

CADISCOM

CAractérisation **D**ynamique des pièges
aux **I**nterfaces diélectriques/**S**emi-
Conducteurs **O**rganiques. Application
aux polymères obtenus par **M**étathèse.

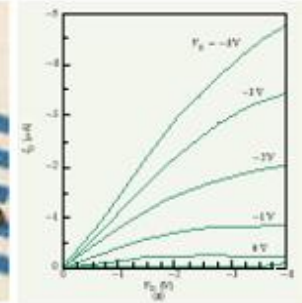
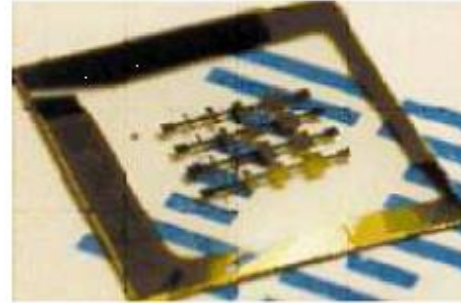
Kamal LMIMOUNI
IEMN UMR CNRS 8520

Journées Nationales Nanosciences et
Nanotechnologies 2012

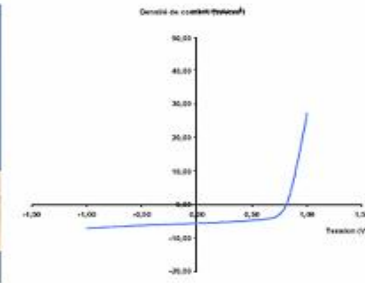
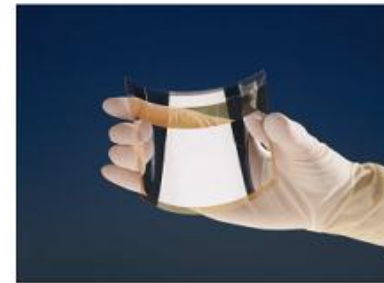


Contexte: L'électronique Organique !

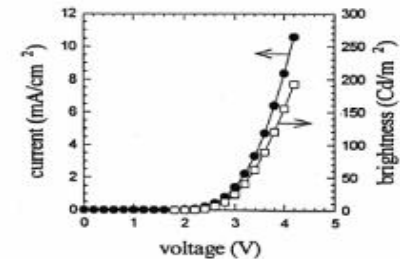
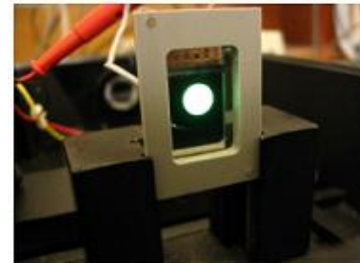
Transistors Organiques
OFETs



Cellules Photovoltaïques
Organiques OPVs



Diodes Electroluminescentes
Organiques OLEDs



Coût, Diversité des SCO, Modulation des Propriétés élec,

Flexibilité, Consommation,....

Produits commerciaux...

50% des produits



Samsung Galaxy Note 5.3", 1280x800, super AMOLED technology



Sony Walkman X-series, 3-inch OLED touchscreen (432x340 WQVGA)



LG 55EM9600 55" full HD (~10000\$) - 2012

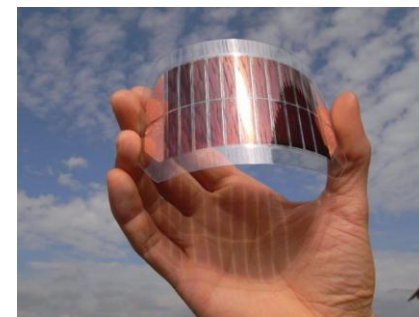


Sony XEL-1 11" OLED Digital TV (~ 4000€) - 2009

LG 15EL9500 15.1" OLED Digital TV 1366x768 (~2000€) - 2010

Les cellules solaires organiques

	2001	2006	2012
Cellules organiques	4%	5%	10%
Technologie Silicium Film mince	18%	19%	20%
Cellules en Silicium Cristallin	22%	23%	23%
Multi-jonctions	34%	40%	43%

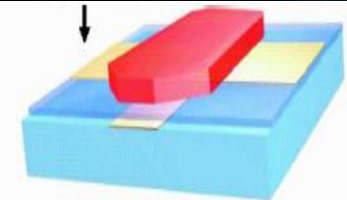
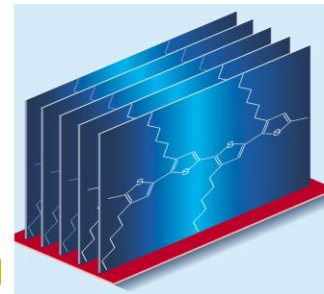
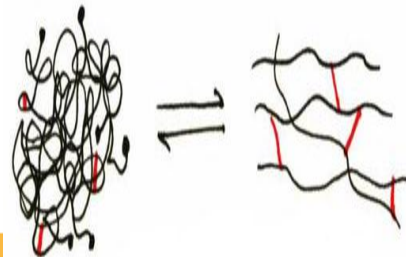
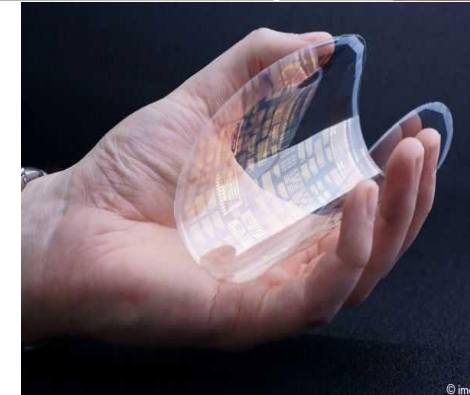
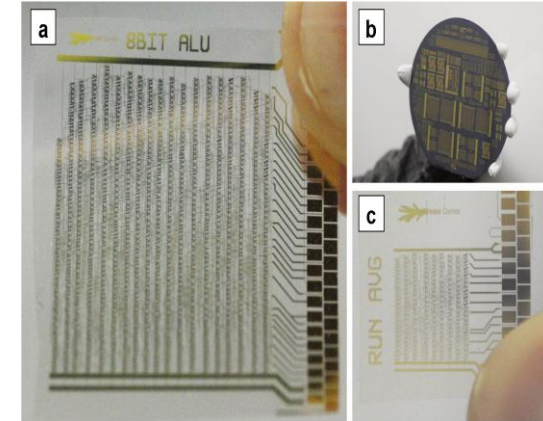
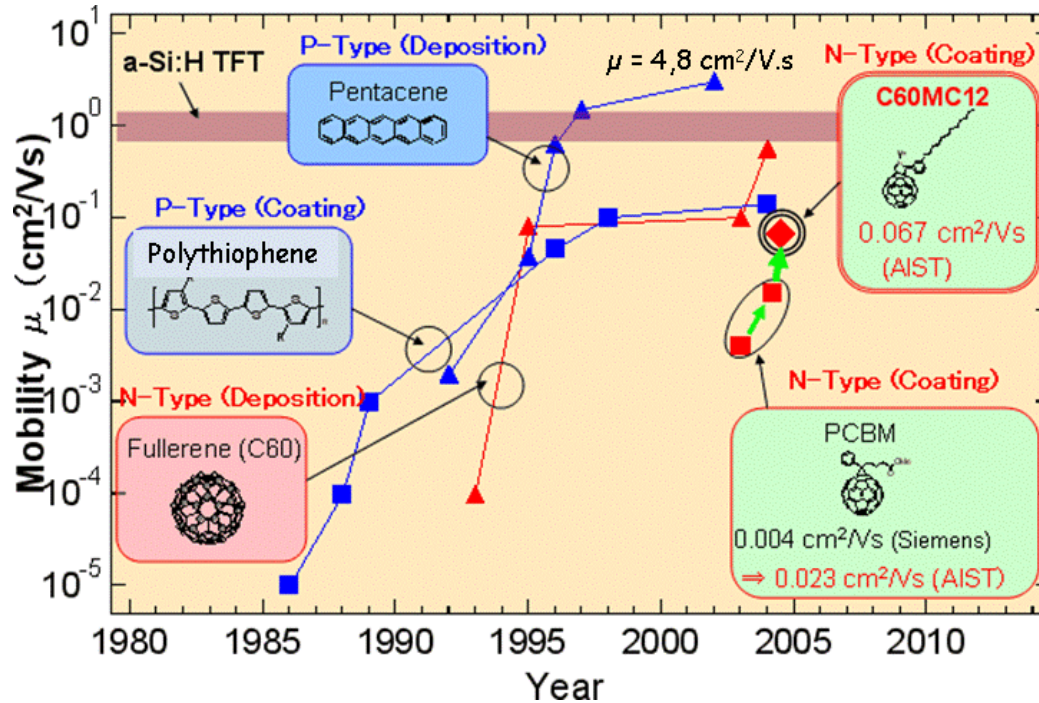


