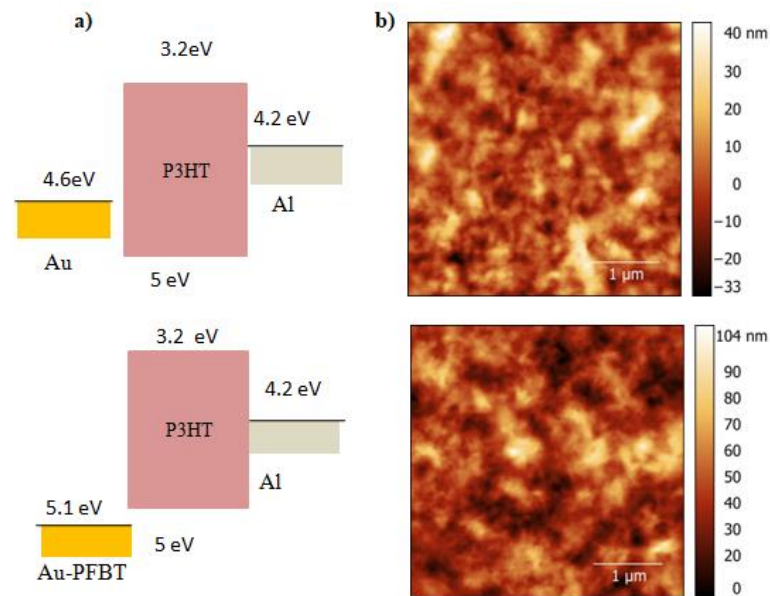


Figure IV. 2: a) Diagramme de bande correspondant, b) Caractérisation par microscopie à force atomique.

IV.2.2. Effet de la réduction de l'épaisseur de P3HT

Nous avons étudié l'impact de la réduction de l'épaisseur de la couche active sur les performances électriques de la diode. La *Figure IV. 3* montre la caractéristique électrique J (V) de la diode, pour deux épaisseurs différentes : 110 nm (paramètres de dépôt : vitesse 1000 rpm/mn, temps : 30s) et 70 nm (paramètres de dépôt : vitesse 2000 rpm/mn, temps : 30s).

Cette caractéristique montre l'amélioration de la densité du courant direct de la diode en diminuant l'épaisseur. A une polarisation directe de 4V, une densité de courant en direct de l'ordre de 0.36 A/cm² a été atteinte avec une épaisseur de 70 nm, environ 4 fois plus importante que celle avec l'épaisseur de 110 nm. Quant au rapport de rectification, il est de l'ordre de 10⁶ pour les différentes épaisseurs. Nous avons également effectué une étude statistique sur environ une vingtaine de diodes.

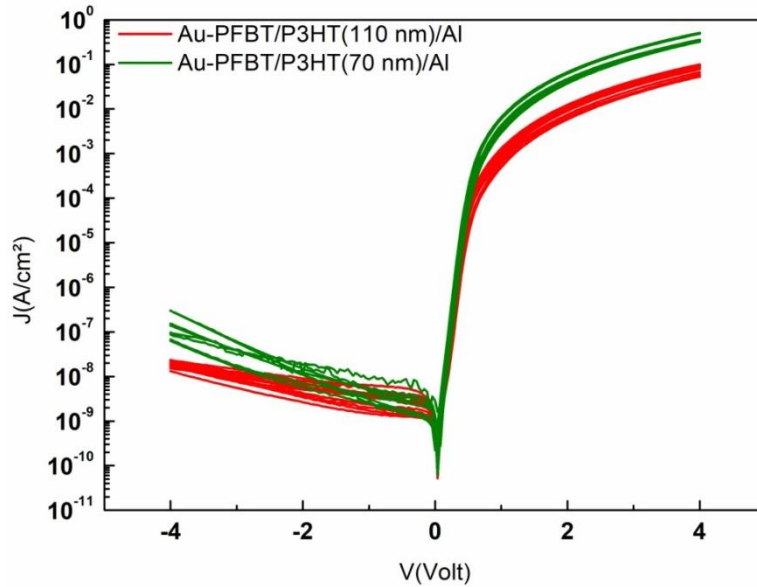


Figure IV. 3: Caractéristique électrique de la diode à base de P3HT pour différentes surfaces.

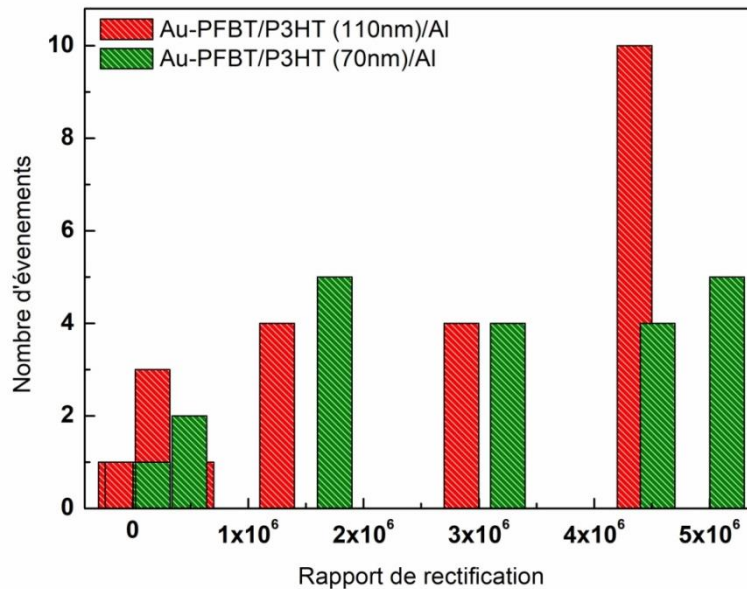


Figure IV. 4: Distribution statistique du rapport de rectification pour 110 nm et 70 nm de P3HT.

En examinant la *Figure IV. 4*, nous constatons que les rapports de rectification sont très importants (de l'ordre de 10^6) pour les deux épaisseurs de P3HT, avec une moyenne de $4.5 \cdot 10^6$ pour 110 nm et $5 \cdot 10^6$ pour 70 nm de P3HT. Des tensions seuils faibles de l'ordre de 200 mV ont été également obtenues pour les deux épaisseurs de P3HT.

Nous avons choisi dans la suite de ce travail, l'épaisseur de 70 nm pour la réalisation de nos diodes pour bénéficier des densités de courant importantes atteintes en polarisation directe.

IV.2.3 Effet de la nature du solvant

Le P3HT possède une bonne auto-organisation, et il est considéré comme l'un des principaux polymères conjugués connus sous le nom de polymères régio-réguliers⁸⁹. C'est un matériau ayant une très bonne cristallinité⁹⁰. Ces propriétés sont dues à la configuration Edge-On du P3HT, en raison de la facilité de transport de charges à deux dimensions tout au long des chaînes de polymères et dans la direction d'empilement π - π ⁹⁰. Cette organisation dépend principalement du choix de solvant. Kadem et al^{91,92}, ont étudié l'impact du point d'ébullition du solvant sur les performances électriques des cellules solaires à base de P3HT : PCBM, où ils ont démontré qu'avec des solvants à points d'ébullition élevé tels que le CB ou le DCB, les molécules de P3HT ont plus de temps pour s'organiser et le film semble être plus homogène. Les bonnes performances ont été atteintes en utilisant un mélange entre un solvant possédant un faible point d'ébullition (tels que le CF) et un solvant ayant un point d'ébullition élevé (CB ou DCB), en effet ce mélange semble plus approprié pour dissoudre à la fois le P3HT et le PCBM.

Nous avons étudié l'impact du solvant choisi pour la préparation de la solution de P3HT sur les performances électriques des diodes réalisées. En plus du chlorobenzène (CB) que nous avons utilisé dans la première partie pour l'étude de l'effet de l'épaisseur, nous avons testé le chloroforme (CF) et le di chlorobenzène (DCB). Tous les films ont été préparés avec une épaisseur de 70 ± 10 nm à partir d'une solution de 30 mg/ml.

Nous donnons *Figure IV. 5* la caractéristique électrique de la diode en fonction du solvant pour les films de P3HT réalisés à partir des trois types de solvants. Cette caractéristique montre que les densités de courant sont plus importantes dans le cas du CB, deux ordres de grandeurs plus importants qu'avec le CF et le DCB. De plus, la tension seuil est plus faible dans le cas du CB. Pour la diode réalisée avec le CF, elle vaut 0.6 V et avec le DCB elle est de 0.5 V.

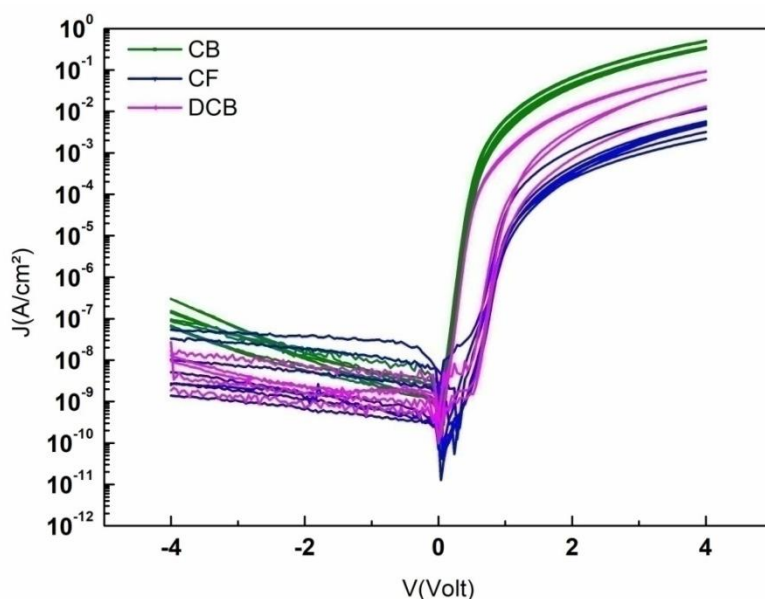


Figure IV. 5: Caractéristique électrique de la diode à base de P3HT en fonction du solvant.

L'influence du solvant a été également examinée à l'aide des spectres d'absorption UV-visible (Figure IV. 6).

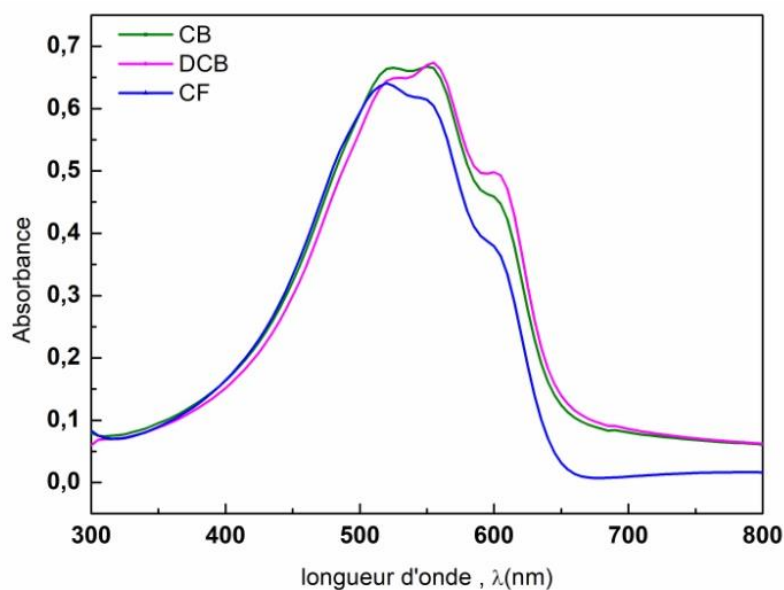


Figure IV. 6: Spectres UV-visible du film du P3HT déposé à partir du CB, CF et DCB.

Les spectres du film à base de CB et de DCB sont semblables. Ils présentent un maximum d'absorption à 558 nm et deux épaulements autour de 516 et 604 nm. Pour le spectre à base de CF, le pic d'absorption se trouve à 521 nm, et les épaulements à 550 et 590 nm. Nous remarquons que le pic d'absorption est plus important dans le cas du CB et de DCB, ce qui indique une meilleure organisation des molécules du film formé⁹³. Cette étude montre que la structuration du polymère est d'autant plus importante que le point d'ébullition

du solvant est élevé. En effet l'utilisation d'un solvant avec un point d'ébullition élevé permet de ralentir le séchage de la couche et ainsi lui laisser le temps pour s'organiser^{94,95}.

IV.2.4. Meures de Spectroscopie d'admittance

Nous présentons dans les *Figure IV.7* et *Figure IV.8*, l'évolution des éléments séries et parallèles des diodes à base de P3HT.

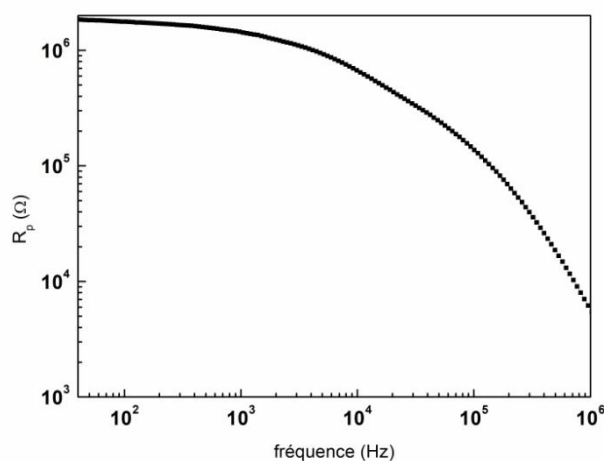
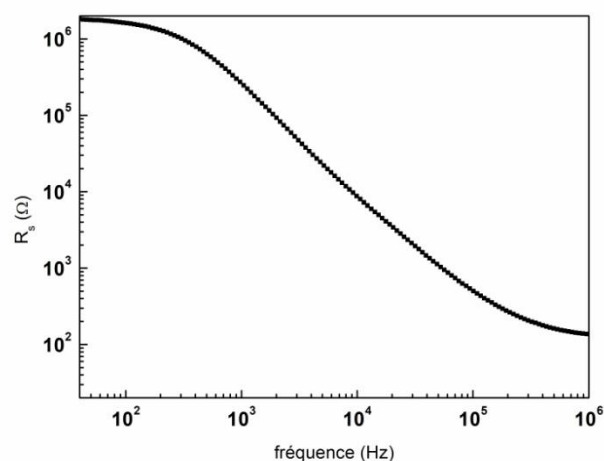
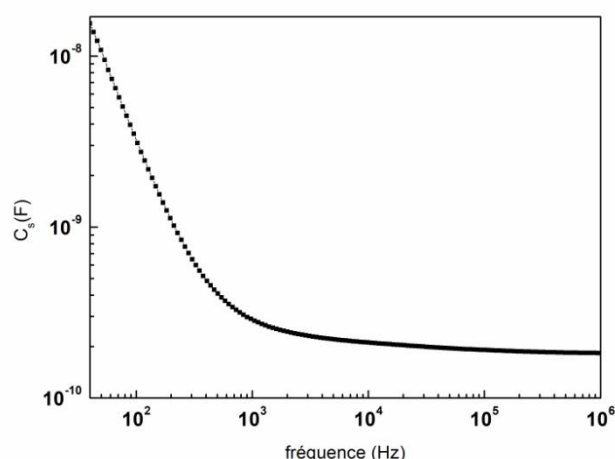
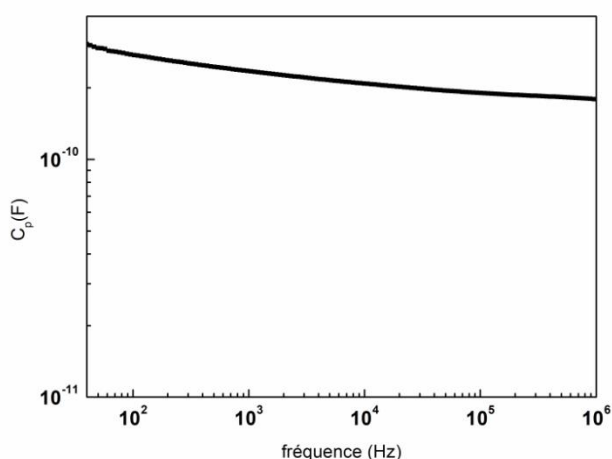


Figure IV. 7: Evolution des éléments en parallèle pour une tension de polarisation nulle.