Source: NERL

Source: GDR Electronique organique 2012

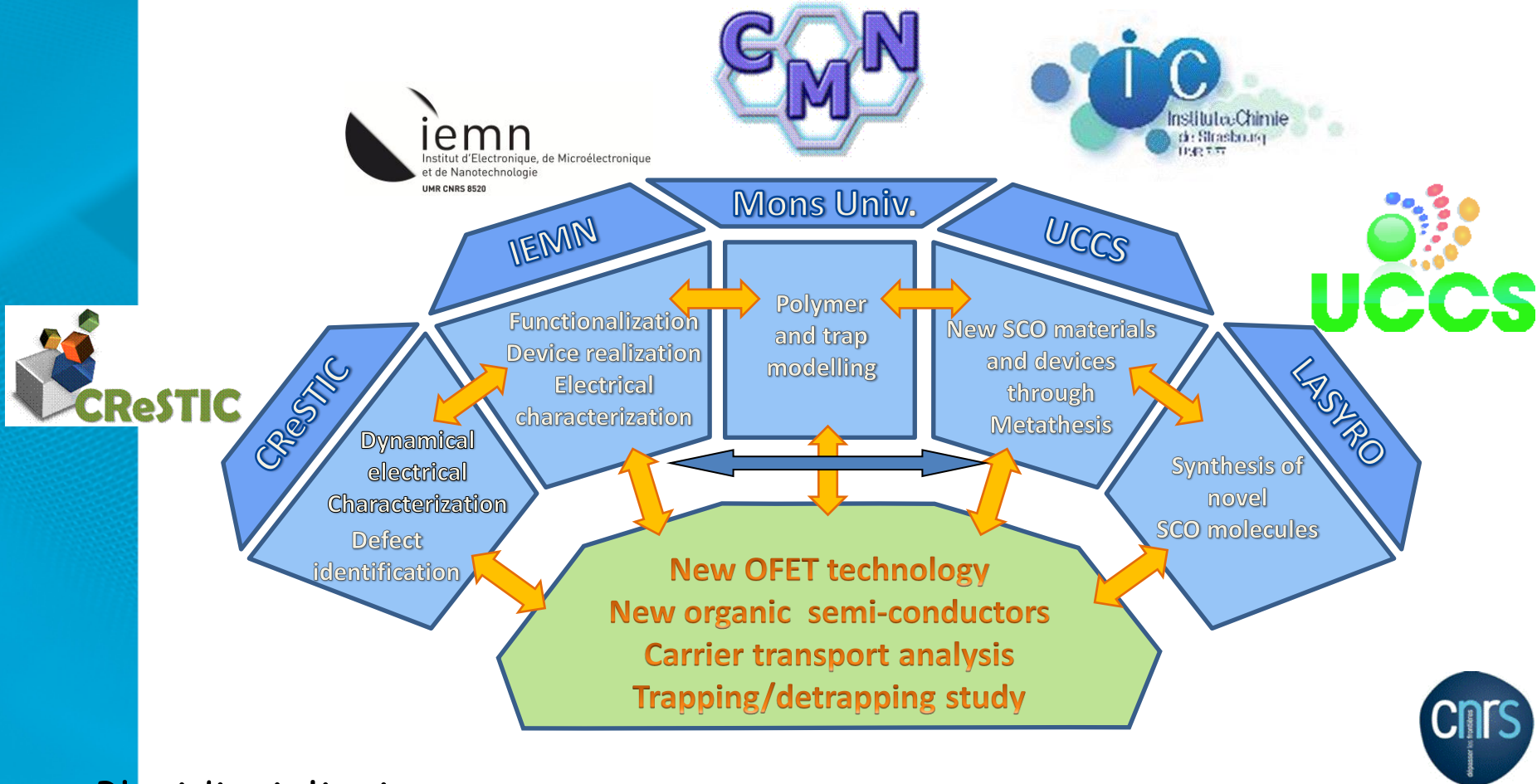
Electron Donor	Polymer	Polymer	Polymer	Polymer	Small molecules	Small molecules Co-evap
Electron acceptor	Fullerenes	Small molecules	Inorganic SC NPs	Polymer	Fullerenes	Small molecules
Number of publications (approx.)	6 850	150	1197	100	84	10 ?
Best Efficiency (press release)	9.3 % (10.6 %)	1 to 1.7 %	1.7 %	1.8 % (5.2 %)	7 %	6.1 %
Selected publications	Cao, Nat. Phot. (2012) So, Nat. Phot. (2011)	Wudl Angewandte (2010) Mullen JACS (2006) Gal J.Mater.Chem (2006)	Alivisatos, Science (2002)	Friend Nature (1995) Friend APL (2007) Polyera press release (2012)	Bazan, Nature Materials (2011) Nguyen, Adv.Mater. (2012) Bauerle, Angewandte (2012)	Yang Yang, Adv.Mater (2012)
Interest trend (2012)	↗	→	→	↗	↗	-

Les Transistors à Effet de champ



Mobilité, Tension seuil, Fiabilité.....