Figure IV. 8: Evolution des éléments en série pour une tension de polarisation nulle.

A partir de cette analyse, et l'évolution des éléments dans la configuration parallèle comme le montre la *Figure IV. 7*, nous remarquons que la capacité parallèle est d'environ 305 pF aux basses fréquences et elle décroît pour atteindre 179 pF à la fréquence 1MHz. Quant à la résistance parallèle, elle vaut 1.7 MΩ aux basses fréquences et elle décroît en fonction de la fréquence jusqu'à atteindre une valeur de 9 KΩ à 1 MHz.

Pour l'évolution des éléments série et en examinant la *Figure IV. 8*, nous observons que la capacité série diminue en fonction de la fréquence d'une valeur de 16 nF aux basses

fréquences à 174 pF à 1MHz. Pour la résistance série elle est de l'ordre de 120Ω à 1 MHz. Le tracé de la réactance $1/C_s\omega$ en fonction de la résistance série (Figure IV. 9), correspond à un demi-cercle. Nous pouvons donc proposer le schéma équivalent comprenant une résistance série et un circuit RC parallèle. Les valeurs utilisées pour la modélisation de la diode sont données dans la Figure IV. 10 a. Les résultats de simulation du circuit proposé sont donnés dans la Figure IV. 10 b. Pour cette structure un rendement de 50% est obtenu à une fréquence de 5 MHz, et il diminue jusqu'à 7% pour 20 MHz où la tension de sortie mesurée est de l'ordre de 0.15V. Comme dans le cas des diodes pentacène, ces faibles valeurs de fréquences sont liées aux valeurs des capacités et des résistances séries très élevées de nos diodes.

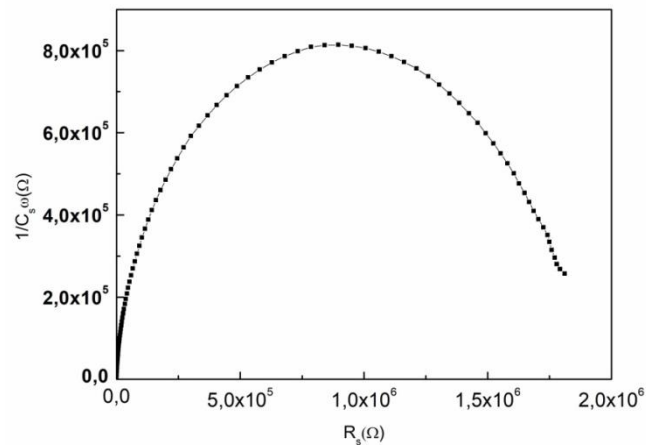


Figure IV. 9: Evolution de la réactance en fonction de la résistance série pour une tension de polarisation nulle.

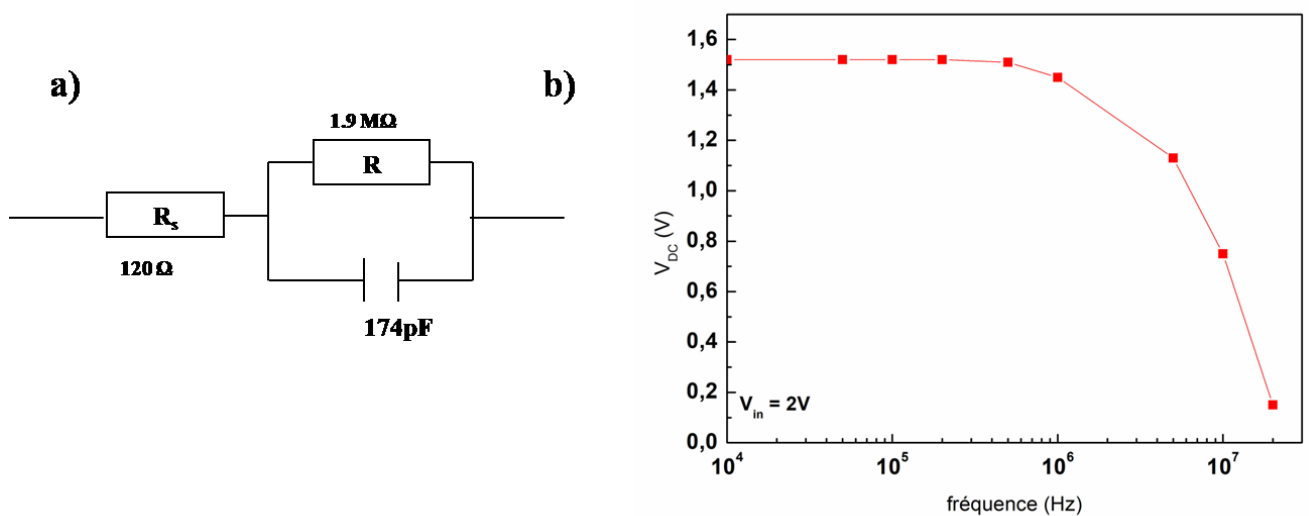


Figure IV. 10: a) Circuit équivalent de la diode à base de P3HT, b) Variation de la tension de sortie en fonction de la fréquence.

Nous avons donc envisagé la réalisation de la structure coplanaire afin de diminuer la capacité de la diode. Pour améliorer l'injection dans le P3HT, et augmenter les performances de nos diodes, nous avons également étudié le dopage du P3HT.

IV.3 Etude de l'effet de dopage sur les diodes organiques à base de P3HT

Parmi les dopants qui ont été utilisés pour doper le P3HT par plusieurs groupes, on trouve le 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ), qui permet d'augmenter principalement les valeurs de conductivité jusqu'à atteindre des valeurs de 0.1 à 48 S/cm⁹⁶⁻¹⁰⁶. Par des méthodes conventionnelles en mélangeant le F4-TCNQ avec le P3HT, à notre connaissance, les valeurs de conductivité qui ont été obtenues ne dépassent pas le 3 S/cm¹⁰¹, ainsi pour augmenter davantage la conductivité, des méthodes non conventionnelles ont été utilisées telles que le dépôt de la couche de P3HT en premier et le dépôt par la suite de la couche de F4-TCNQ soit en phase vapeur^{102,104,106} ou en solution^{101,105}, ce qui a permis d'atteindre des valeurs de conductivité supérieures à 10 S/cm¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. Ce changement dans la valeur de la conductivité a été exprimé par le fait que le mélange de F4-TCNQ avec le P3HT conduit à la formation d'agrégats dans la solution¹⁰⁰ et dans la couche mince^{101,103,107,108}, ce qui conduit à des valeurs de conductivités faibles. D'autre part, le dépôt en solution par « spin coating » nécessite un recuit thermique qui peut conduire à la décomposition du dopant ou même à sa disparition à des températures élevées.

Ici dans notre étude, nous introduisons un nouveau dopant pour le P3HT qui présente plusieurs avantages: en terme de coût (13 €/g), en une bonne solubilité, processabilité, et stabilité environnementale. Le dopant utilisé est une molécule de triflate de cuivre Cu (OTf)₂ dopant organométallique de formule chimique C(F₃SO₃)₂Cu (*Figure IV. 11*).

Nous donnons tout d'abord les mesures de conductivité de P3HT dopé avec le Cu(OTf)₂ et la caractérisation des films formés par spectroscopie UV-Visible. Nous présentons ensuite les études de stabilité de ce dopant.

IV.3.1. Dopage du P3HT par Cu (OTf)₂

IV.3.1.1. Mesure de la conductivité

La préparation de la solution de P3HT contenant du Cu(OTf)₂ a été effectuée comme suit. Tout d'abord nous avons préparé les solutions de P3HT et de dopant séparément. Le P3HT est dissous à 10 mg/ml dans du chlorobenzène, la solution formée possède une couleur orangée. Le Cu(OTf)₂ quand à lui, a été dissous dans un mélange de solvant chlorobenzène :

isopropanol (7.2 :1 v/v), la solution formée est de couleur bleue claire. Ce mélange a été optimisé afin de ne pas avoir une solution gélifiée lors de l'ajout du P3HT. L'isopropanol a été ajouté dans la solution de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ pour faciliter sa solubilité. Ensuite, on incorpore la solution de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ à la solution de P3HT dans la proportion désirée. Sans chauffer la solution, et avec une simple agitation, le mélange semble uniforme et il ne contient pas d'agrégats. Il prend la couleur bleue foncée. Le volume de dopant à introduire dans la solution de P3HT a été mesuré afin d'avoir des rapports de fractions moléculaires X_{dopant} ($X_{\text{dopant}} = n_{\text{dopants}}/(n_{\text{dopants}}+n_{\text{SC}})$) variant entre $7.7 \cdot 10^{-3}$ à 0.33, et correspondant à des rapports dopant : monomère variant entre 1 :128 et 1 :2.

Les mélanges ont été filtrés à l'aide d'un filtre $0.45 \mu\text{m}$ en PTFE et déposés à la tournette à une vitesse de 500 rpm pour 60s puis à 1000 rpm pour 30s. Les substrats utilisés sont des substrats de Si/SiO₂ avec des électrodes en Or (préparés par lithographie électronique), et dont les largeurs de canal varient entre $1\mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$. Les films ont été ensuite recuits sous vide à 100°C pendant 1h afin d'éliminer les extraits des solvants. Les épaisseurs mesurées pour les différents films formés varient entre 37 et 47 nm. Nous présentons *Figure IV. 11* la structure chimique de triflate de cuivre, la structure ainsi que le masque utilisé pour mesurer la conductivité.

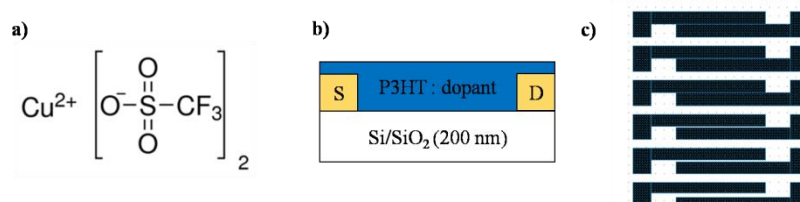


Figure IV. 11: a) Structure chimique de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, b) Structure réalisée, c) Masque utilisé pour la mesure de conductivité.

La conductivité a été obtenue en se basant sur la méthode TLM (transmission line method)^{109,110}, qui consiste à tracer la résistance en fonction des différentes longueurs du canal (*Figure IV. 11*). Nous avons effectué des mesures $I(V)$ pour chaque concentration sur les différentes longueurs du canal. La variation de la résistance en fonction de la longueur du canal est une droite de pente $p = 1/\sigma Wd$, avec σ la conductivité (S/cm), W la largeur des électrodes ($W = 1000\mu\text{m}$), et d l'épaisseur de la couche mince.

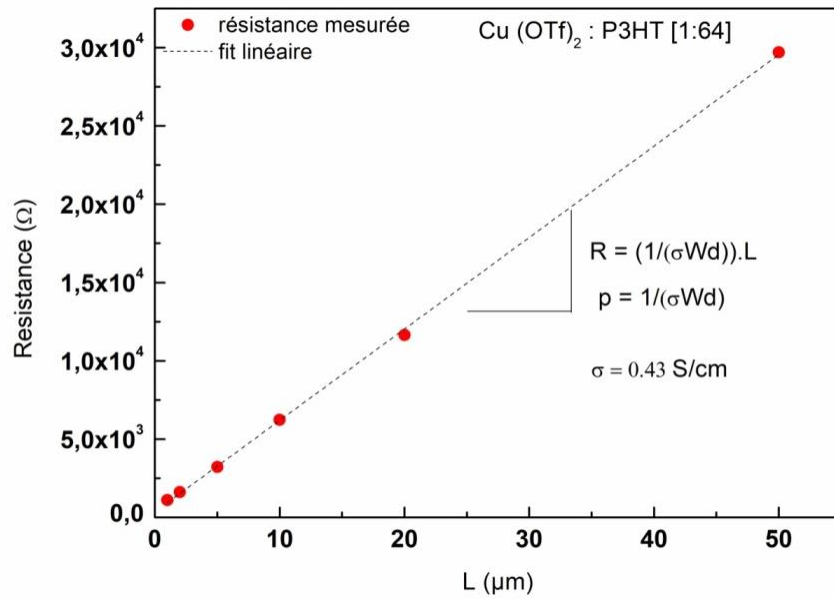


Figure IV. 12: Tracé de la résistance en fonction de la largeur du canal par méthode TLM.

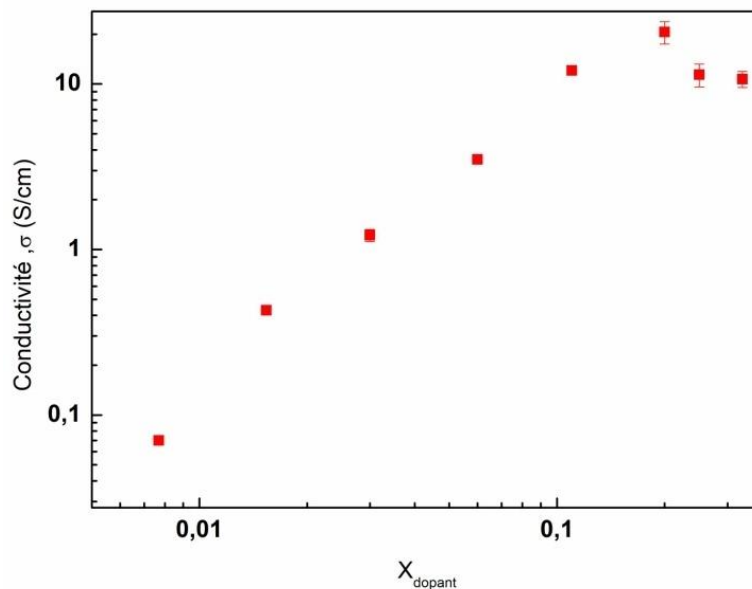


Figure IV. 13: Variation de la conductivité en fonction de différents rapports de fractions moléculaires.