Le Projet CADISCOM

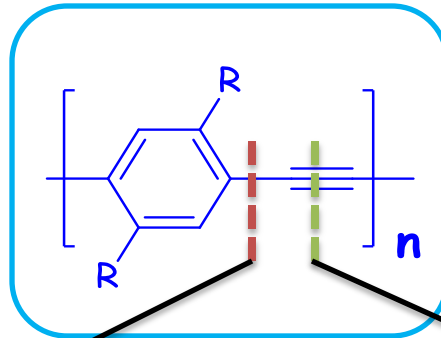


Pluridisciplinaire:

Synthèse chimique, Modélisation, Technologie, Caractérisation

Pourquoi la métathèse?

Couplage Pd-Cu
(Sonogashira)

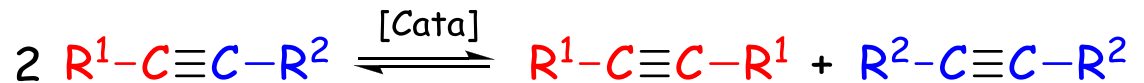


Métathèse des alcynes

Csp² - Csp



Csp - Csp



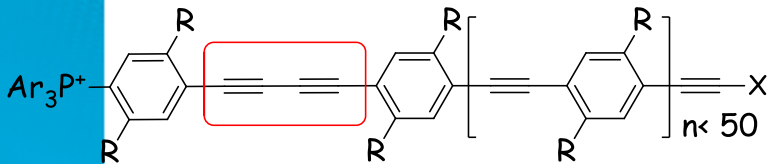
● Bouts de chaîne aléatoires

● Défauts d'enchaînement dans la structure des polymères

● Bouts de chaînes parfaitement définis

● Pas de défauts de structure

● Polymérisation: DP_n > 50 > 150

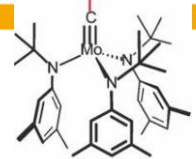
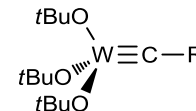


● Polymérisation limitée: DP_n < 50-80

Les catalyseurs

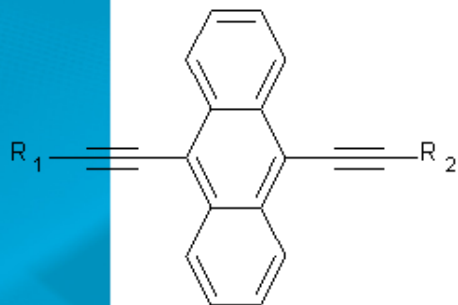
(Mortreux, Schrock, Fürstner)

Mo(CO)₆/PhOH



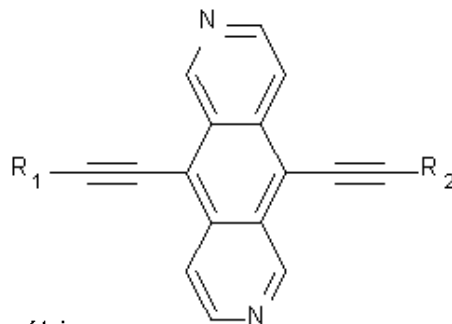
Les matériaux SCO synthétisés

Famille1:
dérivés d'antracène



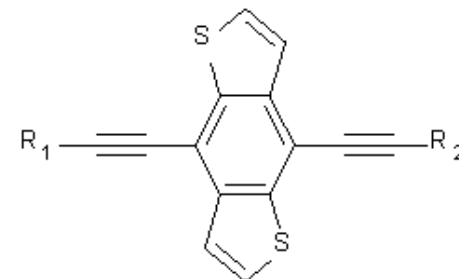
- R1 = R2 → symétriques
- R1 ≠ R2 → dissymétriques

Famille2:
dérivés diazaanthracène



R1 ,R2 = Me, TIPS, TMS

Famille3:
dérivés benzodithiophène



1- Aryl : Anthracène

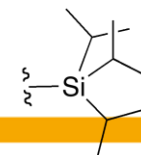
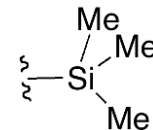
- Efficacité proche du pentacène
- Grande stabilité

2- Alkyne

- Propyne : sites réactifs pour la métathèse

3- Groupes terminaux Silyl:

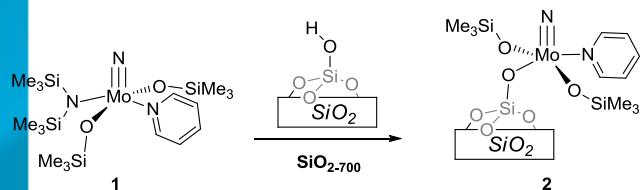
- TMS : rare exemple métathèse et end-capping group
- TIPS : end-capping group



+ dimères et trimères

Chimie organométallique de surface: un outil efficace pour la génération d'espèces actives en catalyse

Nouveau système catalytique

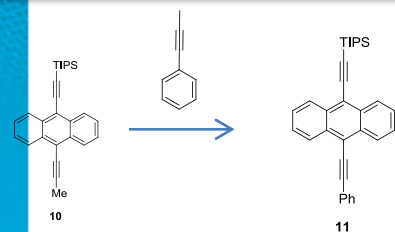


Inactif

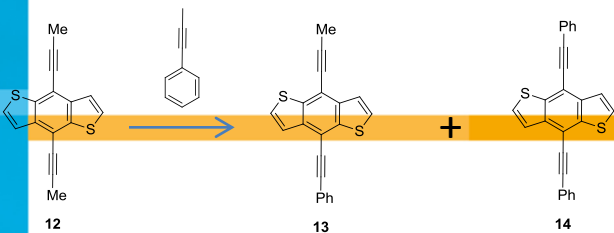
Actif

Synthèse simple,
peu coûteuse

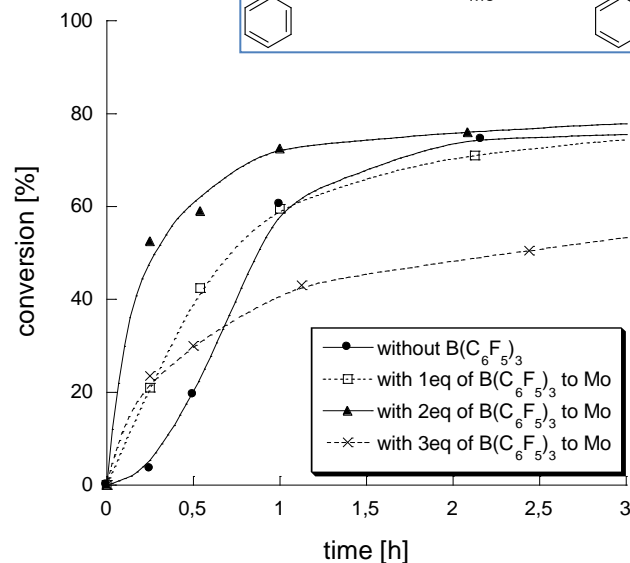
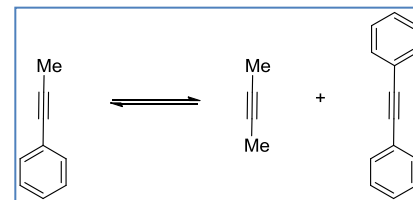
Nouveaux substrats de catalyse