Cette méthode a été appliquée pour différentes concentrations (Figure IV. 13). Pour le P3HT non dopé, la valeur de la conductivité est de 10^{-3} S/cm. La conductivité augmente avec le dopage jusqu'à atteindre une valeur maximale de 20.63 ± 3.17 S/cm pour le rapport de fraction moléculaire de 0.2 (correspondant à un dopant pour 4 unités monomères). Ce résultat peut être interprété comme un phénomène de transfert de charges^{111,112}. En effet dans le cas d'un dopage de type P, le transfert d'électrons^{113,114} du niveau HOMO du semi-conducteur

organique vers le niveau LUMO du dopant (accepteur), donne naissance à la formation d'un anion et un cation. Avec ce transfert de charge ($\text{P3HT} + \text{Cu}(\text{OTf})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OTf})_2^- \text{P3HT}^+$), la densité des porteurs augmente, ce qui conduit à une amélioration de la conductivité. Par contre, au rapport de fraction > 0.2 , la conductivité diminue et sature à une valeur de ~ 11 S/cm. Ce comportement est en accord avec d'autres travaux dans la littérature^{100,115-118}, dans le cas du dopage sur tous les matériaux organiques. En effet, dans le cas du P3HT dopé avec du F4-TCNQ, il a été démontré que la concentration du dopant peut limiter la valeur maximale de la conductivité qui pourra être atteinte^{100,119}; Pingel et al¹¹⁹, ont démontré qu'une molécule de F4-TCNQ interagissait approximativement avec quatre monomères de thiophène afin de former ce phénomène de transfert de charges. Et par conséquent, l'augmentation de la concentration du dopant à une valeur supérieure à cette limite, conduit à la formation d'agrégats^{100,119,120} de F4-TCNQ. Si nous considérons que ce mécanisme a été reproduit dans notre cas de dopage avec le $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, on pourra donc dire qu'à des concentrations de 1 :3 et 1 :2, le nombre de transfert de charges est déjà saturé, ce qui conduit à la formation d'agrégats de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$.

Afin de mieux comprendre le mécanisme conduisant à l'augmentation de la conductivité avec le $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, nous avons effectué des mesures par spectroscopie d'absorption UV-visible (*Figure IV. 14 a*).

En examinant ce spectre d'absorption, on remarque que le dopage conduit à une petite variation du pic centré à 550 nm. On attribue ceci à un phénomène de transfert de charge, en se basant sur des travaux de dopage de P3HT avec F4-TCNQ, et qui met en évidence ce même comportement¹²¹⁻¹²³. On remarque aussi, que l'intensité du pic centré à 600 nm augmente avec le dopage. En traçant la variation de cette intensité en fonction de la conductivité (*Figure IV. 14 b*), on remarque une bonne corrélation entre les intensités les plus élevées atteintes et les hautes valeurs de conductivités. Ce comportement indique l'amélioration de la cristallisation de P3HT, qui résulte des fortes interactions induites par le dopage^{124,125}. Une autre observation claire de ce spectre est l'augmentation de l'intensité dans la zone d'absorption rouge. On peut supposer que ce comportement est comme le résultat de la formation des molécules neutres de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ à concentration élevée, et qui ne contribuent pas au transfert des charge ce qui a aussi été observé dans le cas du dopage de P3HT par F4-TCNQ¹⁰³.

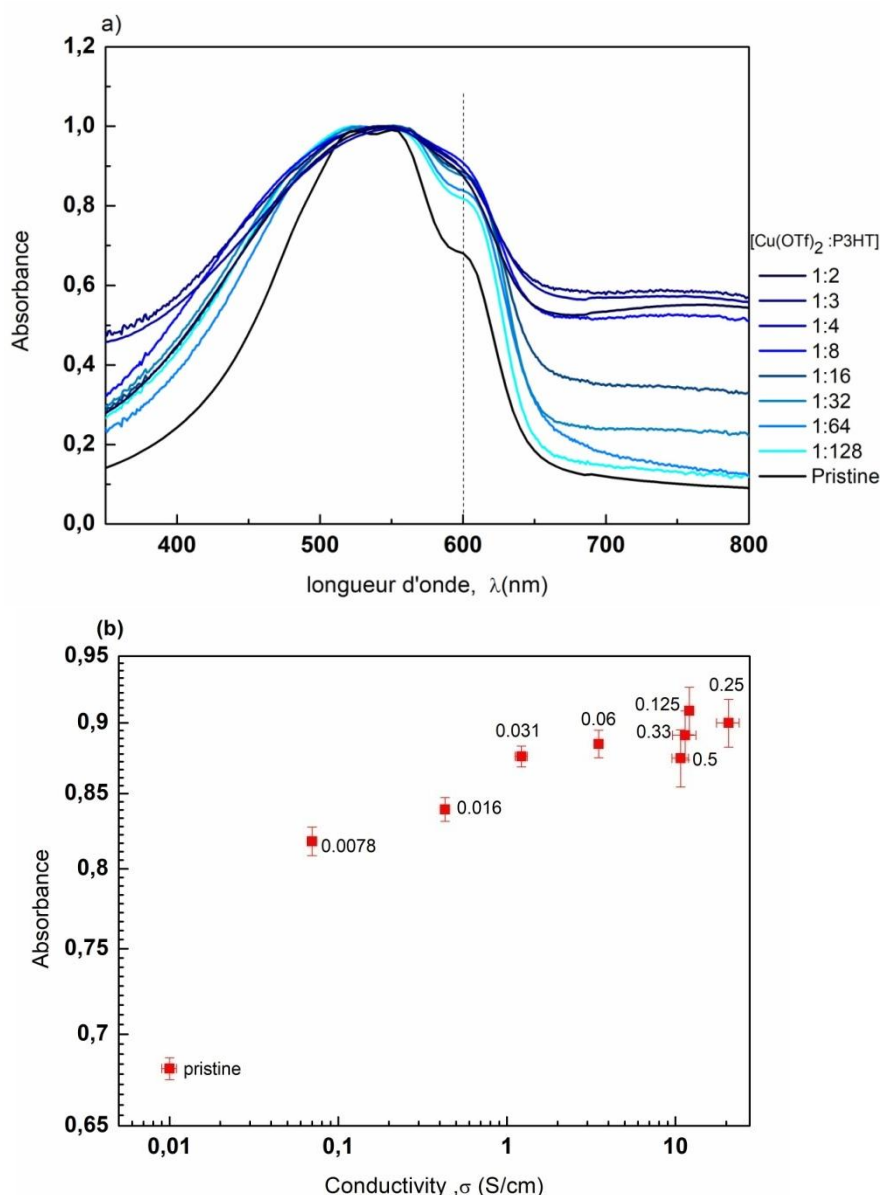


Figure IV. 14: a) Spectres d'absorption du P3HT non dopé (pristine) et du P3HT dopé avec différents pourcentages de Cu(OTf)₂, b) Variation de l'intensité d'absorption en fonction de la conductivité pour le pic centré à 600 nm.

Afin de mieux vérifier cette hypothèse de formation d'agrégats, nous avons effectué des mesures par microscopie à force atomique (*Figure IV. 15*). Ces images montrent qu'à très faibles concentrations (*Figure IV. 15 a-d*), le film est uniforme sans agrégats, et avec une rugosité RMS en dessous de 2.5 nm. En augmentant la concentration (*Figure IV. 15 e-h*), on remarque la formation des particules qui augmentent en taille avec la concentration, avec un RMS de 6.55 nm pour le dopage 1:2. Cette augmentation dans la rugosité met en évidence que les molécules de Cu(OTf)₂ modifient la morphologie du P3HT en formant quelques agrégats. Ce comportement a été observé dans la littérature pour plusieurs semi-conducteurs organiques dopés, tels que le P3HT dopé avec du F₄-TCNQ^{101,125-127}, ou du PCPDTBT dopé avec F₄-TCNQ¹²⁷ et aussi dans le cas de certains dopants organométalliques¹²⁸.

Cette formation d'agrégats met en évidence la création d'une phase de séparation, où deux explications sont possibles :

- (i) la séparation entre des molécules de P3HT pures, et des molécules de P3HT dopé avec du $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, comme il a été observé dans d'autres systèmes de dopage^{100,115,129,130}.
- (ii) une séparation entre le semi-conducteur organique et le dopant, ce qui va créer des domaines dopés et non dopés respectivement dans la couche mince^{103,115}. Cette deuxième hypothèse semble plus compatible avec notre analyse UV-visible.

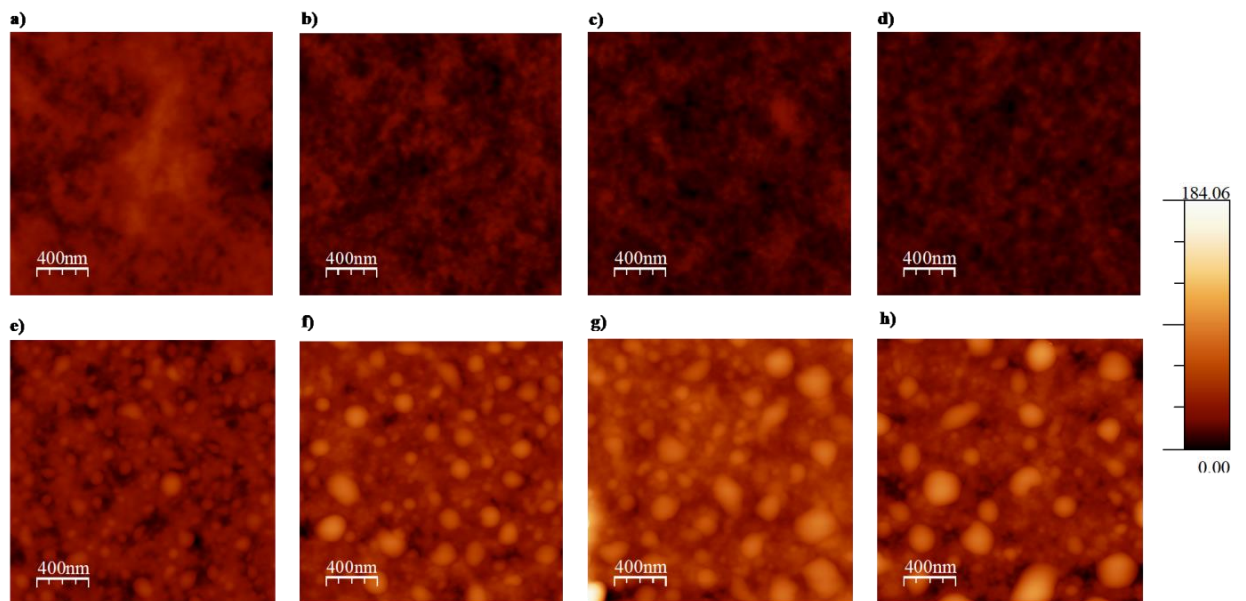


Figure IV. 15 : Images AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) de la topographie de P3HT dopé avec différentes fractions moléculaires variant entre 0.0078 et 0.33.

IV.3.1.2. Stabilité du dopant

Nous avons par ailleurs étudié la stabilité de ce dopant, et pour cela, nous avons exposé les échantillons réalisés à l'air pendant des intervalles de temps allant de 5 mn à 12 h, et aussi pendant 10 jours de stockage à l'air. Les mesures effectuées sont représentées *Figure IV. 16*. Ces différentes courbes montrent une bonne stabilité du mélange P3HT : $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ à l'air.

Dans le cadre d'une étude de stabilité des cellules à base de P3HT, Holliday et al¹³¹, ont montré que l'ajout d'une couche d'accepteurs stables à l'air, améliore la stabilité et les performances électriques du P3HT. Ce mécanisme est en accord avec notre cas de dopage de P3HT par $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ où il a été démontré que les complexes à base de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ sont stables à l'air¹³².

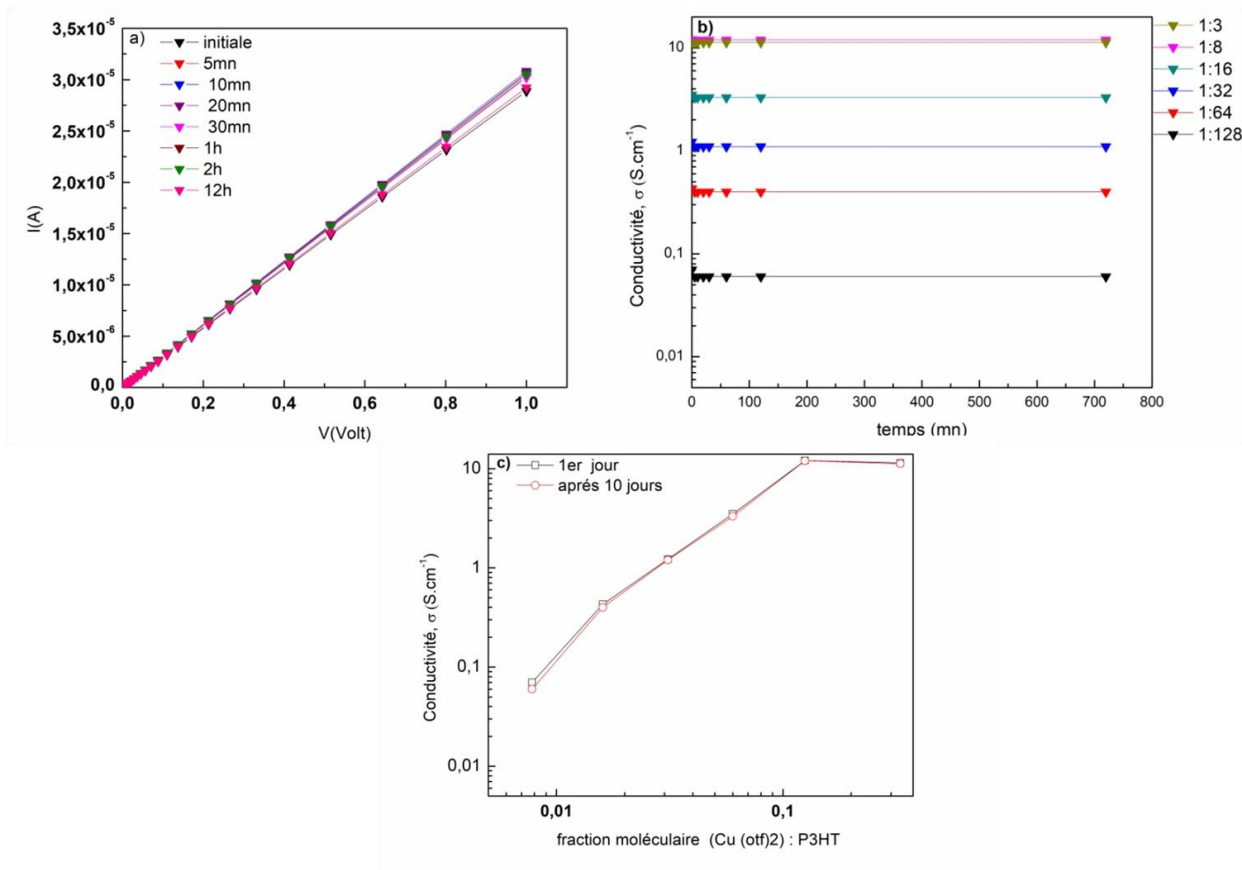


Figure IV. 16: a) Stabilité du courant pour 1 :64 (distance inter-électrodes $50\mu m$), b) stabilité de la conductivité en fonction du temps, c) stabilité de la conductivité après une période de 10 jours.

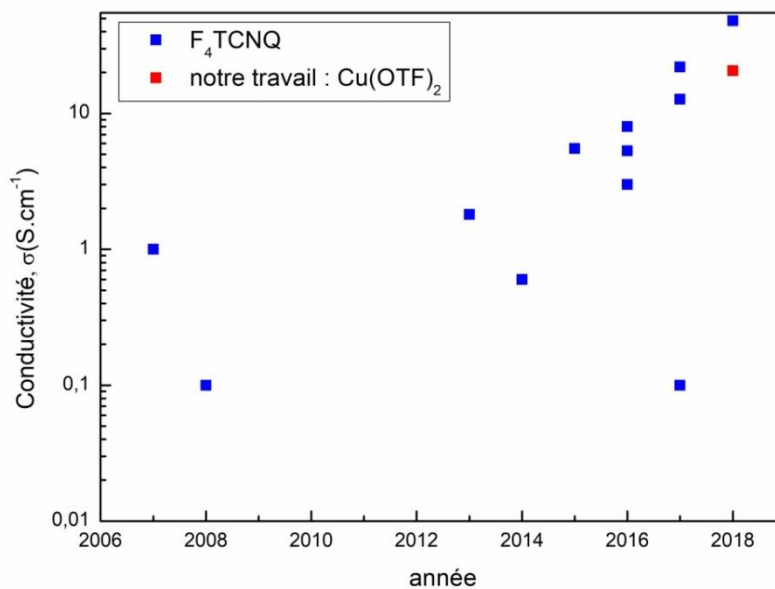


Figure IV. 17: Etat de l'état du dopage de P3HT.

Nous montrons par la *Figure IV. 17*, une comparaison entre les valeurs atteintes dans l'état de l'état avec le F₄-TCNQ, et la valeur obtenue par Cu(OTf)₂. Notons que la valeur atteinte ici, est, à notre connaissance la valeur la plus élevée pour des mélanges de solutions dopant-polymère. En raison de ces multiples avantages, en termes de coût, valeur de

conductivité, stabilité, nous avons par la suite utilisé le rapport 1 :4 pour la réalisation de nos diodes organiques.

IV.3.2. Intégration du dopant dans des diodes organiques de redressement

Nous avons montré ci-dessus les différentes caractéristiques du P3HT dopé avec du $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, cette couche a été utilisée par la suite comme une couche d'injection des charges, elle a été insérée entre l'électrode en Or et la couche active en P3HT. Nous avons utilisé ici une couche de P3HT dopée à environ 25% de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, ce qui correspond à environ 1 :4 [$\text{Cu}(\text{otf})_2$: P3HT]. Une référence sans P3HT dopé a été aussi réalisée afin de comparer l'effet de ce dopage. Les structures réalisées sont présentées *Figure IV. 18*.

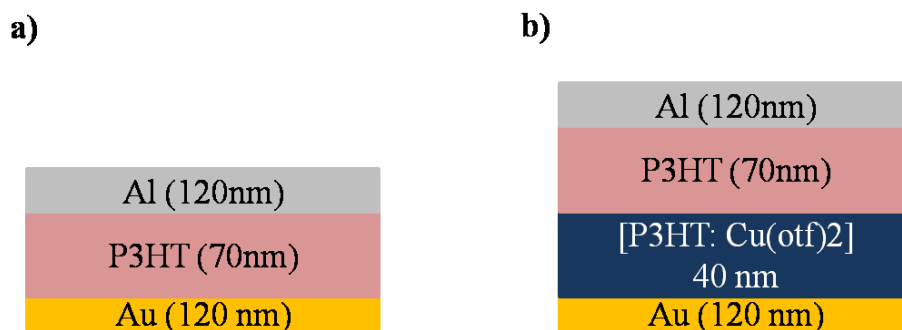


Figure IV. 18: Structure des diodes P3HT réalisées : a) sans couche d'injection de charges, b) avec couche d'injection de charges.

Nous donnons *Figure IV. 19*, une comparaison de l'évolution de la caractérisation électrique de la diode de référence à base de P3HT et de la diode utilisant la couche de P3HT dopé.

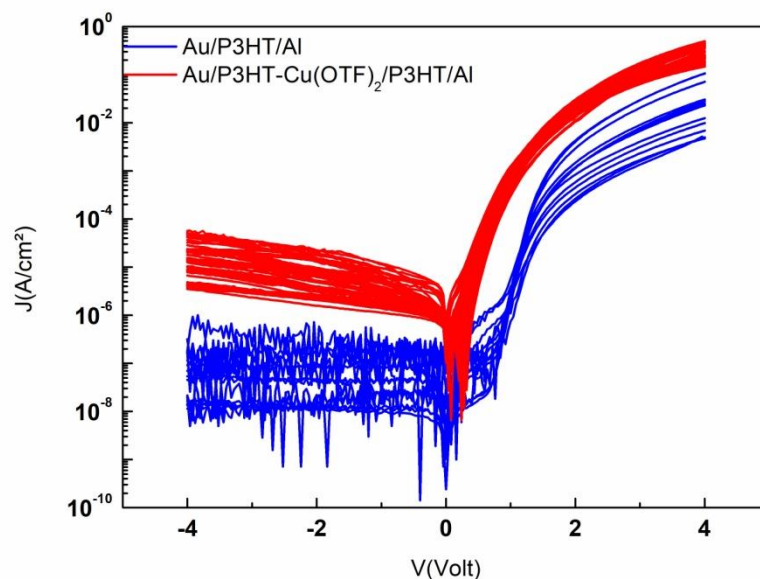


Figure IV. 19: Caractérisation électrique des diodes à base de P3HT avec et sans dopage.

En examinant cette figure, nous remarquons une nette augmentation de la densité de courant directe en utilisant la couche de P3HT dopé à l'interface Au-P3HT intrinsèque. Une densité de courant directe de 0.1-0.4 A/ cm² a été atteinte à une polarisation directe de 4V, une valeur plus grande que celle atteinte pour la diode réalisée seulement à partir du P3HT (0.004-0.01 A/cm²). De plus, les caractéristiques électriques avec le dopage sont plus uniformes et présentent une bonne reproductibilité.

Cette amélioration peut être attribuée à la présence du fluor dans la couche d'injection, très électronégatif. Des valeurs en affinité de l'ordre de 5.2 eV ^{60,133} peuvent être atteintes ce qui diminue la barrière d'injection pour les trous. Outre le travail de sortie, le dopage joue un rôle sur l'organisation du polymère, ^{134,135} et par conséquent l'amélioration du transport de charges au sein de la couche active. Les rapports de rectification obtenus sur ces deux structures sont de l'ordre de 10⁵. La tension seuil est également plus faible avec le dopage, elle est de l'ordre de 0.4 V par rapport à 0.8-1 V pour les diodes sans dopage.

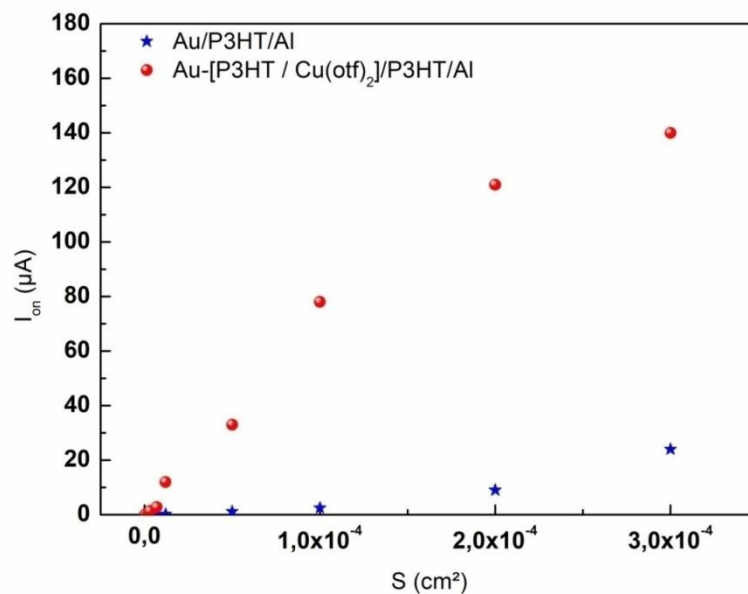


Figure IV. 20: Statistique effectuée en fonction de la surface active sur l'évolution du courant maximal.

La Figure IV. 20 montre l'évolution du courant à une tension de 4 V en fonction des différentes surfaces. Cette figure montre l'augmentation du courant avec la surface. Les courants mesurés sont plus importants dans le cas de la diode avec la couche de P3HT dopé. Des courants 10 fois plus importants ont été atteints au niveau des différentes surfaces. A titre d'exemple à une surface de 3 10⁻⁴ cm², les courants mesurés sont de l'ordre de 140 µA avec le dopage et 20 µA sans dopage.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré l'impact de la fonctionnalisation de la surface avec le PFBT sur l'amélioration des performances électriques des diodes à base de P3HT, l'effet de l'épaisseur de la couche active ainsi que la nature du solvant ont été aussi étudiés. Des rapports de rectification de l'ordre de 10^6 ainsi que des tensions seuils de 200 mV ont été obtenus, en diminuant l'épaisseur et en utilisant le chlorobenzène comme solvant.

Nous avons également introduit, un nouveau dopant pour le P3HT, où des conductivités relativement importantes de 21 S/cm ont été obtenues. Ce dopant permet d'améliorer davantage le contact ohmique au sein des diodes organiques à base de P3HT, où il a été utilisé comme couche d'injection des charges.

*Chapitre V : Réalisation et
caractérisation des diodes sur
substrat flexible*

V.1. Introduction

Le projet Interreg Luminoptex consiste à réaliser tout le circuit de rectification sur un support textile. Or la rugosité naturelle des surfaces textiles n'autorise pas la fabrication des composants directement de transfert sur le textile. Par conséquent, il faudra apporter des techniques d'enduction ^{136,137} sur les support textiles. Nous avons donc eu recours dans les premiers stades du projet à une technique d'enduction par transfert, et ceci via l'utilisation d'un papier de transfert (release paper) fourni par Centexbel, l'un de nos partenaires du projet.

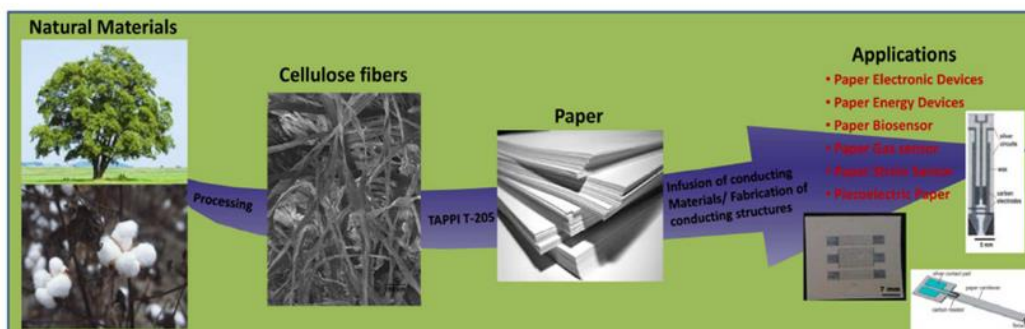
Nous commençons tout d'abord par décrire les propriétés du papier utilisé dans le cadre du projet Luminoptex, en citant en premier quelques travaux de la littérature. Ensuite, nous présentons les résultats de réalisation des diodes sur du substrat papier, et décrivons les différentes étapes de transfert des diodes réalisés sur les supports textiles.

V.2. Caractéristique du support papier

V.2.1. Etat de l'art sur les substrats papier

Au cours de ces dernières années, l'électronique flexible a suscité beaucoup d'intérêt pour la fabrication des composants électroniques, vu le grand nombre d'avantages qu'il offre en terme de flexibilité, de faible coût, et de légèreté. Les substrats les plus utilisés sont les PET (PolyEthylène Téréphtalate), le PEN (PolyEthylène Naphtalate), le Kapton ...

Plus récemment, des dispositifs sur papier ont commencé à apparaitre. Ce matériau à base de cellulose présente en plus des avantages de flexibilité et bas coût, une possibilité de mise en œuvre et de procédé de fabrication respectueux de l'environnement. Différentes applications ont été alors envisagées à l'aide de ce support : des transistors, diodes, capteurs...



138

Figure V. 1: Applications du papier dans le domaine de l'électronique.