Rendement: 31%



Rendement: 72%

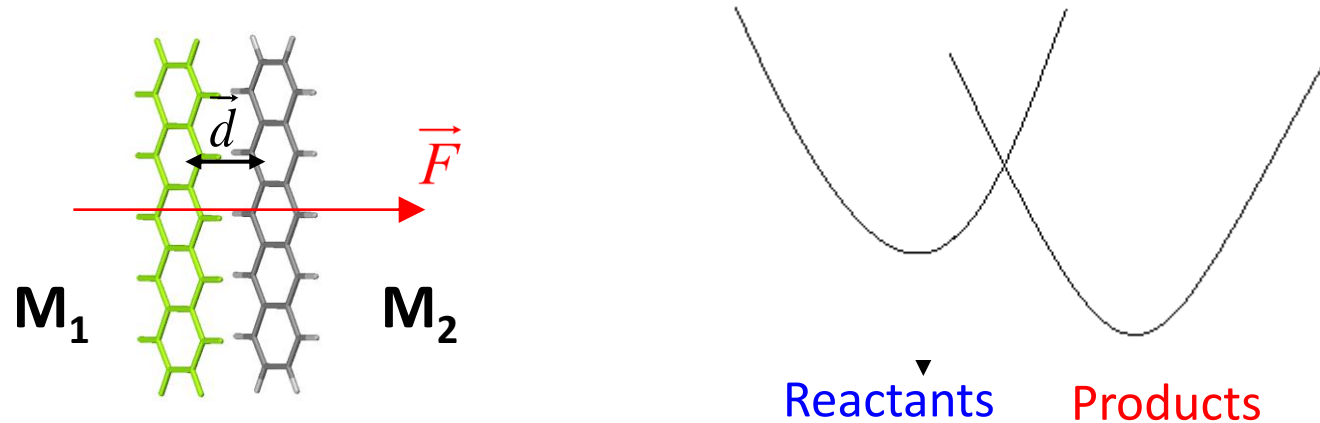


Activité améliorée
en présence de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

N. Merle et coll, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 9263-9275
N. Bejenaru et coll, ICOE 2011, Paris 2010

Transport de charge : Modélisation

Saut entre une molécule chargée et une neutre



$$k_{hop} = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi \lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$

J: Intégrale de transfert \Rightarrow **packing**
 λ : Eg de réorganisation \Rightarrow **molécule**
 ΔG^0 : différence en eg \Rightarrow désordre,
champ électrique

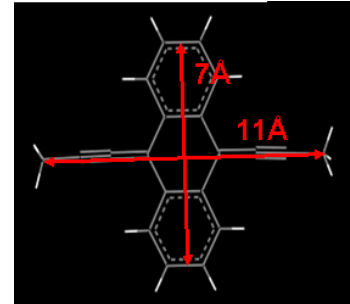
Simulations Monte Carlo

Déplacement des charges à partir du calcul de la vitesse de « hopping »