Des chercheurs ont développé ces dernières années un grand nombre de composants électroniques sur papier, dont nous présentons ici quelques travaux. En ce qui concerne les transistors organiques, Zocco et al⁶⁷ ont réussi à réaliser un transistor à effet de champ à base de pentacène sur un substrat papier, avec des bonnes performances électriques. Une mobilité de l'ordre de $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ainsi qu'un courant On/Off d'environ 10^4 - 10^5 . Des tests de stabilité des transistors réalisés montrent une stabilité de la mobilité pour une période supérieure à 250 heures. Par ailleurs, Fujisaki et al¹³⁹, ont montré la faisabilité d'un réseau de transistors organiques sur papier, avec des mobilités supérieures à $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Des tests de pliage ont montré la stabilité des dispositifs réalisés (*Figure V. 2*)

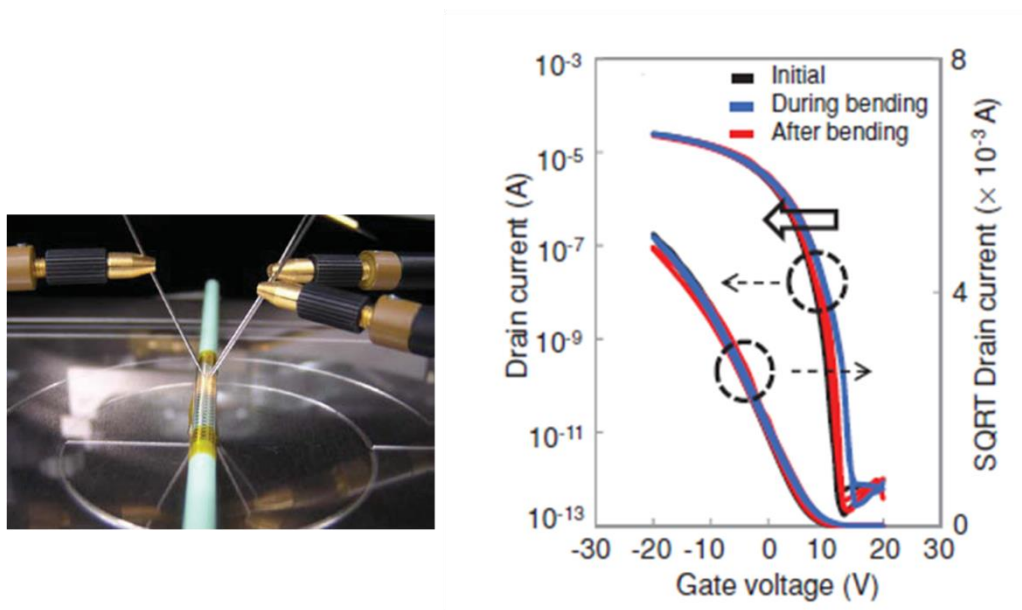


Figure V. 2: Test de pliage des transistors organiques réalisé sur papier.¹³⁹

Min et al¹⁴⁰ ont développé des diodes organiques électroluminescentes sur papier en cellulose, à haute luminance de 620 cd/m^2 , ainsi que des bonnes densités de courants de l'ordre de 70 mA/cm^2 . Zhu et al¹⁴¹, ont aussi réussi à réaliser des OLEDs sur un substrat à base de cellulose comme le montre la *Figure V. 3*, qui présentent de faible rugosité de surface de 20 nm , ainsi que bonnes performances électriques même après des tests de pliage de composant. En termes de récupération d'énergie, Virili et al¹⁴², ont développé un tag RFID sur substrat papier (*Figure V. 4*), en utilisant une diode organique de rectification à base de pentacène, fonctionnant dans la gamme de fréquence 7.5 - 15 MHz .

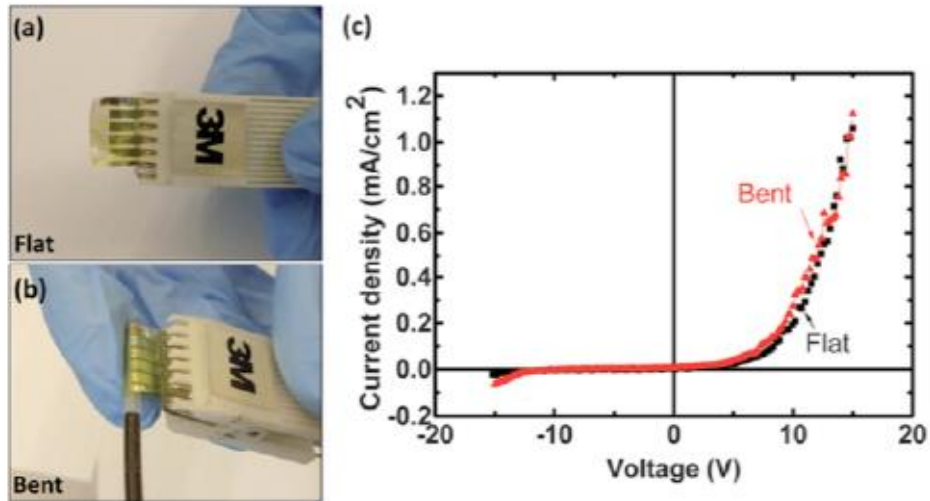


Figure V. 3: Test de pliage de l'OLED : image du dispositif a) plat, b) plié, c) Caractéristique J-V de la diode avant et après pliage avec un rayon de courbure de 1.5 mm.¹⁴¹

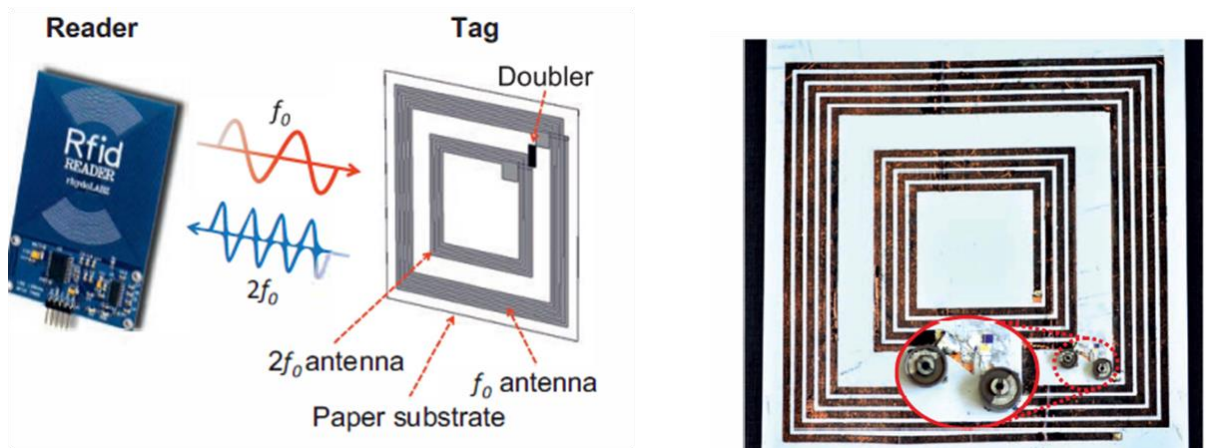


Figure V. 4: Photographie du Tag RFID réalisé sur substrat papier.¹⁴²

Bien que l'utilisation des substrats papiers en électronique organique est de plus en plus répandue, ces substrats souffrent de leur sensibilité aux solvants et aux hautes températures¹⁴³, et comme solution il faut protéger le papier par une couche barrière^{144,145}.

V.2.2. Propriétés du papier utilisé

Dans le cadre du projet Luminoptex, nous avons utilisé un substrat papier de référence W084 fourni par Centexbel. C'est un papier cartonné recouvert d'une couche de silicone permettant une délamination efficace de la diode lors du transfert sur du textile. Avant la réalisation des diodes sur ce substrat, nous avons étudié sa stabilité dans les différents solvants

organiques utilisés. Comme le montre la *Figure V. 5*, le papier utilisé présente une bonne stabilité dans les solvants tels que l'acétone, l'éthanol, l'isopropanol et le chlorobenzène...

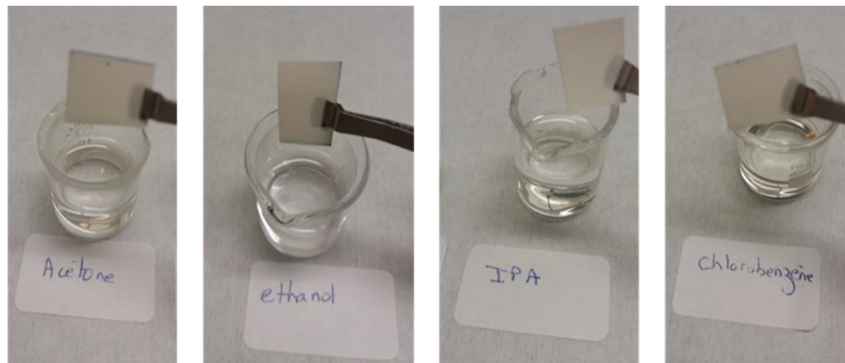


Figure V. 5: Test de stabilité du papier de transfert dans les différents solvants.

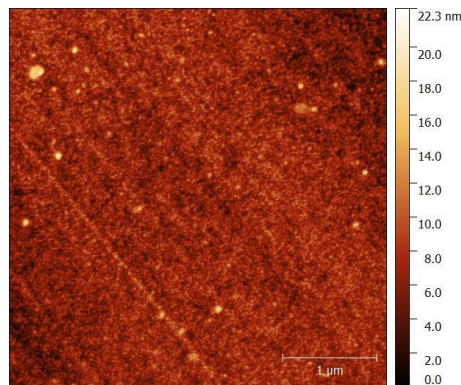


Figure V. 6: Caractérisation par microscopie à force atomique du substrat papier.

Par ailleurs, nous avons étudié la rugosité du papier par microscopie à force atomique (*Figure V. 6*). Le papier montre une très faible rugosité de surface de 1.4 nm. Cette valeur est très faible par rapport aux valeurs reportées sur les substrats papier et qui sont autour de 7-30 nm¹⁴⁵ en utilisant des couches barrières de parylène sur le papier.

V.3 Réalisation et caractérisation des diodes sur substrat papier

Après avoir étudié la stabilité du substrat d'abord dans les solvants, nous avons réalisé des diodes sur substrat papier, en utilisant d'abord la même structure verticale et le même processus utilisé auparavant pour les diodes sur substrat rigide. Le papier a été attaché durant toutes les étapes de fabrication sur un morceau de cuivre afin de faciliter sa manipulation.

Avant le dépôt des électrodes en Or, le papier a été tout d'abord placé dans une étuve sous vide primaire à 100°C pour 1 heure afin de dégazer l'humidité présente dans les fibres. Nous avons par la suite déposé les électrodes en Or avec une couche d'accroche de titane.

Avant de déposer la couche active, nous avons traité les électrodes en Or par la monocouche de PFBT, nous avons testé ici le pentacène et le P3HT que nous avons utilisé avant avec les substrats rigides. La dernière étape de réalisation est le dépôt du top contact en Aluminium (Cathode).

V.3.1. Caractérisation électrique avant pliage

Nous montrons par la *Figure V. 7* les résultats de caractérisation électrique de la diode à base de pentacène.

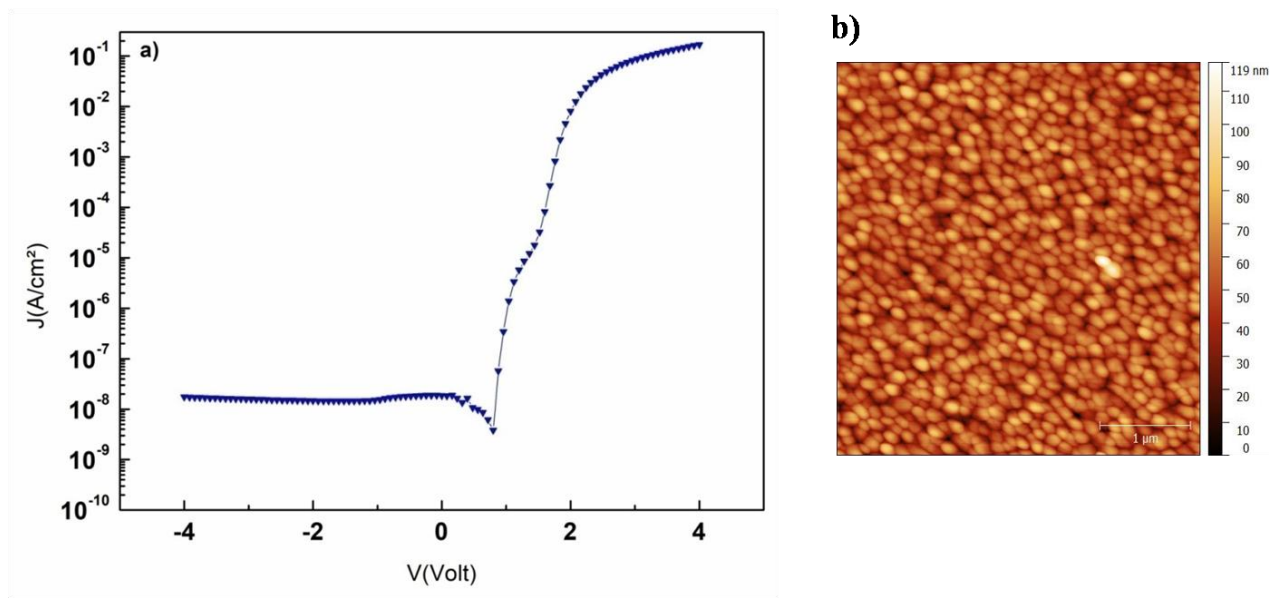


Figure V. 7: a) Caractéristique électrique de la diode à base de Au- PFBT-pentacène- Al, b) Microscopie à force atomique du pentacène déposé sur papier.

Comme le montre la *Figure V. 7*, la diode réalisée présente des bonnes performances électriques. Une densité de courant maximale de 0.17 A/cm^2 à 4 V, ainsi qu'un rapport de rectification élevée de $9 \cdot 10^6$. La mobilité obtenue est égale à $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Des mesures par microscopie à force atomique ont été réalisées afin de voir la morphologie des molécules de pentacène sur le papier. Ces mesures montrent des rugosités de surface de 12.85 nm ainsi qu'une taille de grains de 160 nm.

En ce qui concerne les diodes à base de P3HT et comme le montre la *Figure V. 8*, une densité de courant maximale de 0.03 A/cm^2 a été obtenue pour une tension de polarisation de 4V. Un rapport de rectification de $3.4 \cdot 10^5$ a été mesuré, pour une surface de $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$.

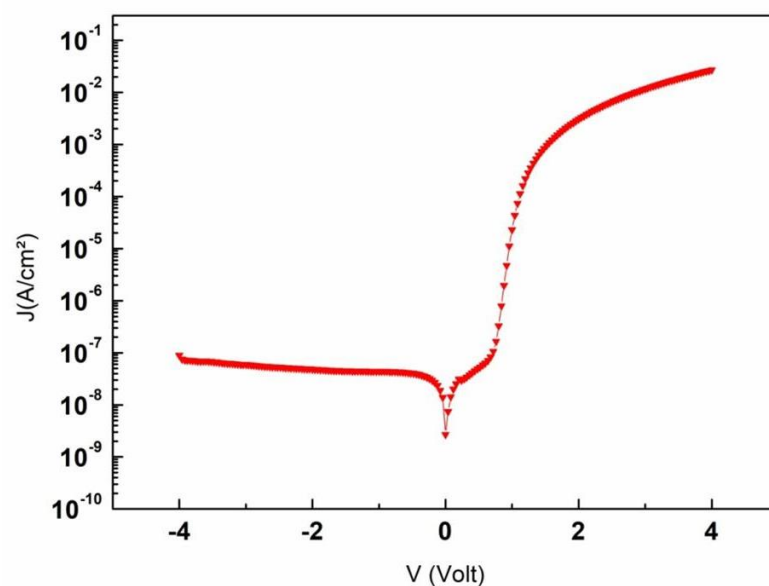


Figure V. 8: Caractéristique électrique de la diode à base de Au-PFBT/ P3HT/Al.