\Rightarrow Accès à la mobilité des charges μ

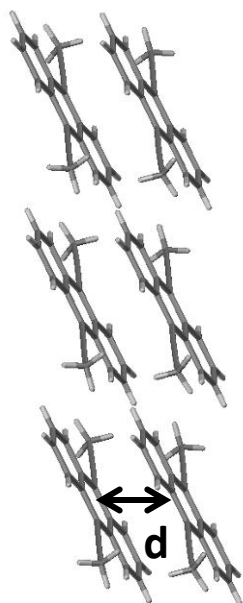
$$\mu = \frac{d}{t \cdot F}$$

Molécule étudiée

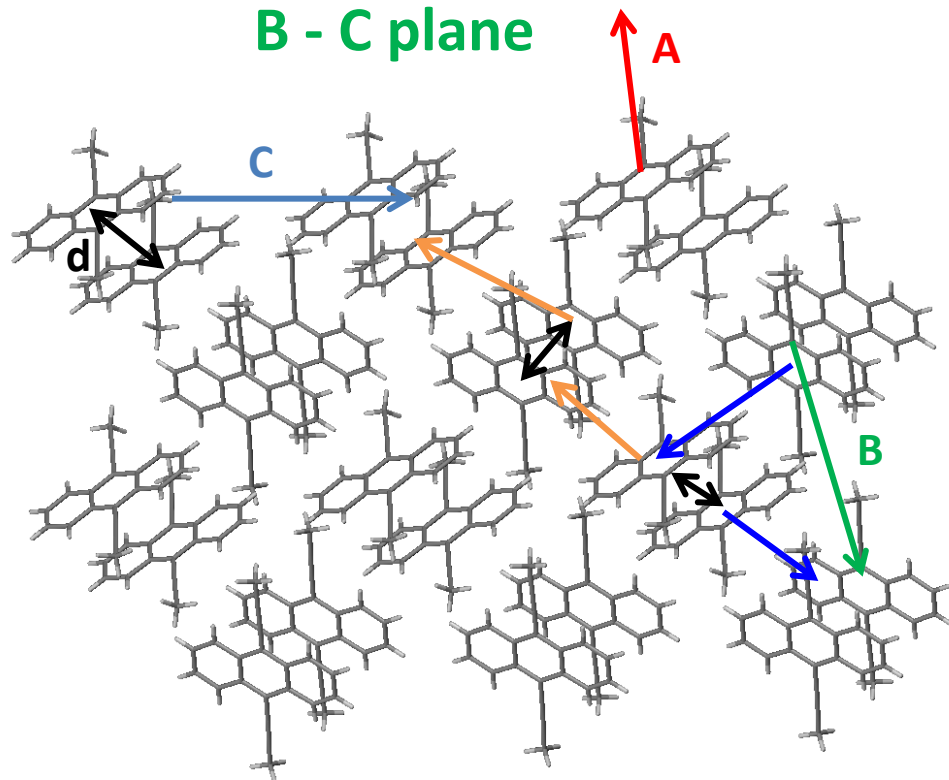


A direction

J_{HOMO}
- 32 meV
- 68 meV



B - C plane

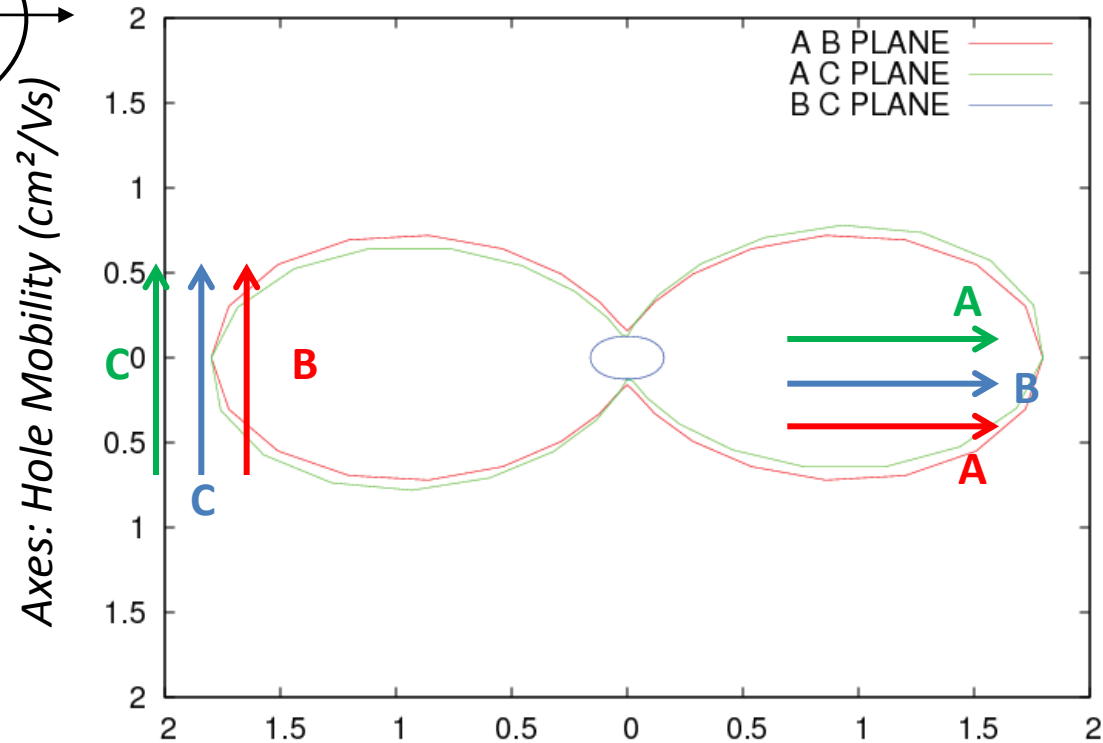
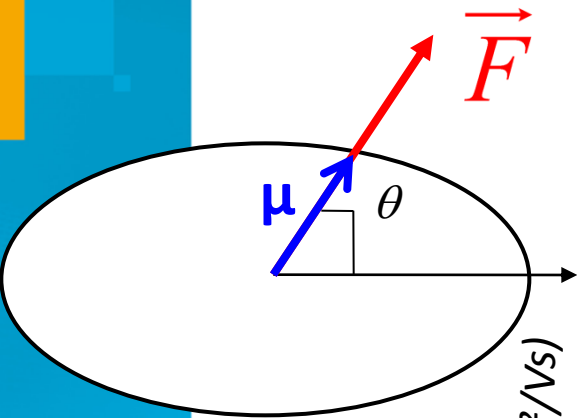


J_{HOMO}

Les chemins le long de B et C ⇐

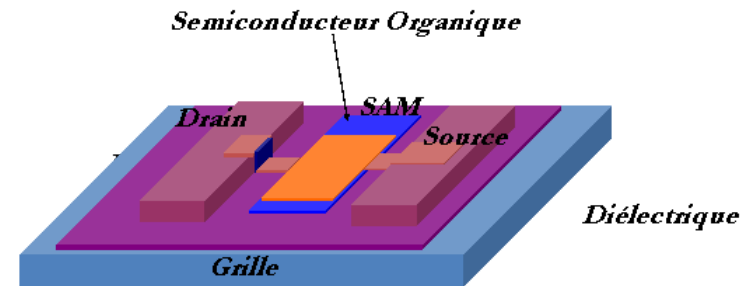
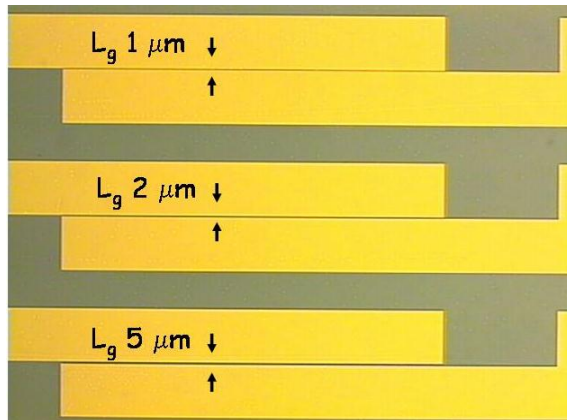
Around 0.1 meV
Around 0.1 meV

Anisotropie de la mobilité

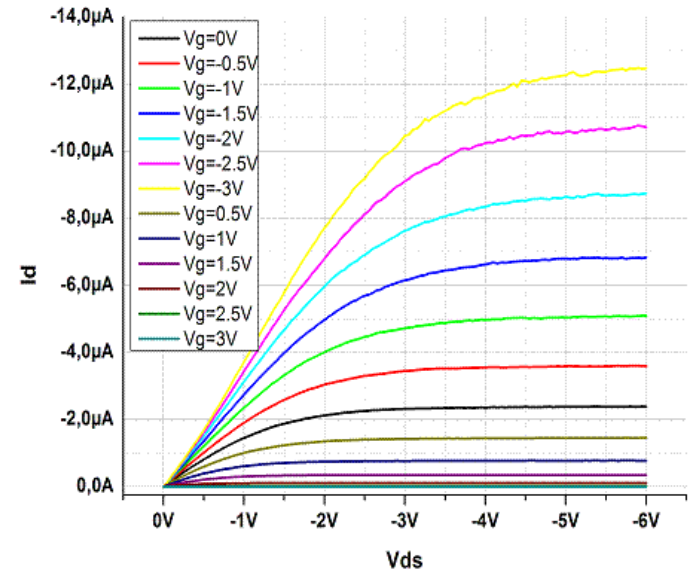
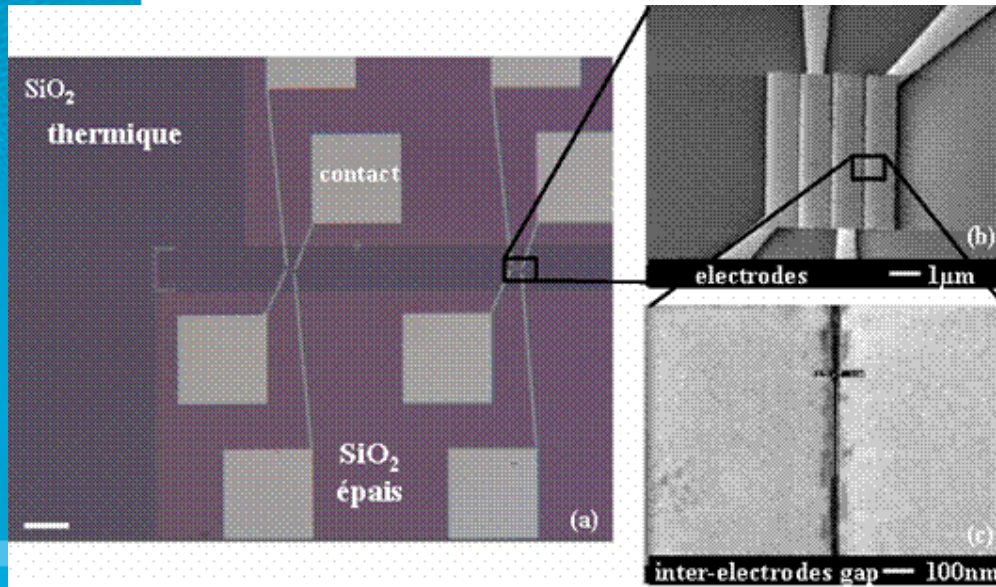


- Mobilité plus élevée le long de l'axe **A**
- Mobilité plus faible dans le plan **B-C**

Les composants OFETS..



$L_g=1$ à $50\mu\text{m}$, $W/L=1000$ et 10000



Caractéristiques statiques du transistor à effet de champs
Mobilité sur oxyde $0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ($L_g=1\mu\text{m}$)

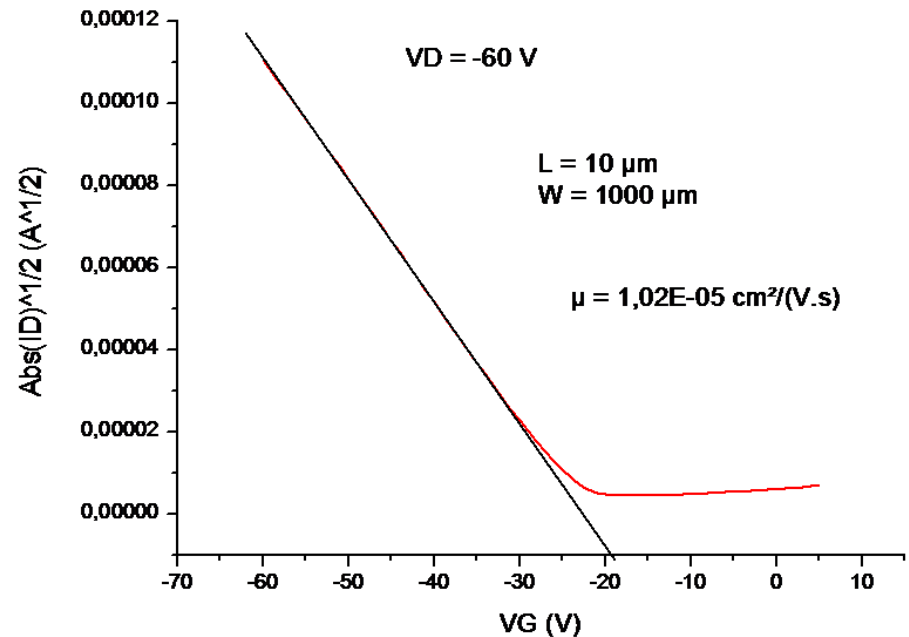
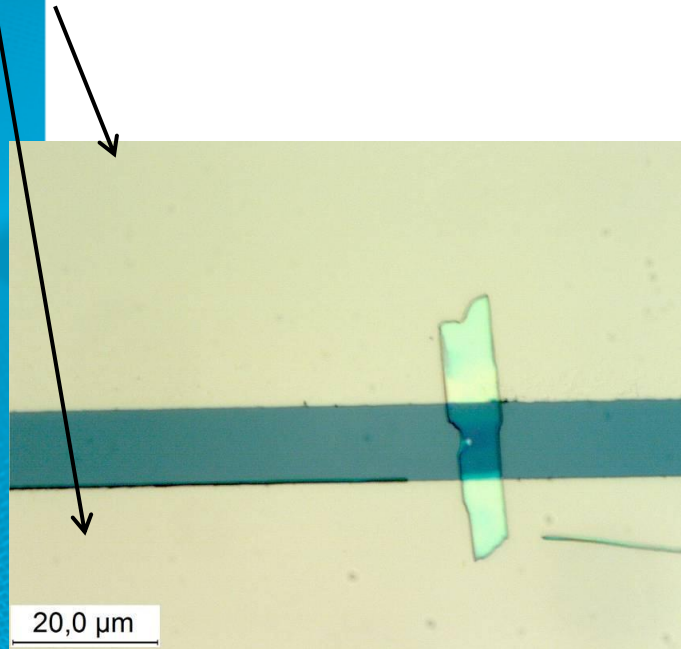
$L_g=50\text{nm}$ à $1\mu\text{m}$, $W/L=100$ et 200

N. Bejenaru et coll, MRS- San Francisco USA, 9-13 avril 2012

S. Abaci et coll; Thin Solid Films 519-11 (2011) 3596-3602

Mise en forme du monocristal

Electrodes

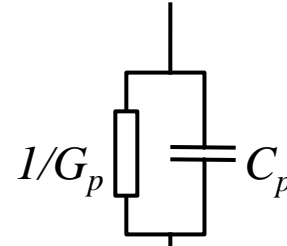
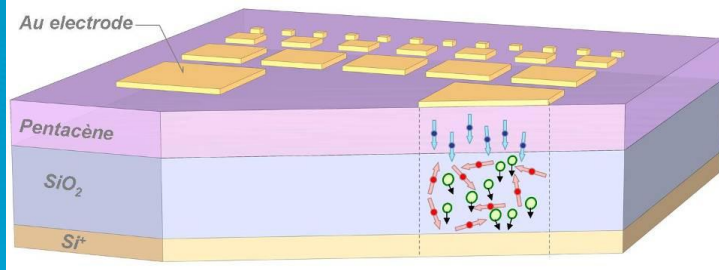