Pour les deux matériaux, nous trouvons bien que les performances électriques de diodes réalisées sont comparables à celles sur un substrat rigide. Les densités de courants obtenues et les rapports de rectification sont de même ordre de grandeur.

Nous présentons dans le *Tableau V. 1*, une comparaison entre notre travail et l'état de l'art, pour les diodes réalisées sur substrat flexible.

Tableau V. 1: Etat de l'art des diodes organiques réalisés sur substrat flexible.

Structure	Substrat	RR@4V	V _{on} (V)	Année	Ref
Petites molécules					
Au/Pentacène/Al	PEN	10 ³	0.1	2012	146
Au/Pentacène/Al	PI	3 10 ⁴	1	2012	37
Au/C ₁₆ IDT-BT/MoO ₃ /Ag	PEN	10 ⁵	0.1	2017	147
Au/PFBT/pentacène/Al	W084	9 10 ⁶	0.8	Notre travail	
Polymères					
Cu/PTAA/Ag	PET	10 ⁴	0.4	2009	148
IZO/PEDOT : PSS/P3HT/Al	PC	2 10 ³	1	2011	55
IZO/PEDOT : PSS/PQT : 12/Al	PC	6.7 10 ³	0.7	2011	55
Au/P3HT/Al	W084	3.4 10 ⁵	0.7	Notre travail	

Ce tableau montre des bonnes performances électriques de nos diodes réalisées sur le papier transfert par rapport aux structures réalisées par ailleurs sur des substrats flexibles tels que le PET, le PC ou le PI. Pour les diodes à base de pentacène, nous mesurons des rapports de rectification d'environ 3 ordres de grandeurs plus élevés que la plus haute valeur atteinte dans la littérature³⁷, à notre connaissance. Egalement pour les diodes à base de P3HT, nous mesurons des rapports de rectification élevés ainsi que des tensions seuil faibles par rapports aux travaux de la littérature⁵⁵.

V.3.2. Caractérisation électrique après pliage

Nous avons par la suite effectué des mesures électriques de la diode sous pliage. L'échantillon a été collé sur un support cylindrique qui présente un rayon de courbure de 1.4 cm comme le montre la *Figure V.9*.

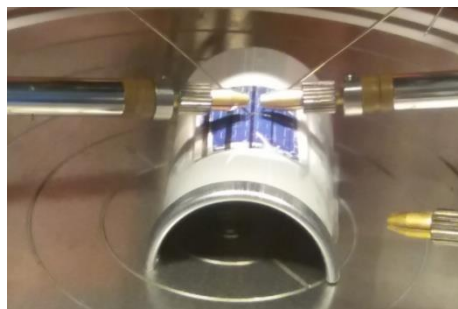


Figure V. 9: Photographie de la diode sous pliage (rayon de courbure : 1.4 cm).

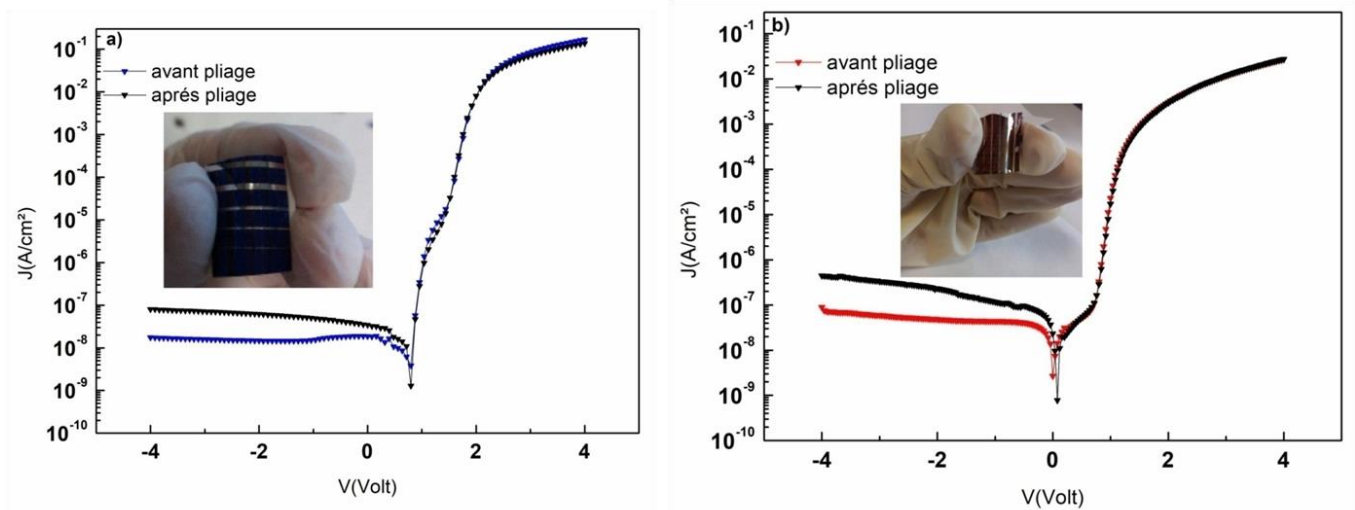


Figure V. 10: Caractéristique électrique de la diode avant et après pliage à base de : a) pentacène, b) P3HT.

Les résultats de caractérisation électriques sont donnés *Figure V. 10*. Cette figure montre la bonne stabilité des diodes réalisées, après pliage, que ce soit pour les diodes à base

de pentacène ou encore le P3HT. Cependant, une faible augmentation du courant de fuite d'environ 60 nA a été remarquée. Ceci peut être dû au fait que le pliage a été effectué parallèlement aux électrodes d'aluminium. Ce qui peut générer beaucoup plus de contraintes et de modification au niveau de la polarisation inverse qu'en polarisation direct.

V.4. Vers la réalisation des diodes sur du textile

Les diodes réalisées doivent être par la suite transférées au support textile. Compte tenu, de la sensibilité des diodes organiques réalisée à l'oxygène et à l'eau, il faut prévoir des couches barrières de part et d'autres des dispositifs. Nous présentons ici le processus développé par MATERIA NOVA notre partenaire du projet et qui a été testé sur les diodes organiques électroluminescentes.

Les couches barrières utilisées correspondent à un empilement de couches d'adhésifs photo-polymérisable et une couche d'alumine Al_2O_3 , déposée par ALD (Atomic layer deposition). La couche d'adhésive utilisée est le NOA-63 commercialisé par Norland Optic, c'est une colle transparente, et liquide, qui est réticulable sous rayonnement UV, et qui peut être utilisée pour plusieurs applications¹⁴⁹⁻¹⁵¹ notamment comme couche de passivation pour les OLEDs¹⁵². Les différentes étapes de transfert sont données par la *Figure V. 11*.

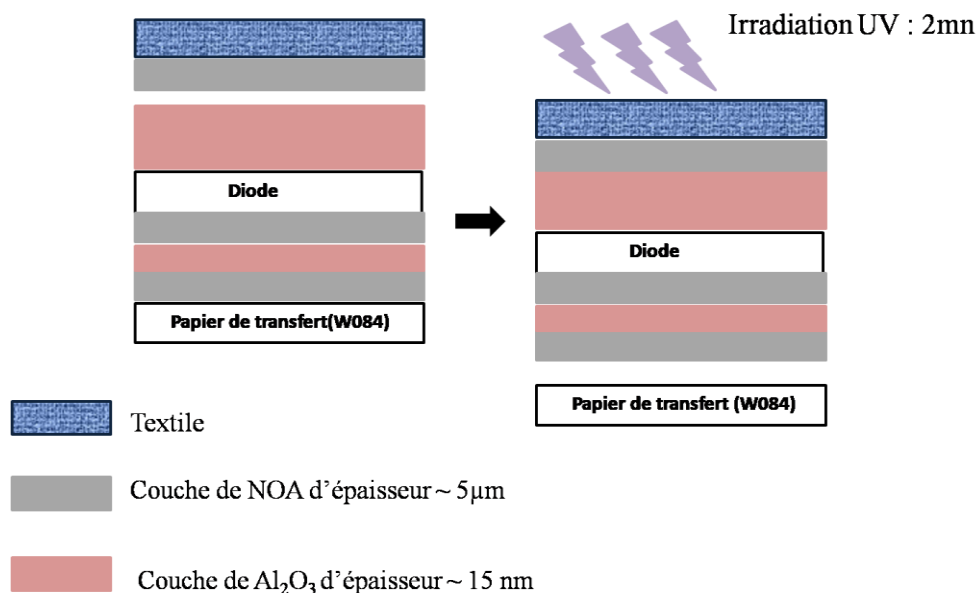


Figure V. 11: Procédé de transfert sur textile.

La couche de NOA 63 est déposée par "spin coating" avec des vitesses angulaires entre 3000 et 5000 rpm, afin d'avoir des épaisseurs $\sim 5\mu\text{m}$. La couche de NOA 63 était par la suite réticulée sous UV pendant 2 mn et une longueur d'onde de 365 nm, pour que la colle

polymérise correctement. Bien que l'exposition aux UV amorce la réticulation de la couche NOA, la réticulation complète nécessite plus de temps. Une fois la couche de NOA réticulée, une couche fine de Al_2O_3 d'épaisseur 15 nm environ est déposée par ALD à 65°C (une température faible car la colle fond à hautes températures de dépôt), cette couche assure l'imperméabilité des couches barrières. Par la suite, une autre couche de NOA 63 est déposée avec les mêmes paramètres de la première couche. Une fois les diodes déposées, une couche d' Al_2O_3 est déposée, et elle sert comme une couche de protection pour la diode lors de l'étape de l'irradiation par l'UV. Le transfert s'effectue en déposant une couche de NOA 63 sur le textile, la diode sera par la suite détachée du support papier puis laminée sur le textile avant réticulation (Voir image de la figure V.11).

V.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons réalisé des diodes sur substrat flexible, un substrat de transfert de référence W084 fourni par Centexbel. Le papier utilisé montre une bonne stabilité chimique aux différents solvants ainsi qu'une bonne stabilité thermique. Le papier utilisé présente une très faible rugosité de surface de 1.4 nm, ce qui permettra davantage la réalisation des diodes organiques performantes.

Pour les diodes à base de pentacène, un rapport de rectification de $9 \cdot 10^6$ a été obtenu, pour les diodes à base de P3HT, ce rapport est de l'ordre de $3.4 \cdot 10^5$. Notons que ces valeurs sont comparables aux résultats que nous avons obtenus sur substrat rigide en Si/SiO₂. Les résultats que nous avons obtenus ont été comparés avec les travaux réalisés dans la littérature sur les diodes organiques de redressement sur substrat flexible. Par ailleurs, des tests de pliage développés sur les diodes montrent bien leur stabilité après pliage, et pour un rayon de courbure de 1.4 cm.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons étudié les diodes organiques de redressement pour des applications de récupération d'énergie électromagnétique. Dans le premier chapitre, nous avons présenté le système permettant la récupération de l'énergie électromagnétique, ainsi que les paramètres définissant ses performances. L'élément principal dans ce système est le redresseur, dont nous avons présenté les performances et les paramètres pour répondre à notre cahier de charges. Il existe différentes topologies de conversion la plus simple et qui utilise une seule diode et des topologies plus complexes utilisant plusieurs diodes. Ces différentes topologies ont été discutées et un état de l'art sur les différents matériaux utilisés dans la littérature à cet effet a été présenté.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les différentes méthodes de réalisation de nos diodes ainsi que les différentes techniques de caractérisation des films formés. Nous avons présenté dans ce chapitre deux structures : une structure verticale et une structure destinée pour notre application de récupération d'énergie. Pour cette deuxième structure, nous avons développé un nouveau process de lithographie électronique sur des matériaux organiques.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de caractérisation des diodes à base de pentacène. L'effet de la fonctionnalisation de surface de l'électrode sur l'amélioration du courant ohmique de la diode ainsi que sur sa stabilité a été étudié, des rapports de rectification jusqu'à 10^7 ont été obtenus. La réduction de l'épaisseur de la couche active a permis de réduire la tension seuil à des valeurs très faibles de l'ordre de 20 à 80 mV. En revanche, la réalisation des diodes à partir de la structure verticale montre des capacités élevées d'environ 67 pF, ce qui limite la réponse en fréquence de la diode à des rendements de 17% à une fréquence de 50 MHz. Nous avons montré par simulation, que nous pouvons atteindre des rendements jusqu'à 50% à une fréquence de 2.4 GHz, en utilisant des valeurs de capacité et de résistance très faibles (valeurs respectives de 1 pF et 50Ω). Afin de réduire ces valeurs et développer une structure plus adaptée pour les mesures en fréquences, nous avons entamé la réalisation d'une nouvelle structure à partir de la lithographie électronique. Cette technique a permis de réduire les valeurs des capacités jusqu'à 3.5 pF, néanmoins et en raison de la multitude des étapes technologiques de cette structure, le rendement atteint est d'environ 20% à 140 MHz.

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté les résultats des diodes en polymère P3HT. Nous avons en premier lieu étudié l'effet du PFBT sur l'amélioration et la stabilité des caractéristiques électriques. Nous avons également étudié l'effet de l'épaisseur et du solvant.

Des rapports de rectification de l'ordre de 10^6 et des tensions seuils de l'ordre de 200 mV ont été obtenus pour une épaisseur de 70 nm et en utilisant comme solvant le chlorobenzène. Les capacités atteintes pour ce matériau sont trop élevées de 174 pF, ce qui a conduit à des rendements encore plus faibles que dans le cas du pentacène, de l'ordre de 7% à une fréquence de 20 MHz. Nous avons également introduit dans ce chapitre un nouveau dopant pour le P3HT, à base de triflate de cuivre $\text{Cu}(\text{OTf})_2$. Ce dopant a permis d'atteindre des fortes conductivités (jusqu'à 21 S/cm). Il présente l'avantage d'un faible coût, et une stabilité environnementale très importante. Il a été par la suite utilisé comme couche d'injection des charges dans les diodes à base de P3HT, ce qui a permis d'améliorer davantage les densités de courants en direct.

Dans le dernier chapitre nous avons réalisé des diodes sur substrat flexible, un substrat papier qui présente une bonne stabilité chimique aux différents solvants ainsi qu'une bonne stabilité thermique. Le papier utilisé présente une très faible rugosité de surface de 1.4 nm, ce qui permettra d'avantage la réalisation des diodes organiques performantes. Pour les diodes à base de pentacène, un rapport de rectification de $9 \cdot 10^6$ a été obtenu. Pour les diodes à base de P3HT, ce rapport est de l'ordre de $3.4 \cdot 10^5$. Notons que ces valeurs sont comparables aux résultats que nous avons obtenus sur substrat rigide en Si/SiO₂. Par ailleurs, des tests de pliage des diodes montrent bien une bonne stabilité sous un rayon de courbure de 1.4 cm.