Solution utilisée : solution de 5 mg/mL de concentration à base de chloroforme et d'acide acétique (2/3:1/3 (v:v))

Avantages par rapport à une solution à base de chloroforme :

- vitesse d'évaporation moins élevée => durée d'organisation moléculaire plus élevée
- viscosité plus élevée => film plus épais => densité de cristaux élevée

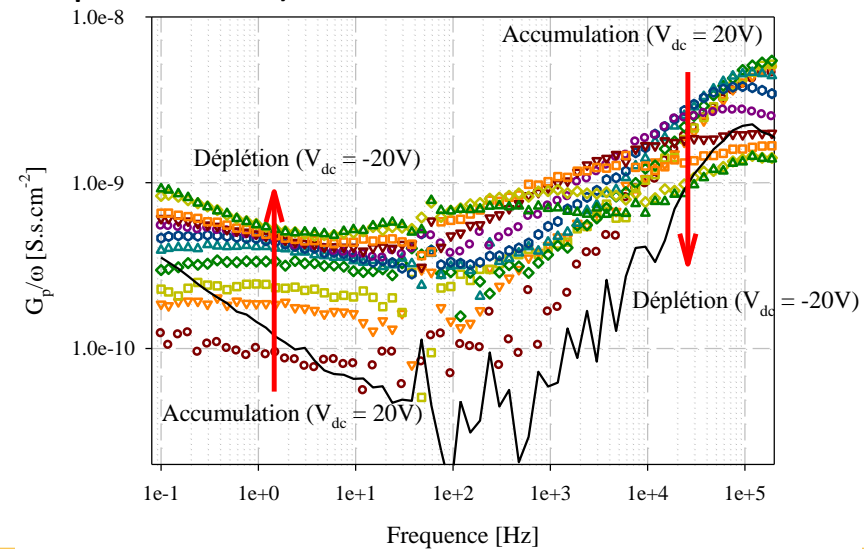
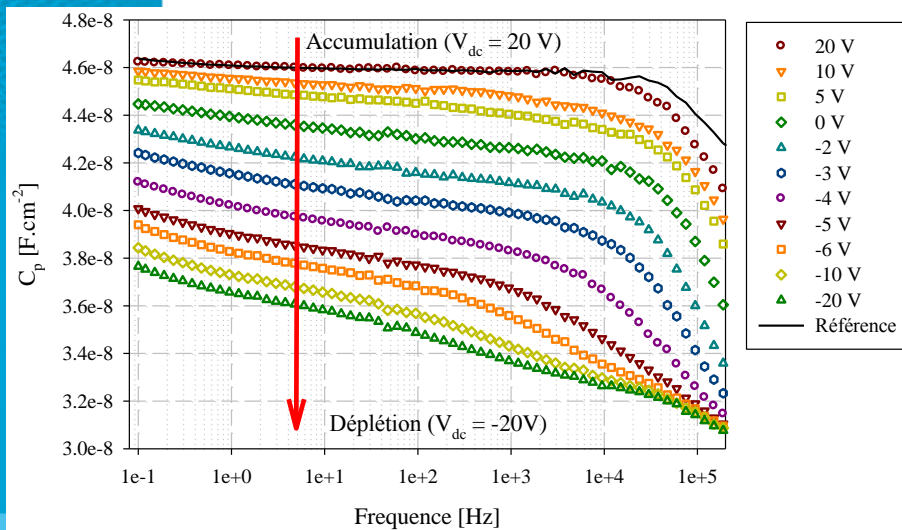
Spectroscopie d'admittance... MOS organique



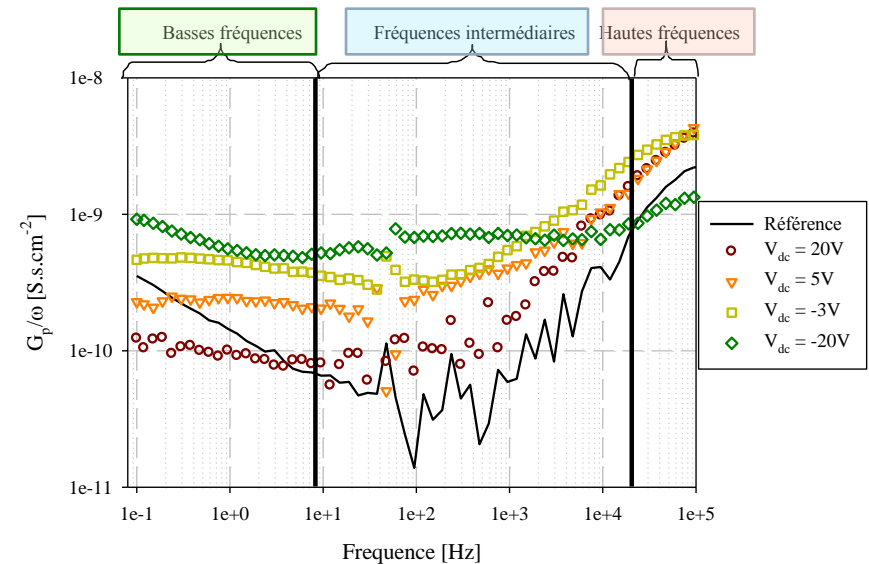
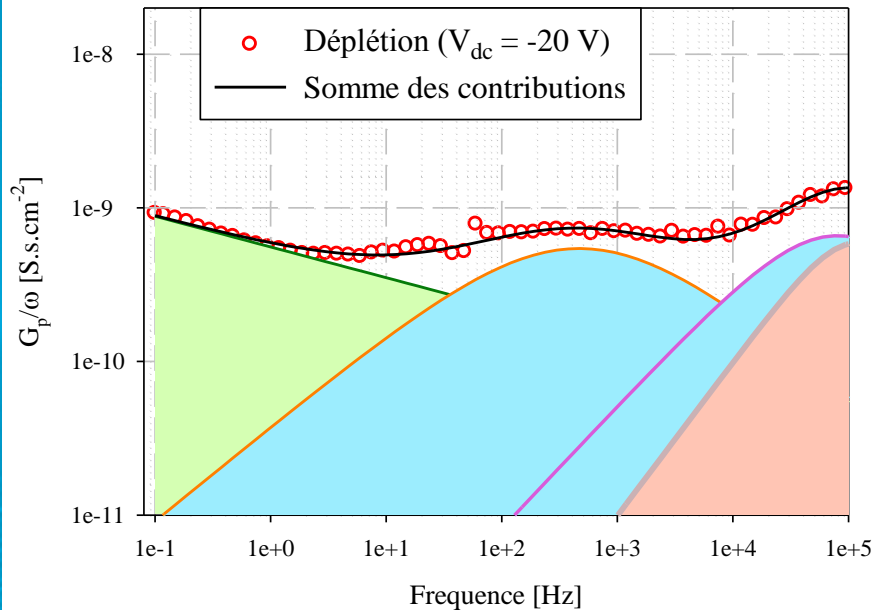
Admittance complexe
 $Y = G_p + j \cdot C_p \cdot \omega$