En perspective de ce travail, notre objectif futur est tout d'abord la poursuite de la caractérisation de ces diodes en fréquences, la diminution de la résistance série des diodes pour atteindre des fréquences de fonctionnement plus élevées. Ce travail se poursuivra dans le cadre du projet LUMINOPTX, et aussi dans le cadre du projet CONTEXT financé par l'ANR pour des applications dans le domaine des NFC. Après la mise en œuvre et la réalisation des dispositifs de rectification en matériaux organiques, il s'agira dans la suite d'assurer l'intégration des diodes avec les antennes réalisées sur textiles et développer les circuits d'adaptation qui permettront d'augmenter les niveaux des énergies et puissances récoltées.

Pour aller plus loin, tout le circuit de redressement comportant la diode et le condensateur, pourra être réalisé sur le même substrat en utilisant le process de lithographie électronique que nous avons développé dans notre étude.

Référence Bibliographique

1. S.M.Sze. *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York. (1981).
2. Zbitou, J., Latrach, M. & Toutain, S. Hybrid rectenna and monolithic integrated zero-bias microwave rectifier. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **54**, 147–152 (2006).
3. Douyère, A., Rivière, S. E., Rivière, J., Alicalapa, F. & Lan Sun Luk, J.-D. Conception et réalisation d'un convertisseur RF/DC dédié à la collecte de faibles niveaux de puissance. in *Journées Nationales Microondes* (2013).
4. Adami, S.-E. Optimisation de la récupération d'énergie dans les applications de rectenna. (Ecole Centrale de Lyon, 2013).
5. Marian, V. et al. Efficient design of rectifying antennas for low power detection. in *2011 IEEE MTT-S International Microwave Symposium* 1–4 (2011). doi:10.1109/MWSYM.2011.5972862
6. Yang, X., Jiang, C., Elsherbeni, A. Z., Yang, F. & Wang, Y. A Novel Compact Printed Rectenna for Data Communication Systems. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **61**, 2532–2539 (2013).
7. Rivière, J., Douyère, A., Oree, S. & Lan Sun Luk, J.-D. A 2.45 GHz ISM Band CPW Rectenna for Low Power Levels. *Prog. Electromagn. Res. C* **77**, 101–110 (2017).
8. Shinohara, N. & Narasaki, R. Effects of output filter to RF-DC conversion efficiency in a rectenna. in *2014 XXXIth URSI General Assembly and Scientific Symposium (URSI GASS)* 1–4 (2014). doi:10.1109/URSIGASS.2014.6929483
9. Takacs, A., Aubert, H., Fredon, S., Despoisse, L. & Blondeaux, H. Microwave Power Harvesting for Satellite Health Monitoring. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **62**, 1090–1098 (2014).
10. Marian, V., Allard, B., Vollaie, C. & Verdier, J. Strategy for Microwave Energy Harvesting From Ambient Field or a Feeding Source. *IEEE Trans. Power Electron.* **27**, 4481–4491 (2012).
11. Shariati, N., Rowe, W. S. T., Scott, J. R. & Ghorbani, K. Multi-service highly sensitive rectifier for enhanced RF energy scavenging. *Sci. Rep.* **5**, 9655 (2015).
12. Takhedmit, H. Modélisation et conception de circuits de réception complexes pour la transmission d'énergie sans fil à 2.45 GHz. (Ecole Centrale de Lyon, 2010).

13. Ren, Y.-J. & Chang, K. 5.8-GHz circularly polarized dual-diode rectenna and rectenna array for microwave power transmission. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **54**, 1495–1502 (2006).
14. Rogers, J. A., Lagally, M. G. & Nuzzo, R. G. Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes. *Nature* **477**, 45–53 (2011).
15. Yuan, H.-C. & Ma, Z. Microwave thin-film transistors using Si nanomembranes on flexible polymer substrate. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 212105 (2006).
16. Yuan, H.-C., Celler, G. K. & Ma, Z. 7.8-GHz flexible thin-film transistors on a low-temperature plastic substrate. *J. Appl. Phys.* **102**, 034501 (2007).
17. Sun, L. *et al.* 12-GHz Thin-Film Transistors on Transferrable Silicon Nanomembranes for High-Performance Flexible Electronics. *Small* **6**, 2553–2557 (2010).
18. Seo, J.-H. *et al.* Microwave flexible transistors on cellulose nanofibrillated fiber substrates. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 262101 (2015).
19. Klasens, H. A. & Koelmans, H. A tin oxide field-effect transistor. *Solid State Electron.* **7**, 701–702 (1964).
20. Boesen, G. F. & Jacobs, J. E. ZnO field-effect transistor. *Proc. IEEE* **56**, 2094–2095 (1968).
21. Hoffman, R. L., Norris, B. J. & Wager, J. F. ZnO-based transparent thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 733–735 (2003).
22. Nomura, K. *et al.* Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. *Nature* **432**, 488–492 (2004).
23. Barquinha, P., Pereira, L., Gonçalves, G., Martins, R. & Fortunato, E. Toward High-Performance Amorphous GIZO TFTs. *J. Electrochem. Soc.* **156**, H161–H168 (2009).
24. Kawamura, T. *et al.* Oxide TFT rectifier achieving 13.56-MHz wireless operation with DC output up to 12 V. in *2010 International Electron Devices Meeting* 21.4.1-21.4.4 (2010).
doi:10.1109/IEDM.2010.5703407

25. H, O., T, K., H, W., T, Y. & H, U. 20-.MU.W Operation of an a-IGZO TFT-Based RFID Chip Using Purely NMOS 'Active' Load Logic Gates with Ultra-Low-Consumption Power | Article Information | J-GLOBAL. *Dig Tech Pap Symp VLSI Circuits* **2011**, 54–55 (2011).
26. Münzenrieder, N. *et al.* Flexible Self-Aligned Amorphous InGaZnO Thin-Film Transistors With Submicrometer Channel Length and a Transit Frequency of 135 MHz. *IEEE Trans. Electron Devices* **60**, 2815–2820 (2013).
27. Chasin, A. *et al.* UHF IGZO Schottky diode. in *2012 International Electron Devices Meeting* 12.4.1-12.4.4 (2012). doi:10.1109/IEDM.2012.6479030
28. Chasin, A. *et al.* Gigahertz Operation of a-IGZO Schottky Diodes. *IEEE Trans. Electron Devices* **60**, 3407–3412 (2013).
29. Chasin, A. *et al.* An Integrated a-IGZO UHF Energy Harvester for Passive RFID Tags. *IEEE Trans. Electron Devices* **61**, 3289–3295 (2014).
30. Zhang, J. *et al.* Flexible indium–gallium–zinc–oxide Schottky diode operating beyond 2.45 GHz. *Nat. Commun.* **6**, 7561 (2015).
31. Park, H. *et al.* Fully roll-to-roll gravure printed rectenna on plastic foils for wireless power transmission at 13.56 MHz. *Nanotechnology* **23**, 344006 (2012).
32. Semple, J. *et al.* Radio Frequency Coplanar ZnO Schottky Nanodiodes Processed from Solution on Plastic Substrates. *Small* **12**, 1993–2000
33. Baude, P. F. *et al.* Pentacene-based radio-frequency identification circuitry. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3964–3966 (2003).
34. Steudel, S. *et al.* 50 MHz rectifier based on an organic diode. *Nat. Mater.* **4**, 597–600 (2005).
35. Kang, C., Hong, Y. & Lee, C. Frequency Performance Optimization of Flexible Pentacene Rectifier by Varying the Thickness of Active Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 05EB07 (2010).
36. Kang, C.-M., Cho, H., Park, M., Roh, J. & Lee, C. Effects of insertion of hole injection layers on pentacene rectifying diodes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 5301–5303 (2014).

37. Cvetkovic, N. V. *et al.* Organic half-wave rectifier fabricated by stencil lithography on flexible substrate. *Microelectron. Eng.* **100**, 47–50 (2012).
38. Myny, K. *et al.* Plastic circuits and tags for 13.56 MHz radio-frequency communication. *Solid-State Electron.* **53**, 1220–1226 (2009).
39. Myny, K., Steudel, S., Vicca, P., Genoe, J. & Heremans, P. An integrated double half-wave organic Schottky diode rectifier on foil operating at 13.56 MHz. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 093305 (2008).
40. Kang, C. *et al.* 1 GHz Pentacene Diode Rectifiers Enabled by Controlled Film Deposition on SAM-Treated Au Anodes. *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1500282 (2016).
41. Li, S., Guérin, D. & Lmimouni, K. Improving performance of OFET by tuning occurrence of charge transport based on pentacene interaction with SAM functionalized contacts. *Microelectron. Eng.* **195**, 62–67 (2018).
42. Hong, J.-P. *et al.* Tuning of Ag work functions by self-assembled monolayers of aromatic thiols for an efficient hole injection for solution processed triisopropylsilylethynyl pentacene organic thin film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 143311 (2008).
43. Devynck, M. *et al.* Cumulative effects of electrode and dielectric surface modifications on pentacene-based transistors. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 053308 (2012).
44. Nagase, T. *et al.* Solution-processed organic field-effect transistors based on dinaphthothienothiophene precursor with chemically modified electrodes. *J. Phys. Conf. Ser.* **924**, 012008 (2017).
45. Li, S., Guérin, D., Lenfant, S. & Lmimouni, K. Optimization of pentacene double floating gate memories based on charge injection regulated by SAM functionalization. *AIP Adv.* **8**, 025110 (2018).
46. Im, D., Moon, H., Shin, M., Kim, J. & Yoo, S. Towards Gigahertz Operation: Ultrafast Low Turn-on Organic Diodes and Rectifiers Based on C60 and Tungsten Oxide. *Adv. Mater.* **23**, 644–648

47. Uno, M. *et al.* Short-Channel Solution-Processed Organic Semiconductor Transistors and their Application in High-Speed Organic Complementary Circuits and Organic Rectifiers. *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1500178 (2015).
48. Uemura, T. *et al.* Split-gate organic field-effect transistors for high-speed operation. *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* **26**, 2983–2988 (2014).
49. Smith, J. *et al.* Solution-processed organic transistors based on semiconducting blends. *J. Mater. Chem.* **20**, 2562–2574 (2010).
50. Smith, J. *et al.* The Influence of Film Morphology in High-Mobility Small-Molecule:Polymer Blend Organic Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2330–2337 (2010).
51. Smith, J. *et al.* Solution-Processed Small Molecule-Polymer Blend Organic Thin-Film Transistors with Hole Mobility Greater than 5 cm²/Vs. *Adv. Mater.* **24**, 2441–2446 (2012).
52. Shin, N. *et al.* Vertically Segregated Structure and Properties of Small Molecule–Polymer Blend Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 366–376 (2013).
53. Altazin, S. *et al.* Physics of the frequency response of rectifying organic Schottky diodes. *J. Appl. Phys.* **115**, 064509 (2014).
54. Dae, K. K. *et al.* Variations in the Electric Characteristics of an Organic Schottky Diode with the P3HT Thickness | Article Information | J-GLOBAL. *J Korean Phys Soc* **57**, 124–127 (2010).
55. Lin, C.-Y. *et al.* High-frequency polymer diode rectifiers for flexible wireless power-transmission sheets. *Org. Electron.* **12**, 1777–1782 (2011).
56. Heljo, P. S., Li, M., Lilja, K. E., Majumdar, H. S. & Lupo, D. Printed Half-Wave and Full-Wave Rectifier Circuits Based on Organic Diodes. *IEEE Trans. Electron Devices* **60**, 870–874 (2013).
57. Li, M., Heljo, P. S. & Lupo, D. Organic Rectifying Diode and Circuit for Wireless Power Harvesting at 13.56 MHz. *IEEE Trans. Electron Devices* **61**, 2164–2169 (2014).
58. Pal, B. N. *et al.* Pentacene-Zinc Oxide Vertical Diode with Compatible Grains and 15-MHz Rectification. *Adv. Mater.* **20**, 1023–1028 (2008).

59. Sun, J., Pal, B., Jung, B. J. & E. Katz, H. Solution-processed hybrid p–n junction vertical diode. *Org. Electron.* **10**, 1–7 (2009).
60. Kleemann, H. *et al.* Organic pin-diodes approaching ultra-high-frequencies. *Org. Electron.* **13**, 1114–1120 (2012).
61. Sani, N. *et al.* All-printed diode operating at 1.6 GHz. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 11943–11948 (2014).
62. Cheng, R. *et al.* High-frequency self-aligned graphene transistors with transferred gate stacks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 11588–11592 (2012).
63. Lin, Y. Y., Gundlach, D. J., Nelson, S. F. & Jackson, T. N. Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics. *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 606–608 (1997).
64. Klauk, H. *et al.* High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *J. Appl. Phys.* **92**, 5259–5263 (2002).
65. Bouchoms, I. P. M., Schoonveld, W. A., Vrijmoeth, J. & Klapwijk, T. M. Morphology identification of the thin film phases of vacuum evaporated pentacene on SiO₂ substrates. *Synth. Met.* **104**, 175–178 (1999).
66. Stadlober, B. *et al.* Structural and electrical properties of polymorphic pentacene thin films. in *Organic Field Effect Transistors II* **5217**, 112–124 (International Society for Optics and Photonics, 2003).
67. Zocco, A. T., You, H., Hagen, J. A. & Steckl, A. J. Pentacene organic thin-film transistors on flexible paper and glass substrates. *Nanotechnology* **25**, 094005 (2014).
68. Urien, M. *et al.* Effect of the regioregularity of poly(3-hexylthiophene) on the performance of organic photovoltaic devices. *Polym. Int.* **57**, 764–769 (2008).
69. Wang, G., Swensen, J., Moses, D. & Heeger, A. J. Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **93**, 6137–6141 (2003).
70. Muntasir, T. & Chaudhary, S. Understanding defect distributions in polythiophenes via comparison of regioregular and regiorandom species. *J. Appl. Phys.* **118**, 205504 (2015).

71. Boer, B. de *et al.* Tuning of metal work functions with self-assembled monolayers. in *Organic Optoelectronics and Photonics* **5464**, 18–26 (International Society for Optics and Photonics, 2004).
72. Tatara, S., Kuzumoto, Y. & Kitamura, M. Surface properties of substituted-benzenethiol monolayers on gold and silver: Work function, wettability, and surface tension. *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 03DD02 (2016).
73. Bain, C. D. *et al.* Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 321–335 (1989).
74. Owens, D. K. & Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741–1747 (1969).
75. Devynck, M. Transistors à effet de champ : étude des interfaces et amélioration des performances. (Bordeaux 1, 2012).
76. Yagi, I., Tsukagoshi, K. & Aoyagi, Y. Modification of the electric conduction at the pentacene/SiO₂ interface by surface termination of SiO₂. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 103502 (2005).
77. Jia, Z. *et al.* In situ study of pentacene interaction with archetypal hybrid contacts: Fluorinated versus alkane thiols on gold. *Phys. Rev. B* **82**, 125457 (2010).
78. Pecqueur, S., Lenfant, S., Guérin, D., Alibart, F. & Vuillaume, D. Concentric-Electrode Organic Electrochemical Transistors: Case Study for Selective Hydrazine Sensing. *Sensors* **17**, (2017).
79. Pecqueur, S., Guérin, D., Vuillaume, D. & Alibart, F. Cation discrimination in organic electrochemical transistors by dual frequency sensing. *Org. Electron.* **57**, 232–238 (2018).
80. Moliton, A. *Électronique et optoélectronique organiques*. (Springer Science & Business Media, 2011).
81. Jang, Y. *et al.* Influence of the dielectric constant of a polyvinyl phenol insulator on the field-effect mobility of a pentacene-based thin-film transistor. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 152105 (2005).
82. Dinh, D. H. *et al.* Route to smooth silica-based surfaces decorated with novel self-assembled monolayers (SAMs) containing glycidyl-terminated very long hydrocarbon chains. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **25**, 5526–5535 (2009).

83. McDermott, J. E. *et al.* Organophosphonate Self-Assembled Monolayers for Gate Dielectric Surface Modification of Pentacene-Based Organic Thin-Film Transistors: A Comparative Study. *J. Phys. Chem. A* **111**, 12333–12338 (2007).
84. Kang, C., Shin, H. & Lee, C. High-frequency organic rectifiers through interface engineering. *MRS Commun.* **7**, 755–769 (2017).
85. Kim, C. H. *et al.* Capacitive behavior of pentacene-based diodes: Quasistatic dielectric constant and dielectric strength. *J. Appl. Phys.* **109**, 083710 (2011).
86. Robinson, K. P. AC impedance spectroscopy on copper phthalocyanine thin films. *PhD Thesis* (2013).
87. Choi, S. *et al.* A Study on Reducing Contact Resistance in Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 24744–24752 (2016).
88. Matsumoto, T., Ou-Yang, W., Miyake, K., Uemura, T. & Takeya, J. Study of contact resistance of high-mobility organic transistors through comparisons. *Org. Electron.* **14**, 2590–2595 (2013).
89. Chen, T.-A., Wu, X. & Rieke, R. D. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 233–244 (1995).
90. Grévin, B., Rannou, P., Payerne, R., Pron, A. & Travers, J. P. Multi-scale scanning tunneling microscopy imaging of self-organized regioregular poly(3-hexylthiophene) films. *J. Chem. Phys.* **118**, 7097–7102 (2003).
91. Kadem, B., Kadhum, M. & Hassan, A. K. The Effect of Solution Processing on the Power Conversion Efficiency of P3HT-based Organic Solar Cells. *Energy Procedia* **50**, 237–245 (2014).
92. Kadem, B. Y., Hassan, A. K. & Cranton, W. The effects of organic solvents and their co-solvents on the optical, structural, morphological of P3HT:PCBM organic solar cells. *AIP Conf. Proc.* **1758**, 020006 (2016).

93. Omer, B. Optical Properties of Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) and Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) / [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester Thin Films. *J. Nano- Electron. Phys.* **5**, (2013).
94. Reisdorffer, F., Haas, O., Le Rendu, P. & Nguyen, T. P. Co-solvent effects on the morphology of P3HT:PCBM thin films. *Synth. Met.* **161**, 2544–2548 (2012).
95. Kim, Y. S. *et al.* Effect of solvents on the performance and morphology of polymer photovoltaic devices. *Curr. Appl. Phys.* **10**, 985–989 (2010).
96. Yim, K.-H. *et al.* Controlling Electrical Properties of Conjugated Polymers via a Solution-Based p-Type Doping. *Adv. Mater.* **20**, 3319–3324 (2008).
97. Kiefer, D. *et al.* A Solution-Doped Polymer Semiconductor:Insulator Blend for Thermoelectrics. *Adv. Sci.* **4**, 1600203 (2016).
98. Glauddell, A. M., Cochran, J. E., Patel, S. N. & Chabinyk, M. L. Impact of the Doping Method on Conductivity and Thermopower in Semiconducting Polythiophenes. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1401072 (2015).
99. Aziz, E. F. *et al.* Localized Charge Transfer in a Molecularly Doped Conducting Polymer. *Adv. Mater.* **19**, 3257–3260 (2007).
100. Duong, D. T., Wang, C., Antono, E., Toney, M. F. & Salleo, A. The chemical and structural origin of efficient p-type doping in P3HT. *Org. Electron.* **14**, 1330–1336 (2013).
101. Jacobs, I. E. *et al.* Comparison of solution-mixed and sequentially processed P3HT:F4TCNQ films: effect of doping-induced aggregation on film morphology. *J. Mater. Chem. C* **4**, 3454–3466 (2016).
102. Kang, K. *et al.* 2D coherent charge transport in highly ordered conducting polymers doped by solid state diffusion. *Nat. Mater.* **15**, 896–902 (2016).
103. Scholes, D. T. *et al.* Overcoming Film Quality Issues for Conjugated Polymers Doped with F4TCNQ by Solution Sequential Processing: Hall Effect, Structural, and Optical Measurements. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4786–4793 (2015).

104. Hynynen, J. *et al.* Enhanced Electrical Conductivity of Molecularly p-Doped Poly(3-hexylthiophene) through Understanding the Correlation with Solid-State Order. *Macromolecules* **50**, 8140–8148 (2017).
105. Hamidi-Sakr, A. *et al.* A Versatile Method to Fabricate Highly In-Plane Aligned Conducting Polymer Films with Anisotropic Charge Transport and Thermoelectric Properties: The Key Role of Alkyl Side Chain Layers on the Doping Mechanism. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1700173 (2017).
106. Lim, E., Peterson, K. A., Su, G. M. & Chabinyk, M. L. Thermoelectric Properties of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) Doped with 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ) by Vapor-Phase Infiltration. *Chem. Mater.* **30**, 998–1010 (2018).
107. McFarland, F. M., Bonnette, L. R., Acres, E. A. & Guo, S. The impact of aggregation on the p-doping kinetics of poly(3-hexylthiophene). *J. Mater. Chem. C* **5**, 5764–5771 (2017).
108. Gao, J. *et al.* The effect of 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane charge transfer dopants on the conformation and aggregation of poly(3-hexylthiophene). *J. Mater. Chem. C* **1**, 5638–5646 (2013).
109. Mimila-Arroyo, J. & Herrera-Bernal, M. G. Extension of Shockley's transmission line method (TLM) to characterize ohmic contacts. *Semicond. Sci. Technol.* **32**, 055001 (2017).
110. Abbas, T. & Slewa, L. Transmission line method (TLM) measurement of (metal/ZnS) contact resistance. *Int J Nanoelectron. Mater.* **8**, 111–120 (2015).
111. Maennig, B. *et al.* Controlled p-type doping of polycrystalline and amorphous organic layers: Self-consistent description of conductivity and field-effect mobility by a microscopic percolation model. *Phys. Rev. B* **64**, 195208 (2001).
112. Lüssem, B. *et al.* Doped Organic Transistors. *Chem. Rev.* **116**, 13714–13751 (2016).
113. Walzer, K., Maennig, B., Pfeiffer, M. & Leo, K. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. *Chem. Rev.* **107**, 1233–1271 (2007).

114. Salzmann, I., Heimel, G., Oehzelt, M., Winkler, S. & Koch, N. Molecular Electrical Doping of Organic Semiconductors: Fundamental Mechanisms and Emerging Dopant Design Rules. *Acc. Chem. Res.* **49**, 370–378 (2016).
115. Méndez, H. *et al.* Charge-transfer crystallites as molecular electrical dopants. *Nat. Commun.* **6**, 8560 (2015).
116. Olthof, S., Tress, W., Meerheim, R., Lüssem, B. & Leo, K. Photoelectron spectroscopy study of systematically varied doping concentrations in an organic semiconductor layer using a molecular p-dopant. *J. Appl. Phys.* **106**, 103711 (2009).
117. Harada, K., Sumino, M., Adachi, C., Tanaka, S. & Miyazaki, K. Improved thermoelectric performance of organic thin-film elements utilizing a bilayer structure of pentacene and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ). *Appl. Phys. Lett.* **96**, 253304 (2010).
118. Méndez, H. *et al.* Doping of Organic Semiconductors: Impact of Dopant Strength and Electronic Coupling. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 7751–7755 (2013).
119. Pingel, P. *et al.* Charge-Transfer Localization in Molecularly Doped Thiophene-Based Donor Polymers. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2037–2041 (2010).
120. Pingel, P. & Neher, D. Comprehensive picture of p-type doping of P3HT with the molecular acceptor F(4)TCNQ. (2013).
121. Hu, J., Clark, K. W., Hayakawa, R., Li, A.-P. & Wakayama, Y. Enhanced Electrical Conductivity in Poly(3-hexylthiophene)/Fluorinated Tetracyanoquinodimethane Nanowires Grown with a Porous Alumina Template. *Langmuir* **29**, 7266–7270 (2013).
122. Han, X., Wu, Z. & Sun, B. Enhanced performance of inverted organic solar cell by a solution-based fluorinated acceptor doped P3HT:PCBM layer. *Org. Electron.* **14**, 1116–1121 (2013).
123. Ma, L. *et al.* High performance polythiophene thin-film transistors doped with very small amounts of an electron acceptor. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063310 (2008).
124. Brown, P. J. *et al.* Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B* **67**, 064203 (2003).

125. Lee, J. H. *et al.* Improved performance of organic photovoltaic devices by doping F4TCNQ onto solution-processed graphene as a hole transport layer. *Org. Electron.* **30**, 302–311 (2016).
126. Lojudice, A., Rizzo, A., Biasiucci, M. & Gigli, G. Bulk Heterojunction versus Diffused Bilayer: The Role of Device Geometry in Solution p-Doped Polymer-Based Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1908–1915 (2012).
127. Deschler, F. *et al.* Imaging of morphological changes and phase segregation in doped polymeric semiconductors. *Synth. Met.* **199**, 381–387 (2015).
128. Euvrard, J. *et al.* The formation of polymer-dopant aggregates as a possible origin of limited doping efficiency at high dopant concentration. *Org. Electron.* **53**, 135–140 (2018).
129. Cochran, J. E. *et al.* Molecular Interactions and Ordering in Electrically Doped Polymers: Blends of PBTTT and F4TCNQ. *Macromolecules* **47**, 6836–6846 (2014).
130. Mayer, T. *et al.* Fermi level positioning in organic semiconductor phase mixed composites: The internal interface charge transfer doping model. *Org. Electron.* **13**, 1356–1364 (2012).
131. Holliday, S. *et al.* High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor. *Nat. Commun.* **7**, (2016).
132. Evans, D. A., Rovis, T. & Johnson, J. S. Chiral copper(II) complexes as Lewis acids for catalyzed cycloaddition, carbonyl addition, and conjugate addition reactions. *Pure Appl. Chem.* **71**, 1407–1415 (1999).
133. Gao, W. & Kahn, A. Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4040–4042 (2001).
134. MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J. Secondary doping in polyaniline. *Synth. Met.* **69**, 85–92 (1995).
135. Kohlman, null *et al.* Drude Metallic Response of Polypyrrole. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 773–776 (1995).

136. Kim, W. *et al.* Soft fabric-based flexible organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **14**, 3007–3013 (2013).
137. Kim, W. *et al.* 28.1: OLEDs on Textile Substrates with Planarization and Encapsulation using Multilayers for Wearable Displays. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **45**, 364–366 (2014).
138. Mahadeva, S. K., Walus, K. & Stoeber, B. Paper as a Platform for Sensing Applications and Other Devices: A Review. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 8345–8362 (2015).
139. Fujisaki, Y. *et al.* Transparent Nanopaper-Based Flexible Organic Thin-Film Transistor Array. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1657–1663 (2014).
140. Min, S.-H., Kim, C. K., Lee, H.-N. & Moon, D.-G. An OLED Using Cellulose Paper as a Flexible Substrate. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **563**, 159–165 (2012).
141. Zhu, H. *et al.* Biodegradable transparent substrates for flexible organic-light-emitting diodes. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2105–2111 (2013).
142. Virili, M. *et al.* 7.5–15 MHz organic frequency doubler made with pentacene-based diode and paper substrate. in *2014 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS2014)* 1–4 (2014).
doi:10.1109/MWSYM.2014.6848395
143. Tobjörk, D. & Österbacka, R. Paper electronics. *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* **23**, 1935–1961 (2011).
144. Sberna, P. M., Trifunovic, M. & Ishihara, R. Solution-Based Fabrication of Polycrystalline Si Thin-Film Transistors from Recycled Polysilanes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 5642–5645 (2017).
145. Kim, Y.-H., Moon, D.-G. & Han, J.-I. Organic TFT array on a paper substrate. *IEEE Electron Device Lett.* **25**, 702–704 (2004).
146. Gutierrez-Heredia, G. *et al.* Full bridge circuit based on pentacene schottky diodes fabricated on plastic substrates. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 085013 (2012).
147. Higgins, S. G., Agostinelli, T., Markham, S., Whiteman, R. & Siringhaus, H. Organic Diode Rectifiers Based on a High-Performance Conjugated Polymer for a Near-Field Energy-Harvesting Circuit. *Adv. Mater.* **29**, 1703782 (2017).

148. Lilja, K. E., Bäcklund, T. G., Lupo, D., Hassinen, T. & Joutsenoja, T. Gravure printed organic rectifying diodes operating at high frequencies. *Org. Electron.* **10**, 1011–1014 (2009).
149. Hung, K., Chang, L., Tseng, F. & Hang, N. T. M. Optimum electrostatic force control for fabricating a hybrid UV-curable aspheric lens. in *2010 IEEE 5th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems* 404–408 (2010).
doi:10.1109/NEMS.2010.5592417
150. Wägli, P., Homsy, A., Guélat, B. & de Rooij, N. Microfluidic devices made OF UV-curable glue (NOA81) for fluorescence detection based applications. *14th Int. Conf. Miniaturized Syst. Chem. Life Sci. 2010 MicroTAS 2010* **3**, (2010).
151. Dupont, E. P., Luisier, R. & Gijs, M. A. M. NOA 63 as a UV-curable material for fabrication of microfluidic channels with native hydrophilicity. *Microelectron. Eng.* **87**, 1253–1255 (2010).
152. Yang, D. *et al.* Passivation Properties of UV-Curable Polymer for Organic Light Emitting Diodes. *ECS Solid State Lett.* **2**, R31–R33 (2013).