SCO : diélectrique polarisable → **Relaxation diélectrique mieux adaptée au cas organique**

Exemple de données obtenues (70 nm SiO₂ et 40 nm pentacène) :



Résultats des mesures dynamiques



- Basses fréquences : Diffusion de charges lentes.
- Hautes fréquences : Contribution de l'oxyde (Debye)
- Fréquences intermédiaires : Contribution du semi-conducteur organique de type ColeCole et /ou Debye suivant l'interaction qu'il entretient avec son environnement (milieu, champ électrique, impuretés...).

$$\frac{Y(\omega)}{\omega} = \underbrace{A_{ion}(-j\omega)^{-\gamma/2}}_{\text{Basses fréquences}} + \underbrace{\frac{A_{organique_CC}}{1 + (-j\omega\tau_{organique})^\alpha}}_{\text{Fréquences intermédiaires}} + \underbrace{\frac{A_{organique_Debye}}{1 + (-j\omega\tau_{organique_Debye})}}_{\text{Fréquences intermédiaires}} + \frac{(C_{ox} + F_{SiO_2})C_{\infty_pentacene}}{C_{ox} + F_{SiO_2} + C_{\infty_pentacene}}$$

Bilan et Perspectives ...

- + Synthèse de nouveaux semiconducteurs organiques (monomères et oligomères)
- + Réalisation de catalyseurs pour la métathèse
- + Mise en évidence de l'effet de champs avec les dérivés d'antracène
- + Etude des pièges aux interfaces diélectrique/SCO et Identification des contributions intrinsèques : dipôles permanents liés à la présence de molécules d'eau, extraction de l'électrostatique de la jonction MOS organique .
- Difficulté des synthèses chimiques; quantités de produits limitées.
- Difficultés de la mise en place des caractérisations dynamiques / manipulation des cristaux.

Production scientifique: 5 revues 12 conférences internationales et 5 conférences nationales

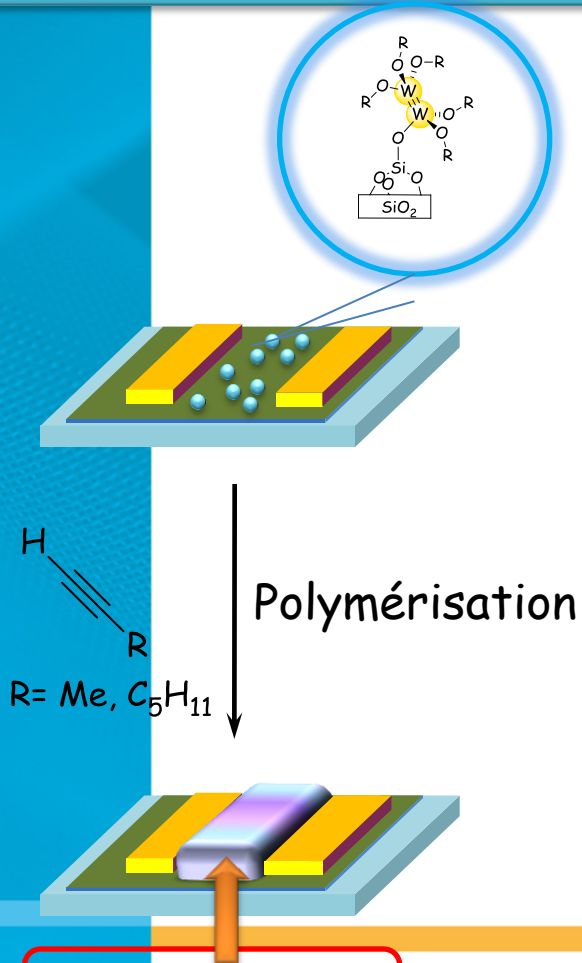
2 thèses PhD:1 financée et 1 co-financée; recrutement de 6 post-docs (entre 6 et 15 mois)

Mise en place de la plateforme de caractérisation dynamique des structures MOS organiques et la plateforme de réalisation technologique des dispositifs “*communauté du GDR EO*”

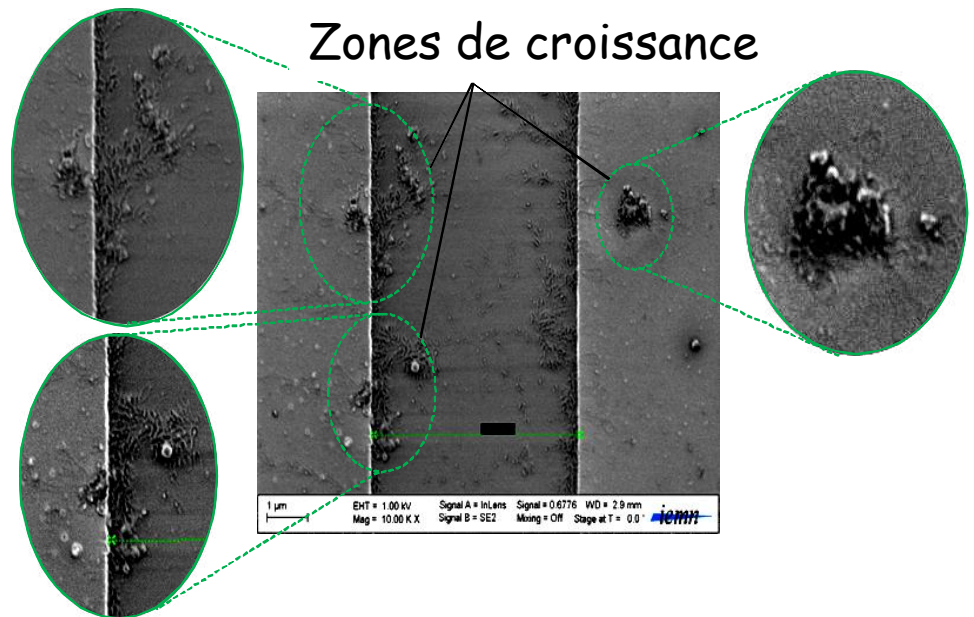
Poursuite du projet....

Nouvelle approche:
Synthèse et dépôt simultanés

Réaction avec hept-1-yne et propyne



● Croissance de SCO confirmée
(AFM et MEB)



Propriétés électroniques des couches formées ?



Merci de votre attention ...

Kamal LMIMOUNI

email: kamal.lmimouni@iemn.univ-lille1.fr